

O Estudo da Importância das Resinas em Tintas Automotivas Base Água

Matheus Santos de Oliveira

Fatec Campinas, matheus201317@hotmail.com

Nelson Maniasso

Fatec Campinas, nelson.maniasso@fatec.sp.gov.br

RESUMO

Proteger e embelezar são as missões principais de um revestimento. Para embelezar basta colorir, mas para proteger são necessários detalhes a mais. A proteção depende do que ficará depositado do revestimento depois do mesmo aplicado sobre um substrato, e a principal matéria prima que fica no filme de proteção de uma tinta é a Resina. Ao se falar em resina, é necessário que se fale do seu próprio conceito, e para se chegar a isso, é necessário se ter uma visão desde o que é a Resina em si, até chegar a suas inúmeras importâncias para qualquer revestimento. Estudando cada uma das relevâncias de uma resina em um revestimento será possível se chegar no objetivo central desse estudo: a importância de uma resina dentro de um revestimento aquoso automotivo. Como suporte ao objetivo do trabalho faz-se necessário ter uma atenção voltada para dois dos aspectos mais importantes nesse caso: um breve estudo sobre polímeros e a classificação das resinas; com a atenção nesses dois aspectos e em outros, como por exemplo, o mecanismo pelo qual cada resina reage durante e depois da polimerização, será possível identificar a resina mais adequada para ser utilizada mediante a finalidade de uso. Será possível analisar por exemplo o porquê de se ter mais de um tipo de resina dentro de um revestimento, e caso não tenha as resinas essenciais, o que poderá ser acarretado com a falta de apenas uma. Um estudo como esse pode proporcionar base para novos desenvolvimentos de revestimentos automotivos, além de fornecer em um único documento informações extremamente relevantes reunidas como contribuição científica para a classe acadêmica.

Palavras Chave: Resina; Revestimento; Tinta; Polímeros; Automotivo

Data do recebimento do artigo: 10/05/2022

Data do aceite de publicação: 15/05/2023

Data da publicação: 30/06/2023

The Study of the Importance of Resins in Water-Based Automotive Paints

ABSTRACT

Protecting and beautifying are the main missions of a coating. To beautify it is enough to color it, but to protect it, more details are needed. Protection depends on what will be deposited from the coating after it is applied on a substrate, and the main raw material that remains in the protective film of a paint is Resin. When talking about resin, it is necessary to talk about its own concept, and to reach that, it is necessary to have a vision from what resin itself is, until reaching its countless importance for any coating. Studying each of the relevance of a resin in a coating, it will be possible to reach the main objective of this study: the importance of a resin within an automotive aqueous coating. To support the objective of the work, it is necessary to pay attention to two of the most important aspects in this case: a brief study on polymers and the classification of resins; with attention to these two aspects and others, such as the mechanism by which each resin reacts during and after polymerization, it will be possible to identify the most suitable resin to be used according to the purpose of use. It will be possible to analyze, for example, why there is more than one type of resin inside a coating, and if you do not have the essential resins, which can be caused by the lack of only one. A study like this can provide the basis for new developments in automotive coatings, as well as providing in a single document extremely relevant information gathered as a scientific contribution to the academic class.

Key Words: Resin; Coat; Ink; Polymer; Automotive

1 INTRODUÇÃO

Atualmente em praticamente todas as superfícies dos materiais há aplicação de tinta, ou tecnicamente: revestimento. A tinta pode ser compreendida como uma composição, em sua grande maioria, líquida e viscosa (podendo ser em pó também), constituída basicamente de resinas, solventes, pigmentos e aditivos. Quando depositada sobre a superfície de um substrato, ela tem as funções básicas de proteger – com uma película de medida em micrômetros (μm) – e embelezar, já que ao se falar de camadas mais externas de proteção, as películas de revestimento podem ser tingidas (FAZENDA, 2009).

Assim como a tinta, as matérias primas que a compõem também têm as suas particularidades composicionais, cada componente da tinta desempenha um papel único e importante. A resina fornece propriedades como resistência mecânica e anticorrosiva, além de ser responsável por indicar a aplicação e o desempenho do revestimento

(KAMMER, 2017). Os solventes têm funções como solubilizar os outros componentes da tinta e facilitar a aplicação da mesma sobre o substrato, os pigmentos têm a função básica de fornecer a beleza (colorir) para a tinta, mas também podem desempenhar um papel protetivo de resistência mecânica, e os aditivos têm inúmeras funções conforme seu papel especificado, como por exemplo aditivo: de superfície, contra umidade, entre outros.

Devido a relevância em revestimento, as resinas em geral têm sido alvo de grandes estudos e desenvolvimentos tecnológicos pelas maiores fabricantes de tintas e de resinas. Para se estudar essa matéria prima é necessário percorrer um caminho desde as primeiras partículas formadoras. Uma resina (de alto peso molecular) é formada por polímeros, estes podem ter sido oligômeros (com 5 a 15 unidades monoméricas – constituindo um baixo peso molecular) ou dímeros (quando ocorre a união de dois monômeros) antes de terem sofrido reação de polimerização até chegar na condição de polímero e posteriormente caracterizar uma resina. Essa reação de polimerização ocorre quando dois ou mais monômeros se unem, e o que proporciona essa união são os diferentes grupos funcionais que existem nesses monômeros, além disso essa reação pode ser por adição ou condensação.

É possível concluir então, que um polímero é o resultado da repetição de reações de polimerização que ocorrem entre unidades monoméricas (monômeros). Logo é desses monômeros que nascem as propriedades das resinas e a funcionalidade delas é determinada pelo número de grupos funcionais existentes nesses monômeros. Em apenas um monômero, é possível se ter mais de um grupo funcional, facilitando a diversidade de reações que podem ocorrer entre os inúmeros monômeros existentes, proporcionando para uma tinta, a possibilidade de polimerização no contato de duas resinas que, submetidas a uma determinada temperatura, são suscetíveis a um processo de cura, essas tintas por exemplo são chamadas de termoconvertíveis. Entretanto para se ter as propriedades certas em uma tinta, esses grupos funcionais precisam ser controlados quantitativamente e qualitativamente (FAZENDA, 2009).

