

lou-se e processou-se uma tinta que, no momento da aplicação à revólver possuía 45% de água em sua composição. Este alto teor de água deve reduzir consideravelmente riscos de incêndio. Além disso, ela deve diminuir substancialmente a poluição ambiental quando comparada com sistemas convencionais.

Espera-se que este trabalho traga uma contribuição para ampliar as possibilidades do uso do pentaeritritol em resinas alquídicas, especialmente no que se refere a sistemas solúveis em água de cura a estufa e de aplicação a revólver.

5 – BIBLIOGRAFIA

- ALKYD RESIN
T.C. Patton pg. 41 a 91 cap. 5
 pg. 120 a 123 cap. 6
- TECNOLOGIA DE LOS RECUBRIMIENTOS DE SUPERFÍCIE
Parker Dean
- PAINT FLOW – PIGMENT DISPERSION
Temple C. Patton pag. 170 a 178 cap. 7
 pag. 69 a 74 cap. 2

O USO DO PENTAERITRITOL NA FABRICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICAS

Alunos: José Célio Silveira Andrade, José Carlos Costa da Silva Pinto, Marcio Costa Pinto da Silva, Norma Lúcia Eduardo, Teodoro Dias Junior e Tito Livio Martinho Alves (Curso de Engenharia Química)

Professores Orientadores: Caetano Tourinho Machado (DEQ/EP-UFBA) Miguel Fácio (DQO/IQ-UFBA)

Instituição de Ensino: Escola Politécnica e Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia

INTRODUÇÃO

O trabalho se insere num programa de pesquisa sobre o desenvolvimento e análise da potencialidade do azeite de dendê, quando aplicado à indústria química. Dentro deste enfoque, procuramos formular uma resina alquídica que tivesse aplicação no mercado de tintas, vernizes e colas, usando como óleo o azeite de dendê e como poliálcool o pentaeritritol, para melhorar as características secativas e ópticas (cor, brilho, etc) da resina.

A apresentação do trabalho foi dividida em cinco partes:

1. Resinas alquídicas – Uma revisão bibliográfica resumida sobre formulação, aplicação, etc, de resinas alquídicas;
2. Pentaeritritol – Um resumo sobre a preparação, reações e aplicações do pentaeritritol na indústria química, dando ênfase à formulação de resinas alquídicas;
3. Óleo de dendê – Um resumo das propriedades e utilização do óleo de dendê na indústria.
4. Anidrido Ftálico – Um resumo sobre preparação, reação e aplicação.
5. Trabalho Laboratorial – descrição das técnicas utilizadas e dos dados obtidos na formulação de resinas alquídicas com o pentaeritritol e o azeite de dendê.

1. RESINAS ALQUÍDICAS

1.1. Definição

Poliésteres oriundos da reação entre poli-álcoois e poli-ácidos são genericamente denominados “RESINAS ALQUÍDICAS”. Este termo – resinas alquídicas – tem sido, porém, mais freqüentemente usado para indicar o poliéster modificado com ácido graxo ou óleo. Esta adição de ácidos graxos confere ao polímero melhores características de flexibilidade, compatibilidade, secagem, etc.

As resinas alquídicas são as mais importantes de todas as resinas sintéticas, cujo volume total de utilização nas indústrias de tintas supera ao de todas as outras.

São utilizadas em acabamentos de boa qualidade, em pinturas industriais, esmaltes, lacas e vernizes, com grande variedade de características de comportamento.

Esta grande variedade é devida ao grande número de resinas alquídicas conhecidas, com diferentes características e propriedades.

1.2. Teoria da Funcionalidade

As características físico-química das resinas alquídicas estão relacionadas à natureza dos seus componentes estruturais.

Com uma resina proveniente da reação entre anidrido ftálico e etileno glicol, tem-se que a mesma é sempre fusível e solúvel, ainda no grau de esterificação mais alto alcançável.