Graças a seu efeito na performance e durabilidade de um revestimento, como já dito, a resina desempenha um dos papéis mais importantes quando se trata da ação de proteção de um revestimento. A atuação da resina, através de um revestimento, está intrinsecamente associada a setores como a indústria alimentícia, bebidas, farmacêuticas,

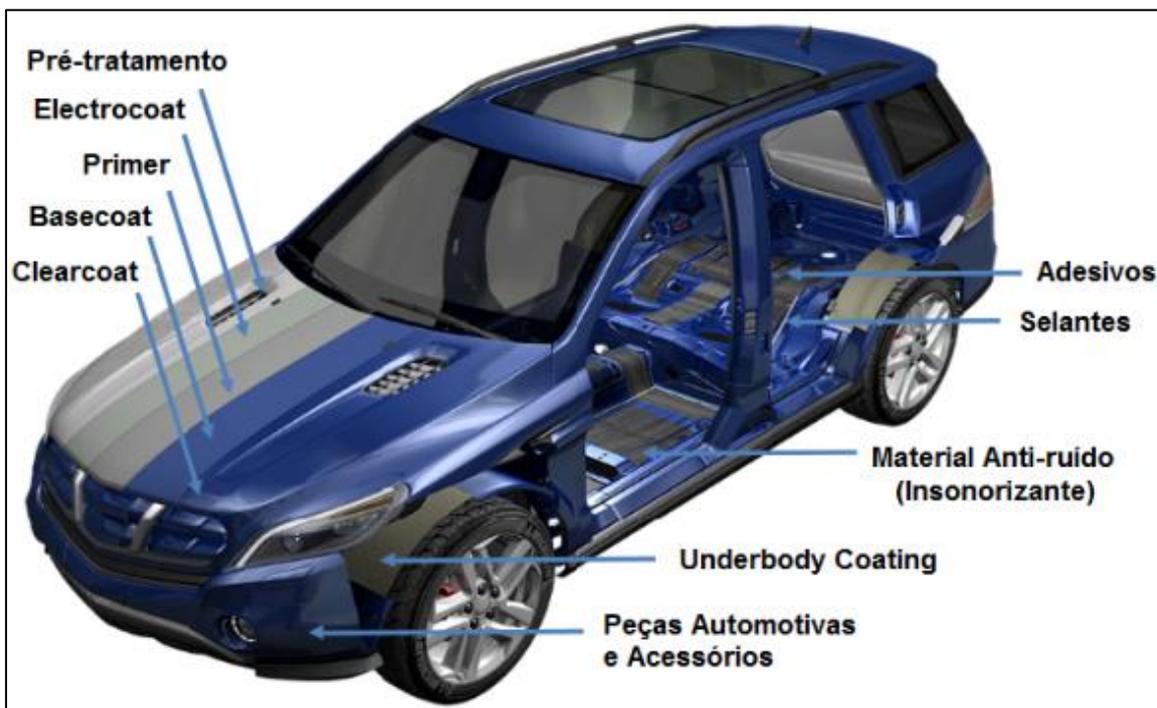
cozinhas industriais, frigoríficos, metalúrgica, química, estacionamentos, laboratórios, indústria automotiva, entre outros.

Sistemas como epóxi e poliuretano, por exemplo, são exemplos de revestimentos versáteis e muito utilizados para revestir pisos. Cada sistema (tipo) de resina proporciona proteções específicas devido ao seu mecanismo de ação durante a reticulação (processo em que a resina sofre cura e por consequência tem o endurecimento do filme de revestimento), que por sua vez tem origem no preparo da resina, ou seja, durante seu processo de polimerização (Portal Educação, 2021).

Devido a relevância da resina na tinta é extremamente importante que se tenha acesso fácil as informações para se entender o mecanismo de reação dela, e todos os assuntos pertinentes a respeito. A problemática que se identifica, inclusive para a realização desse presente projeto, é a falta de informações gerais unidas e de fácil acesso por meios eletrônicos e de confiança, com isso ele terá a finalidade de revisar os mais diferentes meios de comunicação como: livros e artigos científicos, inclusive os eletrônicos, e propor a unificação dessas informações técnicas, sobre a importância de uma resina dentro de uma tinta.

Entretanto as tintas são um universo de possibilidades de aplicação muito abrangente, por conta disso é necessário restringir o campo de estudo. A área da indústria que se focará a revisão, será dentro do setor automotivo. Esse setor ainda é muito abrangente em relação aos tipos de revestimentos em que compõe, por exemplo: um veículo (conforme a Figura 1) possui diversas classes de revestimento, desde os relacionados a vedação (adesivos e selantes), pré-tratamento da carroceria (eletrocoat), até o chamado “Top Coat” (Primer, Basecoat e Clear Coat) que abrange os revestimentos com a finalidade de proteger e embelezar o substrato. Entretanto o trabalho estudará a importância das resinas no revestimento denominado como “Basecoat”. Há no mercado de tintas atualmente os basecoats base água e base solvente e atualmente, devido as necessidades ambientais e de saúde dos trabalhadores em montadoras, o uso das tintas base água vem sendo cada vez mais preferencial, e será o foco do trabalho.

Figura 1: Ilustração dos revestimentos envolvendo a carroceria de um automóvel.



Fonte: Home Page da PPG Brasil

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Criadas na pré-história, as tintas eram constituídas de sangue, argila, terra, plantas, pedras e ossos moídos (ABRAFATI, 2021). Com o passar do tempo a utilidade da tinta foi deixando de ser apenas para registro histórico em cavernas, e foi passando a ter a finalidade também de decoração, como por exemplo decorar tumbas, edificações reais e ornamentação de objetos sagrados entre as diversas culturas e religiões do mundo; até se chegar em tinta para escrever e posteriormente na pintura de quadros, atividade essa que por séculos se demonstrou lucrativa e exclusiva às classes sociais privilegiadas. Diante de tantas mudanças ao longo do tempo, e diante das revoluções sociais e tecnológicas nos últimos séculos, é possível perceber uma busca incansável por melhorias e avanços tecnológicos em tudo que se faz, e não foi diferente com a tinta. Partindo da necessidade de se registrar marcos históricos, de se escrever, de retratar algo ou alguém em uma tela, de se decorar aquilo que se preze; chegou-se nos últimos dois séculos se precisando preservar aquilo que se fazia.

Passou a se buscar um meio de preservar uma construção, um móvel ou até mesmo um veículo automotor, e então se passou a falar no conceito de revestimento. Com essa concepção de revestimento, a tinta hoje tem espaço e abrangência em literalmente tudo que existe, desde um livro que se lê até um interruptor, desde o cartão que se usa até o celular, desde a geladeira até nada mais nada menos que um carro.

Com as revoluções sociais e econômicas do século XX, as diversas ciências tiveram alterações e desenvolvimento de tecnologias em um processo de aperfeiçoamento em todos os âmbitos industriais, com as tintas e vernizes não foi diferente, já que as fábricas para os produzir surgiram entre o final do século XVIII e início do século XIX. O século XX trouxe inovações no processo de fabricação e na obtenção de matérias primas específicas que aperfeiçoasse a tinta, elevando o potencial de produção e a qualidade do produto (FAZENDA, 2009).

Hoje é possível identificar a tinta em tudo que existe, e ainda classificá-la conforme sua finalidade: tinta automotiva, tinta de repintura automotiva, tinta industrial, tinta imobiliária, tinta de embalagens, tinta de proteção naval, tinta de proteção aeroespacial, entre outras. Abaixo é possível ver o quanto o mercado de tintas vem crescendo no Brasil, sendo que mesmo com a pandemia de Covid-19 o setor como um todo manteve o crescimento em 2020:

Tabela 1: Volume de Tintas (em bilhões de litros) – Brasil.

Fonte: ABRAFATI (2021).

Fonte: ABRAFATI (2021).

Fonte: ABRAFATI (2021).