O uso de um componente trifuncional, por outro lado, conduz a um polímero gelificado bem antes da reação de esterificação ter se completado. Quando glicerol e anidrido ftálico são aquecidos juntos em proporções equivalentes, o número ácido cai rapidamente no início, pois os dois grupos ácidos reagem com as hidroxilas primárias do glicerol para formar principalmente poliésteres lineares de cadeia curta. Depois de um certo aquecimento, o produto da reação é de peso molecular moderado e, quando frio, é um material resinoso claro. À medida que a reação progride, as hidroxilas secundárias começam a reagir com as moléculas de anidrido ftálico e conectar as cadeias curtas, originando uma estrutura complexa, ramificada. Quando aproximadamente 80% da esterificação se completa, o produto se torna infusível e insolúvel em solventes comuns.

As condições para a gelificação de tais polímeros de condensação foi tratada matematicamente por Carother(*). A fórmula simplificada da equação de Carothers estabelece que, em se tomando infinito o peso molecular do polímero no ponto de gel,

$$p = \frac{2}{\nabla},$$

onde p = extensão da reação e ∇ = número médio de grupos funcionais nas moléculas reativas, considerando somente equivalente estequiométricos de grupos funcionais em interação. A equação de Carothers, quando aplicada a reagentes bifuncionais indica que não haverá gelificação mesmo a 100% de esterificação. Quando aplicada à reação de quantidades equivalentes de glicerol e anidrido ftálico ($\nabla = 2,4$), $p = 0,83$. Os resultados experimentais para este sistema obtido por Kienle(*) mostraram que o ponto de gel ocorre a 79,5% da reação. A divergência desse valor em relação ao teórico é explicado pelo fato da equação de Carothers assumir um peso molecular infinito no ponto de gelificação.

No sistema "pentaeritrol - ácido adípico" ($p=0,75$), o ponto de gel experimental observado por Flory foi de 60%. O trabalho de Flory indica que num sistema com funcionalidades mais altas, o crescimento do polímero não acontece exatamente através do crescimento de cadeias seguido por "CROSS-LINKING". O crescimento polimérico parece ser randômico, com um grande número de ramificações antes do ponto de gel. A gelificação ocorre quando um número destas cadeias irregulares de baixo peso molecular reagem entre si para formar uma macromolécula tridimensional. Aplicando a teoria das probabilidades para explicar a discrepância obtida, Flory(*) previu a gelificação a 57% da reação.

Para prevenir a gelificação do polímero, utilizam-se recursos para reduzir a funcionalidade "V" dos restantes. Um desses recursos refere-se ao uso de excesso de polioli em relação à quantidade estequiométrica exigida. A funcionalidade real de um polioli pode ser calculada da seguinte equação:

$$F_{OH}(\text{real}) = \frac{FOH(\text{Potencial})}{1+n}, \text{ onde}$$

$F_{OH}(\text{potencial})$ = funcionalidade máxima de todos os grupos OH podem reagir.

n = proporção decimal da hidroxila do polioli em excesso em relação aos grupos carboxila disponíveis

Um método adicional de controlar a funcionalidade é a base para a formação de poliésteres óleo-modificados ou resinas alquídicas, como são mais freqüentemente conhecidas. O passo 1 envolve a conversão de polifuncional, polioli em bifuncional polioli, através da reação com ácidos graxos monofuncionais. O passo 2 relaciona-se à conversão do glicéridio em um polímero linear modificado com ácido-graxo.

1.3. Constituintes das Resinas Alquídicas

1.3.1. Polióis

São álcoois com 2 ou mais hidróxilos na molécula. Os polióis mais utilizados na forfumação de resinas alquídicas são, em ordem decrescente, o glicerol, o pentaeritritol e o etileno glicol.

A alta funcionalidade do pentaeritritol é especialmente útil para resinas alquídicas contendo 60% ou mais de ácidos graxos, onde maiores viscosidades, secagem mais rápida, dureza, melhores retenções de brilho e resistência à água são observadas em relação às resinas baseadas em glicerol com igual conteúdo de ácido graxo.

Misturas de pentaeritritol e etileno glicol são usadas muito extensivamente na preparação de resinas alquídicas contendo 30-50% de ácidos graxos. Estas resinas exibem melhores propriedades de compatibilidade, retenção de brilho e durabilidade do que resinas baseadas em glicerina como o único poliálcool.

Em geral, quando maior a distância entre grupos hidróxilos, tanto mais macia e flexível será a resina resultante, devido à maior liberdade de rotação da molécula.

1.3.2. Poliácidos

O poliácido mais importante para as resinas alquídicas é o ácido ftálico, o qual é produzido e usado na forma de seu anidrido.

Embora as resinas formuladas com ácido isoftálico possuam melhores propriedades de secagem, flexibilidade e resistência térmica do que as análogas à base de anidrido ftálico, o baixo custo deste último torna o seu uso mais generalizado.

A adição de pequenas quantidades de anidrido maleico ou ácido fumárico em uma resina alquídica melhora sua secatividade, aumenta sua viscosidade e acelera a reação em função da dupla ligação.

1.3.3. Óleos e Ácidos Graxos

Os ácidos graxos e óleos (triglicérides dos ácidos graxos) modificam as propriedades da resina de duas maneiras: pela sua capacidade de controlar a funcionalidade e assim permitir o controle do crescimento polimérico; e pela natureza de suas propriedades físicas e químicas particulares.

A maioria dos ácidos graxos usados nas resinas alquídicas são derivados de óleos naturais. Os ácidos graxos mais comuns que estão presentes nesses óleos são: láurico (C12-saturado); palmítico (C16-saturado); esteárico (C18-saturado); oléico (C18-monoin saturado); linoléico (C18-diinsaturado); linolênico (C18-triinsaturado); eleosteárico (C18-triinsaturado com duplas conjugadas); ricinoléico (C18-monoin saturado); linoléico conjugado (C18-diinsaturado, com duplas conjugadas) e licêmico (C18-triinsaturado, com duplas conjugadas e grupo cetônico).

Um dos critérios de classificação dos ácidos graxos/óleos está relacionado ao poder de secagem que, por sua vez, é função do número de insaturações presentes. Este número é determinado através do índice de iodo.

- secativos – Índice de iodo maior que 150.
- semi-secativos – Índice de iodo de 120 a 150.
- não-secativo – Índice de iodo menos que 120.

A secatividade da resina liga-se à susceptibilidade do óleo secante de absorver oxigênio e estabelecer "cross linkage" ou entrelaçamentos tridimensionais, originando um filme sólido.

Além de melhorar as propriedades secativas, a presença de duplas ligações na molécula melhora a dureza do filme resinoso.

Alguns tipos e propriedades de ácidos graxos/óleo usados em indústrias de tintas:

- a) LINHAÇA (secativo): Muito usado para primers, não podendo ser usado para esmaltes claros, pois amarelece. É composto principalmente por ácidos linoléico e lindêmico.

b) OITICICA (secativo): não é usado para exteriores ou onde se precisa de resistência à umidade. Quando usado em combinação com outros ácidos graxos/óleos confere ótimas qualidades para acabamento a estufa. Principal composição: ácido licênico.

c) SOJA (semi-secativo): É um dos principais óleos usados em resinas alquídicas, em função de seu baixo custo. Compõe-se principalmente dos ácidos linoléico e oléico. É usado em resinas para coberturas de exteriores e interiores.

d) MAMONA (não-secativo): É utilizado em resinas curtas em óleo, conferindo-lhes boas qualidades de brilho e retenção de cor. Quando desidratado sob aquecimento catalítico, forma-se ácido linoléico, o que lhe confere a propriedade de ser semi-secativo, passando a denominar-se óleo de mamona desidratado (DCO). O DCO confere à resina melhor resistência à umidade, boa aderência e retenção de cor. Principal constituinte: ácido ricinoléico.

e) COCO (não secativo): Usado em esmaltes brancos em combinação com melamina. Composição: ácidos láurico, mirístico e palmítico, principalmente.

1.4. Classificação das Resinas Alquídicas

Normalmente as resinas alquídicas são classificadas em termos do seu conteúdo em ácidos graxos e/ou anidrido ftálico.