Fonte: ABRAFATI (2021).

ANO	IMOBILIÁRIA	REPINTURA	IND. AUTOMOTIVA	IND. GERAL	TOTAL
2020	1.354	67	28	174	1.623
2019	1.289	67	39	174	1.569
2018	1.280	64	38	166	1.548
2017	1.279	62	36	158	1.535
2016	1.276	60	29	141	1.506
2015	1.059	60	33	166	1.318
2014	1.119	61	43	174	1.397
2013	1.141	58	51	176	1.426
2012	1.119	55	49	176	1.399
2011	1.119	52	51	176	1.398
2010	1.083	51	50	174	1.358
2009	982	47	46	157	1.232
2008	975	49	48	171	1.243
2007	800	45	42	158	1.045
2006	741	40	40	147	968
2005	722	40	39	141	942
2004	701	37	37	138	913
2003	662	34	31	133	860
2002	663	33	30	131	857
2001	654	32	30	127	843

Fonte: ABRAFATI (2021).

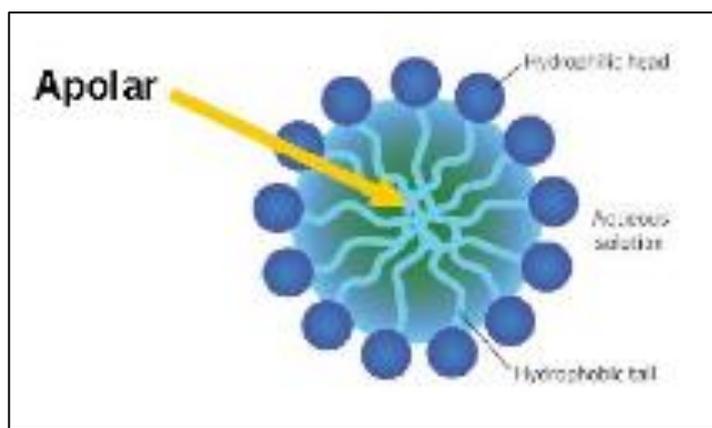
2.1 TINTA AUTOMOTIVA BASE ÁGUA

A tinta automotiva base água pode ser considerada um revestimento. Tal revestimento, como já mencionado é composto por resinas, aditivos, solventes (conjunto de matérias primas denominado de veículo) e pigmentos. A resina é definidora da tecnologia do revestimento, dessa forma as fabricantes de tinta normalmente têm algumas resinas próprias, de forma a se resguardar em relação a competição no mercado.

Ao se falar de tinta base água é importante ressaltar que se fala sobre emulsão, ou seja, uma mistura de líquidos imiscíveis; sendo assim, para se formular uma tinta base água é extremamente vital que se tenha conhecimento sobre o sistema de micelas em

dispersão coloidal. A micela pode ser compreendida como uma estrutura globular constituída de uma porção de moléculas apolares e polares ao mesmo tempo, sendo denominada então como anfipática. O termo coloidal se dá pelo fato de que em uma emulsão, se vê a olho nu uma fase apenas, entretanto a nível microscópico há separação de fases. A Figura 2 abaixo mostra a estrutura de uma micela, no âmbito de formulação de tinta base água, haverá substâncias que atuarão dentro e fora da micela (FAZENDA, 2009).

Figura 2: Estrutura micelar



Fonte: Slidetodoc – coloides ou dispersões coloidais (Thomas Graham).

2.2 BASE COAT AUTOMOTIVO BASE ÁGUA

O Base Coat Automotivo Base Água compõe o processo de aplicação na linha de montagem das montadoras. Como visto na Figura 1 anteriormente na seção da Introdução, é uma das camadas de revestimento que forma o chamado “Top Coat”, o último conjunto de camadas de revestimento responsável pela proteção da carroceria do carro.

A formulação de um Base Coat Base Água se baseia no tipo de resina, ou seja, mediante a resina escolhida, se define as outras matérias primas. O revestimento pode ter mais de um tipo de resina, quanto mais variadas forem os tipos mais propriedade ele terá. Sendo assim pode-se dizer que um revestimento automotivo base água ideal precisa ter resinas: acrílicas, poliuretânicas, poliésteres e melamínicas; serão essas as resinas estudadas nesse trabalho.

As resinas podem ser emulsionadas ou não, no caso de algumas não aquosas, por exemplo uma poliéster não emulsionada, precisa estar em solução e desprotonada para se

compatibilizar ao sistema aquoso, caso contrário o sistema de micelas pode flocular, ou seja, se desestabiliza todo o sistema aquoso separando-o em fases visíveis, perdendo assim as propriedades da tinta.

Para a escolha dos solventes, além da água deionizada, é preciso entender qual o solvente mais aceito para a tecnologia de resinas desenvolvida para o Base Coat, mas basicamente é preciso ter um balanço ideal entre álcoois (com alta ou baixa taxa de evaporação, conforme a necessidade de aplicação), coalescentes - solventes mais compatíveis com o sistema aquoso, como por exemplo o Butilglicol (solvente orgânico éter glicólico) – e alifáticos – solventes não compatíveis com o sistema aquoso, logo, atuarão dentro da micela, favorecendo uma viscosidade mais alta da tinta.

Os pigmentos, por serem sólidos, precisam estar em solução (normalmente chamada de pré-mistura/concentrado de pigmento), também base água (ou base solvente para Base Coat base solvente), contendo resinas, aditivos, água e/ou solventes; portanto para a escolha ideal do pigmento, é preciso entender a composição do concentrado pelo qual ele se incorporará ao veículo.

Em relação aos aditivos, se usa comumente surfactante (no caso do Base Coat base água) para evitar formação de bolhas de ar no sistema, as quais prejudicam a incorporação das matérias primas, além de outros conforme a complexidade do processo de fabricação e/ou aplicação.

Caso se escolha trabalhar com um Base Coat Base Solvente, todo o processo de formulação é alterado, começando pelo fato de que não haverá água deionizada, a escolha das matérias primas precisará seguir a tecnologia das resinas, que para este caso não serão emulsionadas.