Classificação	Conteúdo em Ácido Graxo (%)	Anidrido (%)
Curta em óleo	30-42	38-46
Média em óleo	43-54	30-37
Longa em óleo	55-68	20-30
Muito longa em óleo	68	20

TABELA 1

COMPOSIÇÃO TÍPICA DE ÓLEOS SECATIVOS E NÃO SECATIVOS E ÁCIDOS GRAXOS

Propriedades	Óleo de Soja	Óleo de Girassol	Óleo de Mamona Desidratado	Óleo de Semente de Linho	Óleo de Coco	Ácidos Graxos de Semente de Algodão	Ác. Graxos de Óleos Longos (1% resin.)	Óleo de Mamona
Número de ácidos	0,5-0,60	1-4	3-6	2-4	0,5	195-200	197-199	5-12
Número de saponificação	189-195	188-194	188-194	188-196	250-264	197-203	199	176-187
Número de iodo	120-140	140-150	125-140	155-205	7-10	140-145	125-130	81-90
Título, °C	20-21	15-18	-	19-21	20-24	5	5	2-4
Ponto de Ebulição, °C	-20a-23	-13 a -18	-	-20	23-26	-	-	-10 a -15
Densidade, g/l	923	923	936	930	924	899	902	968
Distribuição ácido gordo, %								
dieno conjugados	-	-	22,5	-	-	-	9,9	-
dieno não-conjugados	52,0	73,2	61,5	20	2	56	36,4	5
trienos não-conjugados	4,5	0,1	-	48	-	2	-	-
mono insaturados	30,5	20,2	8,0	23	7	39	52,5	6
ácidos monoinsaturados	-	-	5,5	-	-	-	-	86
Com grupo hidróxilo								
ácidos saturados	13,0	6,5	2,5	9	91	3	1,2	3

FONTE: Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology

A influência do conteúdo em ácidos graxos nas propriedades de resina é expressa pela tabela na folha seguinte.

1.5. Formulação de Resinas Alquílicas

Como se comentou no item "Teoria da Funcionalidade", desvios experimentais são encontrados com relação ao ponto de gelificação proposto pela equação de Carothers.

TABELA 2

MODIFICAÇÃO COM ÁCIDOS GRAXOS VERSUS PROPRIEDADES DE RESINAS ALQUÍDICAS MODIFICADAS COM ÓLEOS SECATIVOS

	Modificação em Ácidos Graxos %				
	30	40	50	60	70
Aromaticidade do solvente "Pet Spirits Taerance"	Aromático		Alifático		
Solubilidade	←-----→				
Viscosidade	←-----→				
"Set Time"	←-----→				
"Air-dry Time"	←-----→				
Tempo de secagem ao ar	←-----→				
Velocidade	←-----→				
Dureza	←-----→				
"Brushing ease"	←-----→				
"Tendency toward flow, sagging, and grinding ease"	←-----→				
Brilho Inicial	←-----→				
Retenção do brilho	←-----→				
Retenção da cor	←-----→				
Durabilidade exterior	←-----→		←-----→		
Estabilidade a estocagem	←-----→				
Permeabilidade a água	←-----→		←-----→		

FONTE: Kirk-Othmer - Encyclopedia of Chemical Technology

Na formulação de resina alquílicas, procura-se geralmente preparar a resina o máximo peso molecular possível a números ácidos pequenos, sem que a gelificação ocorra. Patton(*) derivou uma constante de resina (K) baseada em uma adaptação da equação de Carothers.

$$K = \frac{M_o}{E_a}$$

onde

M_o = Número total de moléculas presentes no início da reação

E_a = Número total de equivalentes ácidos na reação.

Esta constante (K) é um número indicativo do limite de execução da resina sem que a mesma se tome um gel. Por exemplo, uma resina com $K = 0,99$ pode ser processada até um limite de 99% da reação, sem que ocorra a gelificação.

Uma outra constante da resina relaciona-se com o excesso de hidróxilas na reação

$$R = \frac{E_b}{E_a}, \text{ onde}$$

E_b = número total de equivalentes básicos presentes no início da reação

E_a = número total de equivalentes ácidos existentes no começo do processamento.

1.6. Síntese

Existem os seguintes métodos de preparação de resinas alquílicas:

1.6.1. Método do Ácido Graxo

Consiste na esterificação direta e simultânea de todos os ingredientes. A mistura de ácidos graxos, polióis e diácidos é aquecida a temperatura de reação da ordem de 220-260°C até que as especificações desejadas da resina sejam obtidas. A água oriunda da esterificação é retirada por refluxo.