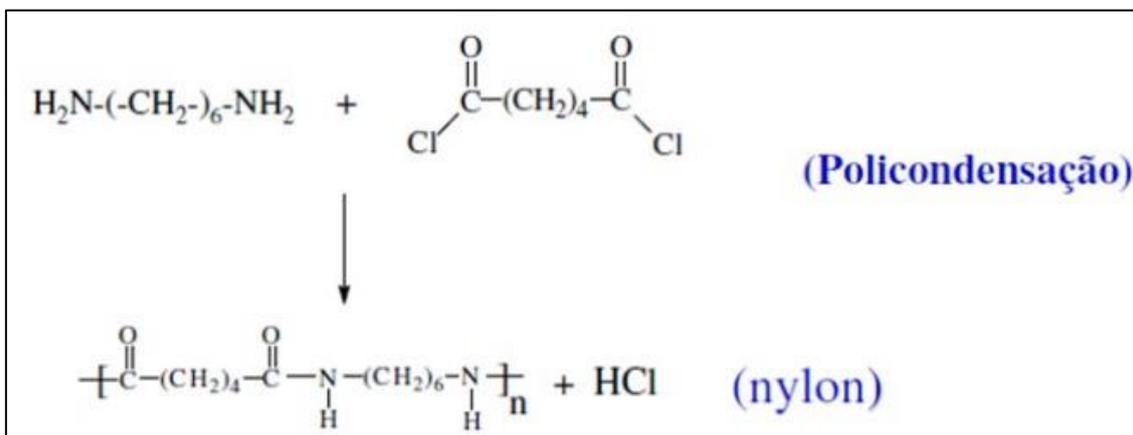
2.3 POLIMERIZAÇÃO

2.3.1 Polímeros e polimerização

Monômeros têm baixo peso molecular, porém juntos e através de ligações covalentes, eles podem gerar macromoléculas de alto peso molecular denominadas polímeros. O processo de ligação desses monômeros se chama reação de polimerização (FAZENDA, 2009). Na Figura 3 é possível visualizar um exemplo de reação de polimerização.

A polimerização definirá os aspectos funcionais do polímero, ou seja, determinará a arquitetura macromolecular. Esses aspectos dependem basicamente: da natureza química dos monômeros, do estado físico do sistema reagente do tipo de mecanismo de polimerização, do tipo de processo e da configuração do reator no qual ocorrerá a reação (MACHADO, LIMA, PINTO, 2007).

Figura 3: Reação de Polimerização por Condensação formando Nylon.



Fonte: Síntese e Modificação de Polímeros, UDESC Joinville – Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin

2.3.2 Definições

Para se aprofundar no estudo das resinas, é preciso definir algumas terminologias:

- **Monômero:** pequenas unidades químicas que ao se conectarem por ligações covalentes formam unidades repetitivas, constituindo assim uma cadeia polimérica;
- **Polimerização:** reação química que ocorre entre os monômeros para a formação do polímero;
- **Dímero:** união de dois monômeros, por exemplo a sacarose, que é o resultado da ligação de uma molécula de glucose e uma de frutose; o mesmo conceito se estende para o trímero, quando três monômeros, iguais ou não, se combinam;
- **Oligômero:** um polímero de baixo peso molecular, isso porque a quantidade de unidades repetitivas ainda é baixa, ou seja, de 5 a 15 unidades aproximadamente; em revestimentos os oligômeros são bem utilizados para agir como reticulante ao polímero base, podendo resultar em um sistema polimérico com estrutura

tridimensional, como por exemplo, o polipropilenoglicol (PPG) atuando como um plastificante, preenchendo as lacunas do filme do revestimento durante a reticulação dele;

- **Homopolímero:** quando uma polimerização se origina a partir de monômeros da mesma espécie, ou seja, há nesse polímero uma única unidade estrutural se repetindo ao longo da cadeia polimérica, como por exemplo o polietileno;
- **Terpolímero:** quando a polimerização é resultante de exatas três espécies monoméricas, como por exemplo o terpolímero de metacrilato de metila-acrilato de butila-ácido acrílico;
- **Copolímero:** quando a polimerização se origina a partir de monômeros de duas ou mais espécies diferentes, ou seja, pode haver duas ou mais unidades estruturais se repetindo ao longo da cadeia polimérica, como por exemplo o copolímero de estireno-acrilato de butila.

Abaixo na Figura 4 é possível visualizar alguns exemplos de Monômeros e os respectivos possíveis Polímeros:

Figura 4: Exemplos de Monômeros e respectivos Polímeros

Monômero	Polímero	Monômero	Polímero
Etileno (eteno) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Polietileno $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	Cloreto de vinila (cloroetano) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	PVC (policloreto de vinila) $\left(-\text{CH}_2-\text{CH}- \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{Cl}$
Propileno (propeno) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Polipropileno $\left(-\text{CH}_2-\text{CH}- \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	Tetrafluoretileno $\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}=\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	Teflon politetrafluoretileno (PTFE) $\left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n$
Estireno $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Poliestireno $\left(-\text{CH}_2-\text{CH}- \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5$	Acetato de vinila $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	PVA (poliacetato de vinila) $\left(-\text{CH}-\text{CH}- \right)_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O}$

Fonte: Mundo Educação, – Jennifer Rocha Vargas Fogaça

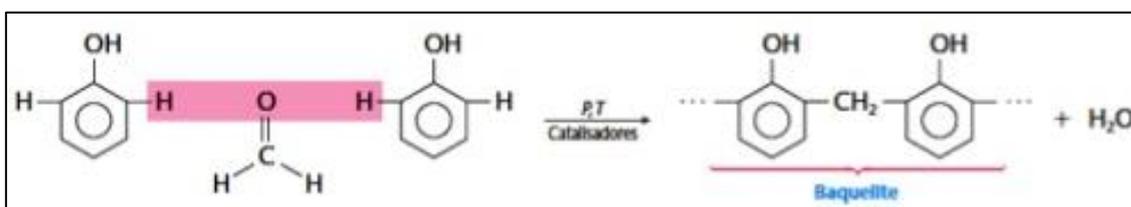
2.3.3 Polimerização por condensação

A polimerização por condensação ocorre em etapas e maiormente entre grupos funcionais diferentes (FAZENDA, 2009). Essa reação consiste na eliminação de moléculas que não farão parte da polimerização, como por exemplo: H₂O, HCl, NH₃ e HCN (MANUAL DA QUÍMICA, 2021). Algumas das principais características desse tipo de reação são:

- Formação lenta da cadeia polimérica;
- Alta concentração de cadeias em crescimento e baixa concentração de monômeros;
- Reação à altas temperaturas devido à alta energia de ativação envolvida;
- Pesos moleculares médios, em torno de 20.000;
- Controle da linearidade, ramificação e reticulação;
- A polimerização em si pode se dar a partir de uma única reação;
- Altos valores de polidispersibilidade.

Abaixo na Figura 5 é possível visualizar o mecanismo da reação, quando dois anéis fenólicos se unem através de uma molécula de metanal, originando o monômero baquelite, esse monômero ao reagir com outro monômero dá origem a um dímero, este reagindo com outro dímero se transforma em um tetrâmero, que por sua vez pode reagir com qualquer outra espécie (monômero, dímero ou trímero) e ao longo dessas reações ir se transformando no polímero.

Figura 5: Mecanismo de Reação de Polimerização por Condensação



Fonte: Reação de Polimerização, Química Orgânica – Professora Alda Ernestina.

3 ANÁLISE DE RESULTADOS

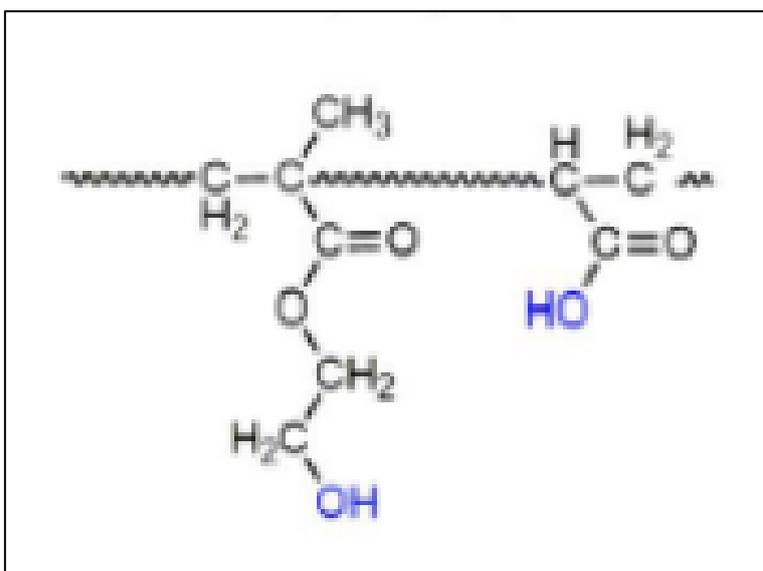
3.1 RESINA ACRÍLICA

3.1.1 Introdução

Fabricados pela primeira vez em 1927 na Alemanha pela Rhöm & Haas, os polímeros acrílicos e metacrílicos tiveram estudos debruçados sobre si através da tese de doutorado de Rhöm em 1901 (FAZENDA, 2009). Dessa forma através de estudos foi possível concluir que as resinas acrílicas são provenientes de reações de polimerização e copolimerização de monômeros acrílicos, ou seja, elas são formadas a partir de ligações covalentes entre monômeros derivados dos ácidos acrílicos e metacrílicos (SANTARELLI, 2018).

Abaixo na Figura 6 é possível visualizar um monômero acrílico:

Figura 6: Estrutura de um monômero acrílico.



Fonte: Santarelli, 2018 – Centro Universitário da FEI

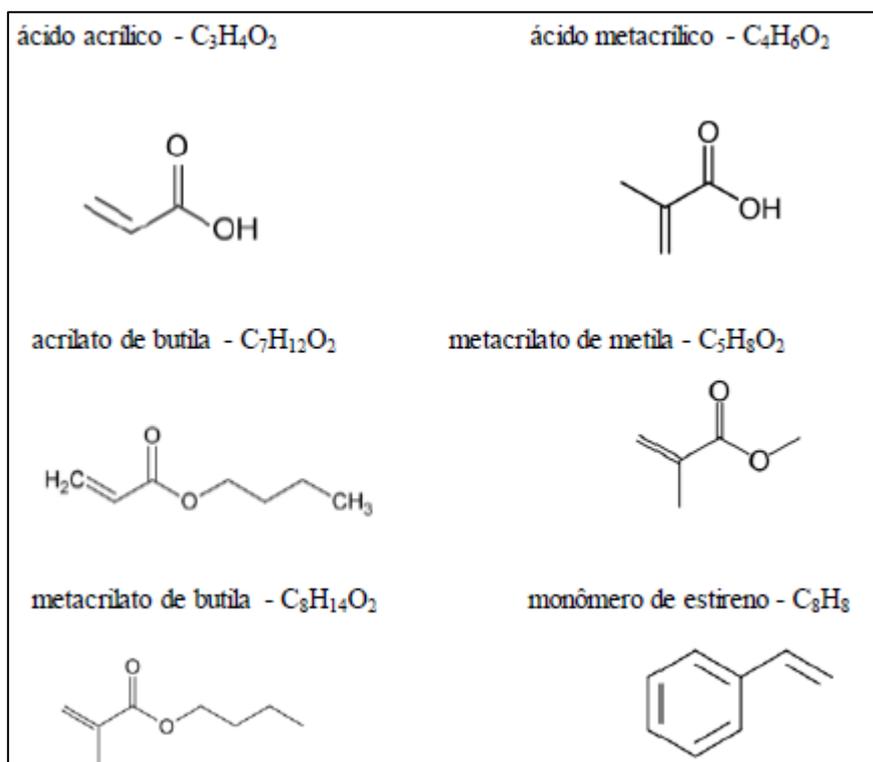
3.1.2 Preparação

Alguns dos processos de preparação da resina acrílica, resultam da obtenção de ácidos acrílico e metacrílico, e há também aqueles processos os quais resultam na obtenção de ésteres diretamente (FAZENDA, 2009). O uso por exemplo do estireno na preparação, proporciona à resina maior resistência às intempéries e à hidrólise, além de fornecer mais brilho e retenção do pigmento do revestimento, sendo assim mais cobiçada para aplicações externas (SANTARELLI, 2018).

Essa alta resistência às intempéries se dá também pela alta quantidade de ligações carbono-carbono durante o processo de polimerização da resina, além das estruturas das

moléculas proporcionarem ao sistema essa condição (CHIROMITO, 2016). Abaixo na Figura 7 é possível observar as estruturas de alguns monômeros que constituem as resinas acrílicas.

Figura 7: Estruturas de diferentes monômeros acrílicos.

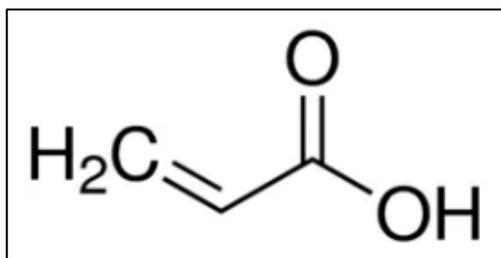


Fonte: Santarelli, 2018 – Centro Universitário da FEI

3.1.3 Reações

O ácido acrílico (Figura 8) é também chamado de acrilato, o qual se dá: pela reação entre óxido de etileno e ácido cianídrico (reação exotérmica, ocorrendo sob catalisadores básicos a temperaturas que variam entre 55°C e 60°C), esterificação direta (produzindo acrilatos de metila e de etila, além da acrilonitrila), carbonilação do acetileno (constituindo-se de duas formas distintas: usando níquel-tetracarbonila e direta do acetileno catalisada por Ni^{2+}) e oxidação do propileno, via acroleína (FAZENDA, 2009).

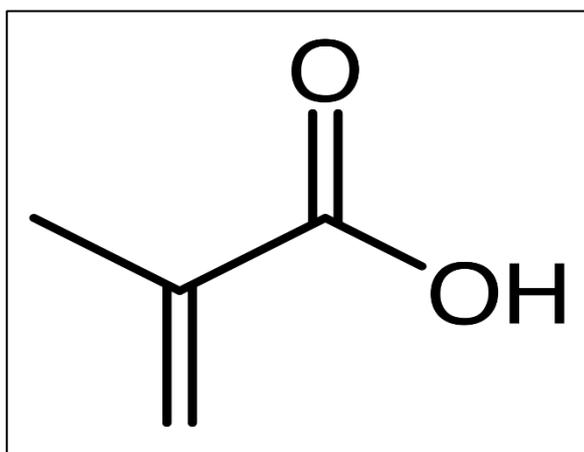
Figura 8: Estrutura do ácido acrílico (acrilato).