1.6.2. Método da Alcoólise

Neste caso, a resina é processada em 2 etapas, devido à não solubilidade do poliácido no óleo. É o método mais utilizado.

- ALCOÓLISE:** Reação de formação do monoglicerídeo entre o óleo e o poliál. Esta reação se dá geralmente a 240-250°C, na presença de catalisadores à base de Li, Pb, Ca entre outros, em atmosfera inerte. É feito um teste de tolerância entre uma parte de monoglicerídeo e duas partes de metanol para verificar quando a alcoólise está terminada e continuar o processo.
- ESTERIFICAÇÃO:** Resfria-se a carga, adiciona-se o poliácido e aumenta novamente a temperatura a 210-260°C para a reação de esterificação, esta continuando até serem obtidas as especificações desejáveis para a resina.

Comparando os dois métodos acima, observa-se o seguinte:

- O método do ácido graxo permite uma maior flexibilidade na formulação, tendo-se, inclusive, a certeza de que não há a interferência de glicerina do óleo.
- O processo do ácido graxo é mais rápido, pois não é feita a alcoólise.
- O custo do óleo é inferior ao do ácido graxo puro, tornando o método da alcoólise mais barato;
- Os ácidos graxos são corrosivos, muitos deles sólidos a temperatura da ordem de 20°C e têm tendência a escurecer durante a estocagem, o que torna o seu manuseio um tanto problemático.

c) **PROCESSO DA ACIDÓLISE:** Um outro método bem menos usado é o da acidólise. Este consiste na reação a altas temperaturas do óleo diretamente com o diácido, sem o uso de catalisador. Seu uso é restrito a ácidos que não sublimam e que são insolúveis no monoglicérido até que parte considerável da esterificação tenha ocorrido. Exemplos desses ácidos são o ácido isoftálico e o tereftálico.

1.7. Procedimentos de Processo

Dois métodos básicos de produção são usados: a esterificação pode ser efetuada pelo processo de fusão (ausência de solvente) ou na presença de solvente (processo azeotrópico).

- a) No **PROCESSO DE FUSÃO**, os reagentes são aquecidos à temperatura de reação, numa atmosfera inerte. A corrente de gás inerte provoca algum arraste de polióis voláteis e anidrido ftálico.
- b) No **PROCESSO AZEOTRÓPICO** ou **DO SOLVENTE**, a esterificação acontece na presença de pequenas quantidades (2-6%) de um solvente inerte e imiscível em água, tal como oxilol. A quantidade de solvente é ajustada de modo que o refluxo ocorra na temperatura de esterificação desejada. As vantagens do processo azeotrópico são a facilidade no controle da temperatura e transferência de calor, redução da viscosidade da mistura reacional, exclusão do ar, e considerável decréscimo nas quantidades de gás inerte, além da redução do anidrido ftálico sublimado.

Isto resulta em melhores produções, cores mais clara e maior uniformidade de polímero.

Embora a tendência seja na direção do processamento com solvente, um volume considerável de resinas ainda será fabricado pelo processo de fusão, desde que o custo de investimento é mais baixo em novas instalações, exigências de segurança são menos rigorosas e, mesmo, certas resinas são fabricadas mais eficientemente pelo processo de fusão.

1.8. Controle de Processo e Métodos de Análise

O progresso da reação durante a manufatura das resinas alquídicas é acompanhado pela determinação periódica da viscosidade e da acidez da amostra. A acidez é uma medida do grau de esterificação e a viscosidade da solução está relacionada com o incremento do tamanho do polímero e do seu peso molecular. Uma elevação abrupta da viscosidade indica que a reação está saindo de controle. O fracasso no desenvolvimento de um incremento regular na viscosidade indica que a estrutura polimérica desejada não está se desenvolvendo.