Fonte: Autor, 2021

O ácido metacrílico (Figura 8) é também chamado de metacrilato, o qual se dá: pela reação entre acetona e ácido cianídrico (reação tratada com ácido sulfúrico concentrado formando o sulfato de metacrilato sendo convertido em ácido metacrílico através do tratamento com água a 90°C) e oxidação do isobutileno (mistura de ácido nítrico e dióxido de nitrogênio, resultando em ácido 2-hidroxi-isobutírico e convertido em ácido metacrílico por desidratação) (FAZENDA, 2009).

Figura 9: Estrutura do ácido metacrílico (metacrilato)



Fonte: Autor, 2021

Outras reações que originam os acrilatos e metacrilatos são: esterificação dos ácidos acrílicos e metacrílicos através de ácidos fortes como por exemplo ácidos sulfúricos e p-tolueno sulfônico, e a transesterificação a qual proporciona uma vasta gama de metacrilatos e acrilatos a partir do acrilato de etila (FAZENDA, 2009).

3.1.4 Exemplos

As resinas acrílicas termoplásticas são um exemplo de utilização em revestimentos de repintura automotiva e equipamentos eletrônicos, devido a sua capacidade de secagem sem que haja mudança na natureza química da mesma, isso porque é baseada no homopolímero polimetacrilato de metila, formando um polímero de alta dureza e excelente resistência à intempérie (FAZENDA, 2009).

As resinas acrílicas termoconvertíveis são outro exemplo, este que é bastante utilizado em revestimento automotivo base água, isso porque oferece: maiores sólidos de aplicação, solventes mais baratos, excelente aspecto ao revestimento curado e alta resistência química e a solventes (FAZENDA, 2009).

3.2 RESINA POLIURETÂNICA

3.2.1 Introdução

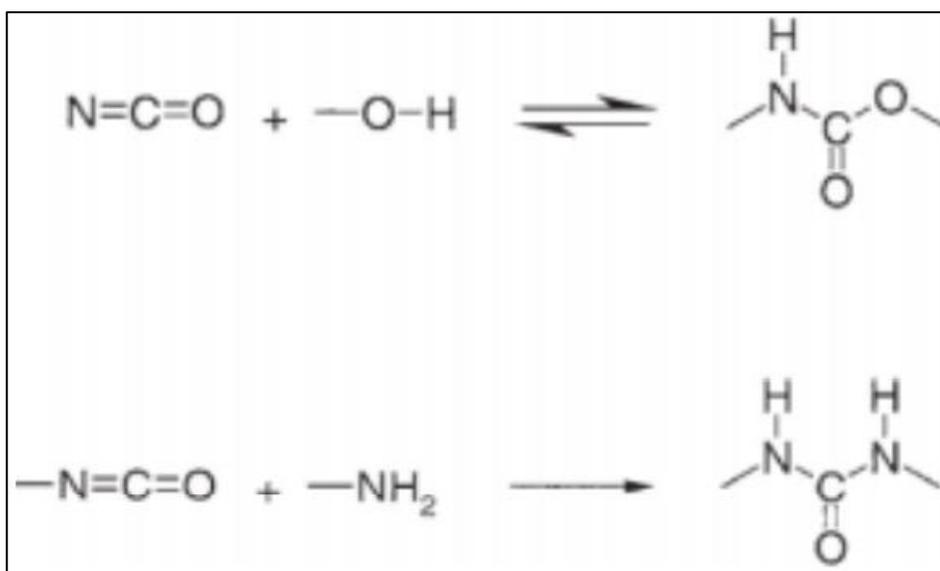
A família de polímeros denominados poliuretânicos é ampla utilização na indústria de revestimentos, em sua composição está o isocianato ($-N=C=O$), um grupo extremamente reativo com átomos com par de elétrons disponível ligado a um outro átomo de hidrogênio ativo, como por exemplo o nitrogênio (N-H) e o oxigênio (O-H); a reação entre o grupo isocianato e o hidroxílico origina o que se chama de reação uretânica, importante na obtenção da resina e para a cura adequada do revestimento. A reação uretânica só ocorre quando há a presença de hidrogênio altamente reativo, como por exemplo o hidrogênio presente nos seguintes grupos: -OH, -NH₂, -COOH, entre outros (FAZENDA, 2009).

3.2.2 Preparação

Como visto anteriormente, as resinas poliuretânicas são formadas pela reação entre o grupo isocianato e hidroxilas, e durante essa reação pode ser formada ureia oriunda da reação com diamina conforme a Figura 10. Como reação secundária é formado o diisocianato que ao reagir com água pode elevar os grupamentos ureia, entretanto esses grupamentos precisam ser evitados pois quanto maior a incidência deles menor será o peso molecular do poliuretano, diminuindo a performance do polímero, a não ser que se deseje um polímero com alto teor de poliureia. A preparação total do poliuretano envolve reações em etapas, podendo ser definida basicamente como uma reação aleatória de duas

moléculas, envolvendo a combinação de um monômero, oligômero ou até mesmo uma molécula de cadeia longa; a polimerização se dá no final dessa reação com a presença de dois grupos funcionais diferentes em cada extremidade do monômero, ou dos monômeros, os quais pode ser: -OH, -COOH, -COCl, e -NH₂. Conforme visto anteriormente, a polimerização ocorre entre monômeros originando dímeros, trímeros, oligômeros e então se começam a formar as cadeias longas de polímero, no caso do poliuretano ocorre da mesma forma, mas pela adição de cadeias e formação de monouretanos, diuretanos e assim por diante (FERREIRA, 2017).

Figura 10: Reação originando o uretano e posteriormente a formação de ureia

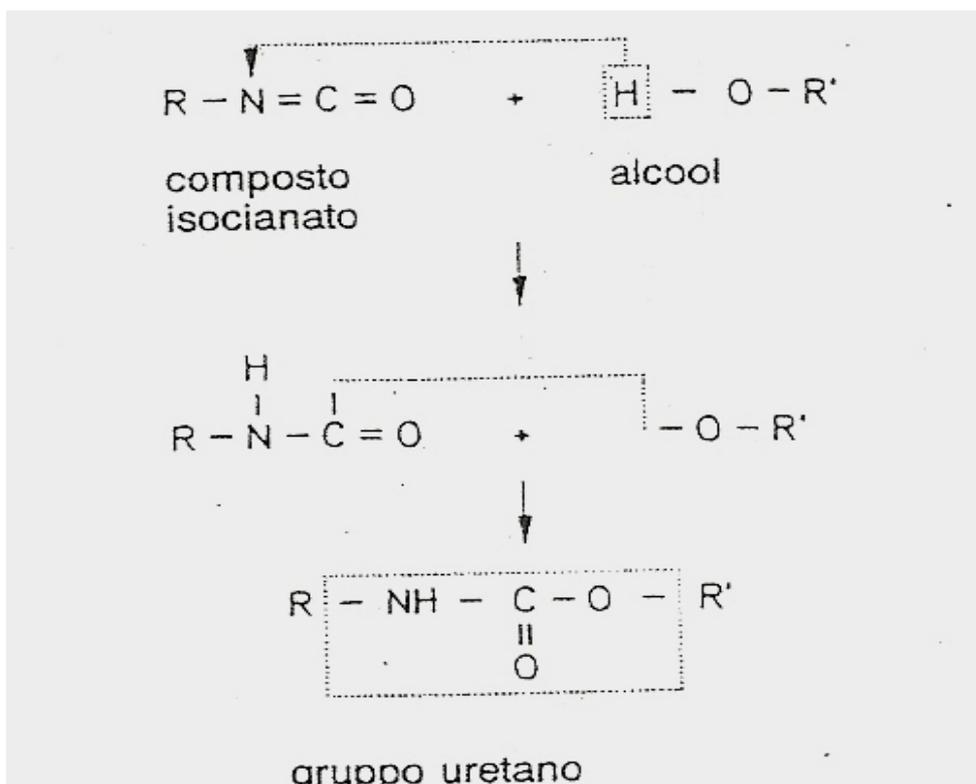


Fonte: Ferreira, 2017

3.2.3 Reações

Sabe-se que o grupo isocianato reage com compostos que tenham um ou mais hidrogênios reativos, ou seja, o átomo de carbono com carga parcial positiva do isocianato é atacado pelo átomo com par de elétrons livres do hidrogênio ativo, enquanto o hidrogênio por sua vez se liga ao átomo de nitrogênio por ser mais básico no sistema, conforme é possível visualizar na Figura 11 (FAZENDA, 2009).

Figura 11: Ilustração do mecanismo da reação na formação do grupo uretano.



Fonte: Desconhecido, 2021

As reações envolvidas no processo de polimerização das resinas poliuretânicas se dão basicamente entre os compostos dos grupos funcionais e o hidrogênio ativo, dessa forma se dividem em reações: com álcool (a reação mais importante do ponto de vista de tintas, favorecendo a interação química entre as matérias primas), com aminas, com água (tendo no processo a formação do ácido carbâmico o qual se decompõe de forma imediata resultando em amina e gás carbônico, amina essa que reagirá com o isocianato formando o uretano), com ácido carboxílico, com ureias, com fenóis (sendo reversível devido a regeneração do composto resultante a 145°C) e entre os próprios grupos isocianatos (FAZENDA, 2009).

Ao se falar de reatividade, pode se dizer de uma forma geral que se dá respectivamente (de forma decrescente): aminas primárias > álcoois primários > água > ureias > álcoois secundários e terciários > uretanos > ácidos carboxílicos > amidas. Um fator que influencia a velocidade da reação é a estrutura química do composto que contém o isocianato, ou seja, já que o átomo com par de elétrons livre ataca o átomo de carbono mais positivo, quanto mais o grupo isocianato estiver positivo, mais rápida a reação

ocorrerá, assim sendo, uma forma de acelerar a reação é ter substituintes que tornam o grupo isocianato mais positivo (FAZENDA, 2009).

Os substituintes que tornam o grupo isocianato mais positivo (tornando-o mais reativo) são aqueles que tem o efeito indutivo -I, ou seja, os que atraem os elétrons, além de que a posição deles também interferem, estando na posição meta o efeito indutivo -I é mais intenso do que na posição orto por exemplo na temperatura ambiente, conforme a temperatura sobe, menos diferença tem na velocidade da reação (a 170°C a diferença é quase nula). E para finalizar, os catalisadores têm efeito direto na velocidade da reação, a qual varia de acordo com os agentes doadores de hidrogênio; alguns exemplos de famílias de catalisadores são: íons metálicos, aminas terciárias e compostos organometálicos (FAZENDA, 2009).

3.2.4 Exemplos

Alguns exemplos de resinas poliuretânicas são: óleos uretanizados e alquídicas uretanizadas (Tipo 1), poliuretanos de cura pela umidade (Tipo 2), poliuretanos bloqueados (Tipo 3), poliuretanos bicomponentes catalisados (Tipo 4) e poliuretanos bicomponentes do tipo polioliol (Tipo 5).

3.3 RESINA POLIESTER

3.3.1 Introdução

Os poliésteres são formados por polimerização oriunda da poliesterificação, bem semelhante às resinas alquídicas, porém sem os ácidos graxos, por conta disso os poliésteres saturados também podem ser chamados de “alquídicas isentas de óleo”. Os poliésteres podem ser separados em saturados e insaturados. Para a preparação de tintas automotivas de pintura original e repintura, coil coating e tinta em pó, são utilizados os poliésteres saturados (FAZENDA, 2009).

3.3.2 Preparação

A resina poliéster é polimerizada mediante adição de peróxido de hidrogênio e utilização de acetona para controle da tensão superficial, evitando bolhas durante a polimerização. As matérias primas que podem ser envolvidas na preparação das resinas poliésteres são: poliácidos (anidrido ftálico, ácido isoftálico, anidrido maleico, ácido

adípico, ácido tereftálico e anidrido trimelítico) e poliálcoois (etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, butilenoglicol, neopentilglicol, 1,4-dimetilolcicloexano e trimetilpentanodiol); as propriedades e características estarão diretamente relacionadas com a matéria prima mencionada acima a ser selecionada (FAZENDA, 2009).

3.3.3 Reações

Como dito anteriormente, o processo de preparação da resina poliéster se assemelha ao da alquídica, mas sem o ácido graxo, dessa forma as reações envolvidas também se assemelha, excluindo o processo “ácidos graxo”; sendo assim as reações dos processos envolvidas englobam o processo: alcoólise (reação de transesterificação) e acidólise (reação de poliesterificação que ocorre entre 260°C e 270°C); algumas reações secundárias podem ocorrer, como o caso de esterificação e reação de adição – polimerização térmica (FAZENDA, 2009).

3.3.4 Exemplos

Em revestimentos base água para pintura automotiva é imprescindível o uso de poliéster, aumentando a capacidade do revestimento de resistência mecânica, além de ter um papel fundamental no cross-link com acrílicas e melaminas (FAZENDA, 2009).

3.4 RESINA AMÍNICA (MELAMÍNICAS)

3.4.1 Introdução

As melaminas ajudam a formar o filme de proteção do revestimento, e ao se falar de revestimento automotivo base água, o tipo de melamina – mais ou menos reativa – é o que definirá a flexibilidade do filme, afetando diretamente a resistência do revestimento em relação as propriedades mecânicas, além de atuar como um agente reticulante, como por exemplo as resinas termoconvertíveis, capazes de adiar ou antecipar a reticulação do filme mediante alta ou baixa temperatura.

3.4.2 Preparação

Pertencendo ao grupo das resinas amínicas, as melaminas são um resultado de reação de amina com formaldeído, seguido por polimerização por condensação dos grupos metilol (hidroximetila). As matérias primas normalmente utilizadas na preparação

dessa resina são: formaldeído, ureia, melamina (sólido branco cristalino e insolúvel em água), benzoguanamina e álcoois (metanol, n-butanol e isobutanol) (FAZENDA, 2009).