O tempo de cura é também uma medida do grau de polimerização. Uma gota de resina é colocada numa chapa quente a 200°C. Espalha-se a resina, com uma agulha, por sobre a chapa, com movimentos constantes da direita para a esquerda e vice-versa, até que a porta da agulha comece a deixar riscos no filme formado. O tempo decorrido entre a

colocação da amostra na placa e o aparecimento de riscos no filme é o tempo de cura. Quanto menor o tempo de cura, mais próxima está a resina da gelificação.

A determinação da cor, através do Método Gardner-Delta, a medida da percentagem de não-voláteis na resina e a obtenção picnométrica do peso-específico do polímero alquídico são outros métodos que permitem uma caracterização mais completa da resina.

1.9. Modificações das Resinas Alquídicas

As propriedades das resinas alquídicas podem ser aprimoradas ou modificadas pela combinação com outras resinas.

Resinas alquídicas curtas em óleos não-secativos como coco ou mamona são utilizadas em conjunto com **RESINAS AMÍNICAS** (à base de uréia-formaldeído ou melamina formaldeído) para esmaltes de cura à estufa. Esta combinação de resinas produz um filme com resistência química às intempéries e dureza muito boas.

Resinas alquídicas curtas em óleo modificados com **BREU** ou **RESINAS FENÓLICAS** apresentam melhores características de dureza, aderência e secagem, além de serem mais compatíveis com solventes alifáticos.

Resinas alquídicas médias em óleo modificadas com **RESINAS FENÓLICAS** adquirem melhor brilho, dureza e resistência à umidade.

Resinas alquídicas curtas em óleo **ESTIRENADAS** são de rápida secagem. Entretanto sua aplicação é mais limitada, pois perdem compatibilidade com outros veículos.

No caso das resinas alquídicas curtas não-secativas, as mesmas são também empregadas como plastificantes de lacas **NITROCELULOSE**.

Outras combinações das resinas alquídicas acontecem com resinas **EPOXI**, **VINÍLICAS** e **SILICONADAS**.

1.10. Tendências de fabricação e desenvolvimento

Tintas à base de resinas alquídicas correspondem a aproximadamente 50% do total de tintas fabricadas no Brasil. É neste total que se incluem as resinas alquídicas processadas com pentaeritritol, as quais são utilizadas principalmente em tintas a óleo e esmaltes sintéticos de secagem ao ar.

Observa-se que a tendência nos desenvolvimentos realizados em tintas dirige-se para tintas hidrossolúveis e de altos sólidos. Apesar do grande número de novas tintas que estão sendo desenvolvidas à base de resinas diferentes dos alquídicos, estas continuarão a ser utilizadas em proporções significativas devido, principalmente, ao fato de que é possível formularem-se resinas alquídicas com matérias-primas muito diversas, fruto do desenvolvimento nos setores que as fornecem, tais como diferentes polióis, poliácidos, óleos e ácidos graxos, entre outros. Outro fato é a grande versatilidade de utilização de resinas alquídicas modificadas em diferentes substratos.

2. PENTAERITRITOL

2.1. Introdução

Pentaeritritol (PE) ou tetrametilolmetano é da maior importância para a indústria de resinas sintéticas, onde é usado como esterificante na manufatura de resinas alquídicas ou de resinas ester. Por muito tempo houve uma diversidade de opiniões sobre qual a qualidade mais adequada do PE para manufatura de resinas. O propósito dos itens que se seguem é mostrar as diferenças entre qualidades do PE comercial e mostrar o provável efeito destas diferenças na manufatura da resina.

A possibilidade de ocorrência de reações laterais foi mencionada por Mannich, o qual observou que em condições similares às de obtenção do PE na reação de formaldeído e acetaldeído, formaldeído é polimerizado a polioximetilenos. Friedrich Brün mencionou a formação do dipentaeritritol (di-PE), um subproduto da síntese.

Teoricamente é possível que outros produtos secundários possam ser formados durante a síntese pela interação de polioximetilenos e acetaldeído e também pela redução prematura do grupo aldeídico. Uma mistura complexa de formiatos lineares e cíclicos podem também ser formados, em certas circunstâncias, sob as condições de síntese.

Apesar do grande número de reações laterais que são possíveis durante a síntese do PE, as únicas impurezas que têm sido apreciavelmente detectadas nos PE comerciais são os poliéteres. Essas impurezas são menos solúveis em água que o PE e uma vez formadas, são retiradas dos cristais por lavagem e recristalização. Outra impureza formada sob as condições de reação é mais solúvel que o PE e, exceto como traços, não se apresentam no produto final.

2.2. Impurezas inorgânicas

A síntese do PE requer a presença de uma base forte em excesso, a qual promove a metilolação do acetaldeído e a subsequente reação de Cannizzaro. Por razões de custo e eficiência, a escolha do agente de condensação é limitado a Ca(OH)_2 e NaOH , embora outros catalisadores tenham sido procurados. Durante a reação, a base é convertida a formiato pelo ácido fórmico o qual é formado como um produto secundário e qualquer excesso de base é subsequentemente neutralizado, pela adição de mais ácido. A separação do formiato do PE é feita pela cristalização fracionada ou pela conversão da base a um composto insolúvel e é completada pela lavagem do PE na centrífuga, filtro ou pela recristalização.

Se Ca(OH)_2 é o catalisador usado, formiato de cálcio será formado na síntese e pode ocorrer como a principal impureza inorgânica no PE. Em alguns processos, o íon cálcio é precipitado com ácido sulfúrico depois da reação da síntese estar completada e os íons sulfato depois removidos por carbonato de bário, o que pode resultar na presença de íons bário, cálcio, sulfato e formiato como traços no PE. Se NaOH for usado, o formiato de sódio é que será a

principal impureza orgânica, embora algum sulfato de sódio também possa estar presente se o ácido sulfúrico for usado para neutralizar o excesso de base.

Análises de uma grande quantidade de amostras de PE manufaturado no mundo inteiro estão de acordo com o fato de que sódio, cálcio, formiato e sulfato são os principais íons encontrados como impurezas nos PE comerciais. Outros materiais inorgânicos podem estar presentes no PE devido às condições locais de manufatura. Estes estão presentes em pequeníssimas quantidades e podem incluir ferro da água ou planta e materiais insolúveis na água.

2.3. Clareza e cor da resina

Método de teste:

A preparação laboratorial de uma típica 65% resina alquídica de óleo de semente de linho pelo método da alcoólise foi adotado como um meio prático de determinar o efeito de impurezas inorgânicas presentes no PE sobre a cor e clareza da resina. Nesta preparação, óleo de semente de linho (462g) reagiu inicialmente com PE (80g) na presença de carbonato de sódio (0,09g) como catalisador, numa atmosfera de CO_2 , à temperatura de 250°C até a alcoólise alcançar o estado de equilíbrio como mostrado pela tolerância do metanol a um valor máximo de esteres. Segue-se então a esterificação com anidrido ftálico à temperatura de 235°C até um valor ácido menor que 10mg KOH/g -resina, e a viscosidade de 75 poise/ 20°C .

2.4. O efeito das impurezas inorgânicas

Formiato de cálcio:

A clareza das resinas, preparadas pela formulação acima, varia de brilhante a opaca, dependendo da fonte de PE. A turvação, quando ocorre, é geralmente devida a um composto finamente dividido o qual não foi retirado da solução nem causou "bittiness" nos filmes. Um estudo das análises viáveis para o PE sugere uma possível relação entre o grau de turvação na resina e do formiato de cálcio presente no PE. Tal relação foi insuficiente para estabelecer o formiato de cálcio como o único material necessário para ocasionar a turvação, devido à possibilidade de impurezas orgânicas não identificadas estarem presentes. Conseqüentemente, os seguintes experimentos foram feitos para conseguir provas adicionais:

- 1) Um amostra de PE (98% PE) contendo formiato de cálcio equivalente a 0,52% em cinzas de CaO , e conhecido por produzir uma grande turvação na resina, foi dissolvida em água decalcificada com ácido oxálico e recuperada pela evaporação e secagem a vácuo. O produto de tal experimento origina resinas sem turvação.
- 2) Uma resina alquídica preparada com PE (96% PE), o qual contém 17% cinzas de óxido de cálcio, foi pulverizado e filtrado para remover a turvação. Um pó branco foi coletado o qual reagia fortemente com cálcio na com-

bustão e na extração com água fervente foi separado em 2 componentes. A porção solúvel na água quente continha cálcio e ác. ftálico e foi identificada pela espectroscopia do infra-vermelho como ftalato de cálcio; a porção insolúvel também continha cálcio e na hidrólise com ác. clorídrico diluído resultou um gel o qual através da análise com infra-vermelho consiste de resíduos de ácidos pesados.