3.4.3 Reações

Durante o processo de obtenção da resina melamínica, as reações ocorrem basicamente em três etapas: hidroximetilação – quando as aminas se tornam compostos capazes de se polimerizar favorecida com o aumento do pH –, condensação – etapa a qual a polimerização ocorre mediante o aumento da temperatura – e eterificação – etapa em que a polimerização se encerra sob a queda do pH e da temperatura (FAZENDA, 2009).

3.4.4 Exemplos

Um exemplo de melamina é a resina para sistemas aquosos e de alto sólidos, desenvolvida inicialmente para a indústria têxtil e posteriormente modificada para utilização em tintas, como por exemplo a tetrametilolmelamina e a hexametilmelamina. Há também as resinas melamínicas do tipo oligomérico, como por exemplo a hexametoximetilmelamina, desenvolvidas para atender os sistemas termoconvertíveis, tanto para base aquosa quanto para altos sólidos (FAZENDA, 2009).

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo das pesquisas realizadas foi possível verificar alguns pontos importantes sobre revestimentos, como por exemplo em relação a sua composição, falando especificamente de um Basecoat automotivo base água: ele é composto por resinas, aditivos, solventes (incluindo a água deionizada) e pigmentos; os últimos três se relacionam, ou seja, incorporam-se com a resina, logo tem sua respectiva relevância na ação protetiva do revestimento.

Entretanto as resinas desempenham o papel mais importante, pois no momento da reticulação (cura), reagem entre si formando a película protetora. Um Basecoat com boa ação de resistência mecânica e a intempéries tem em média pelo menos de três a quatro tipos de resinas: a resina acrílica fornece o brilho e ajuda a deixar o filme mais duro (auxiliando na resistência mecânica), a poliéster deixa o filme mais flexível e incorporada com a acrílica forma o balanço ideal entre o flexível e o duro para ao mesmo tempo absorver o impacto e não deixar o filme se quebrar por inteiro, a melamina – com um

balanço ideal entre uma mais e outra menos reativa – auxilia na ligação ideal com a poliéster para uma excelente resistência aos raios ultravioleta e umidade; para o caso de um revestimento com a necessidade de uma maior resistência mecânica e contra ações de intempéries, se recomenda a utilização de resina poliuretânica, pois ao se reticular desbloqueando o isocianato nela, as resinas se ligarão com mais eficiência formando uma estrutura bem mais difícil de se quebrar, deixando o filme muito mais resistente.

Analisando as funções que cada resina desempenha dentro do revestimento, é possível concluir que sem a resina, não seria possível ter um revestimento com a função protetiva a qual ele desempenha, ou seja, sem a resina não há revestimento; além disso, sem um balanço estequiométrico ideal não é possível se ter um revestimento com uma performance efetiva, esta que depende da finalidade a qual ele é proposto.

Falando especificamente de um revestimento automotivo base água (Basecoat): sem a resina acrílica ele perderá principalmente a sua dureza, sem a resina poliéster o mesmo perderá a flexibilidade do filme prejudicando a resistência mecânica, sem a melamina o revestimento perderá o brilho e a resistência mecânica (além do fato de que sem o balanço ideal entre uma mais e outra menos reativa, o filme perde as características de reticulação prejudicando também a resistência a intempéries); é possível que se tenha um revestimento de boa performance sem a resina poliuretânica, mas depende da necessidade do consumidor (mediante norma de cada montadora), pois se ele precisar que se tenha uma alta resistência mecânica e a intempéries, é recomendado que se utilize ela. Além do balanço ideal entre as resinas, um ponto extremamente importante também é o processo de síntese das resinas, caso uma resina, seja ela qual for, não apresente o grupo funcional bem definido ou alguma alteração de viscosidade e/ou sólidos, pode acarretar os mesmos problemas que se não as tivesse dentro do sistema.

Devido ao fato da resina poliuretânica ser muito custosa, mesmo tendo um alto desempenho, as fabricantes de resinas e tintas vêm buscando cada vez mais, além de um balanço mais ideal entre as outras resinas - para se ter a mesma performance que um revestimento com poliuretano, desenvolvê-las com tecnologia mais avançada para alcançar a performance desejada; dessa forma, se busca cada vez mais baratear as resinas e ao mesmo tempo melhorar sua performance para propriedades importantes como a resistência mecânica e a intempéries.

Com um objetivo de revisar a literatura sobre a importância das resinas em tinta automotiva base água, o trabalho pôde verificar as principais características delas e indicar o principal papel de cada uma dentro do revestimento estudado, além de indicar também o que pode ocasionar a falta ou um balanço equivocado de cada uma.

Pensando em inovação, há estudos sendo realizados pelo mundo todo, como por exemplo na RMIT (Royal Melbourne Institute of Technology), em que a tinta poderá gerar energia limpa, captando o vapor de água e, através da energia solar, sintetizando gás oxigênio e hidrogênio, este já reconhecido como um potencial combustível para geração de energia; ainda que em fase de estudos, como visto nesse trabalho, a evolução tecnológica chegou também para as tintas, então como sugestão para futuros trabalhos fica a investigação desse mais novo processo de inovação, podendo utilizar esse trabalho como base e referência.

REFERÊNCIAS

ABRAFATI, **História das Tintas.** Disponível em: <<https://www.abrafati.com.br/historia-das-tintas/>>. Acesso em 24 de outubro de 2021.

CHIROMITO, Emanuele Maria Santos. **Preparação de Placas Rígidas de Polpa Celulósica e de Nanofibras de Celulose com Polímeros Acrílicos.** Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, 2016.

FAZENDA, Jorge M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia.** 4 ed. Editora Blucher, 2009.

FERREIRA, Roberta Karoline Morais Ferreira. **Desenvolvimento de Resina Poliuretânica para Aplicação Flexográfica.** Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017.

KAMMER, Eduardo Hobold. **Influência de Resinas Alquílicas na Dispersão de Pigmento.** Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2017.

MACHADO, Fabricio; LIMA, Enrique L.; PINTO, José Carlos. **Uma Revisão Sobre os Processos de Polimerização em Suspensão.** Polímeros, vol.17, No. 2. São Carlos, abril/junho 2007.

MELLO, V. M; SUARES, P. A. Z. **As Formulações Tintas Através da História.** Revista Virtual de Química, Brasília, vol 4, No. 1, março 2012.

Portal Educação, Cotidiano e Bem-estar – **Revestimentos em resinas.** Disponível em: <<https://www.portaleducacao.com.br/conteudo/artigos/educacao-fisica/revestimentos-em-resinas/51685>>. Acesso em 22 de maio de 2021.

Manual da Química, Química Orgânica – Polímeros - **Polímeros de Condensação.** Disponível em: <<https://www.manualdaquimica.com/quimica-organica/polimeros-condensacao>>. Acesso em 30 de maio de 2021.

SANTARELLI, Michelli. **Seleção de Agentes Reticulantes para Resina Acrílica Utilizada em Revestimento Externo para Embalagens de Alumínio no Segmento de Bebidas.** Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2018.