Em experimentos posteriores para determinar a máxima quantidade de formiato de cálcio que pode ser tolerada no PE sem prejudicar a clareza da resina, PE puro foi misturado com quantidades de formiato de cálcio equivalentes a 0,005, 0,01 e 0,02% de cinzas de óxido de cálcio e concluiu-se que a máxima quantidade de formiato de cálcio permitível sem afetar a clareza da resina é aproximadamente equivalente a 0,005% de cinzas no PE. Um outro método mais preciso, confirmou que o limite de tolerância para o cálcio está entre 0,002 – 0,004%.

O próprio óleo de sementes de linho pode aumentar a turvação da resina, devido à presença de cálcio no óleo. As cinzas do óleo consistem principalmente de óxidos de cálcio e magnésio derivados de fosfatos originalmente presentes no óleo. Óleos contendo mais que 0,001% de cálcio aumentam a turvação. Portanto, é importante lembrar que o limite de 0,002 a 0,004% de cálcio foi determinado para PE usando óleo livre de cálcio.

Formiato de sódio:

Formiato de sódio não causa turvação na preparação de resinas quando em quantidades menores do que 0,1% de cinzas de óxido de sódio em PE (onde o cálcio é menor que 0,002%). Porém, apesar do formiato de cálcio não ter qualquer efeito apreciável sobre a clareza da resina, sua presença é indesejável quando a cor da resina é importante.

Sulfatos:

O íon sulfato é facilmente distinguido do íon formiato pela estabilidade superior dos seus sais no PE. Formiato de cálcio e sódio aumentam as taxas de decomposição do PE no aquecimento prolongado, depressão do PF. Decomposição similar não ocorre com sulfato de cálcio e sódio nem causa a mesma depressão no PF do PE.

Mais uma diferença na reatividade entre sulfatos e formiatos foi observada quando na síntese de resinas observa-se que:

Formato de cálcio gera turvação na resina; ao passo que o sulfato de cálcio não provoca qualquer alteração na clareza da resina. Concluiu-se, portanto, que a maior estabilidade do sulfato de cálcio ao aquecimento e ácidos fracos o permite passar pelo processo de síntese sem se alterar.

Ferro:

Ferro é geralmente encontrado nos PE comerciais em quantidades que raramente excede 0,01%. Em tal quantidade,

de, o ferro não tem qualquer efeito sobre a clareza e a cor da resina.

Sulfato de Bário:

É ocasionalmente detectado em PE comerciais em quantidades muito pequenas, que não provocam qualquer alteração na clareza e cor da resina.

Silica:

A quantidade de sílica detectada no PE comercial é normalmente menor do que 0,01%. A sílica não afeta a cor ou claridade da resina nesta proporção.

2.5. Especificações do Pentaeritritol Comercial

Pureza:	95% p/p (mín.)
Umidade:	0,3% p/p (máx.)
Hidroxila:	47,5% p/p (mín.)
Cinzas:	0,09% p/p (máx.)
Ponto de fusão:	início 190°C (mín.) término 230°C (mín.)
Aparência:	crystal branco
Cor da solução:	menor do que 1 APHA.

A qualidade do produto deverá ser controlada pelos métodos analíticos especificados pelo J19.

Reações:

- Pentaeritritol forma complexos com muitos metais.
- Tetranitrato de pentaeritritol é geralmente manufaturado pela reação com ácido nítrico.
- Tetrakis (halometil) metanos são formados pela reação de pentaeritritol com haletos de fósforo ou com cloreto de tionila.
- Tetraésteres de pentaeritritol podem ser preparados pelos métodos usuais de esferificação usando ácidos, anidridos ácidos, ácido clorídrico. Os ésteres preparados de baixos ácidos pesados podem ser destilados à pressão atm sem decomposição ou oxidação.

Aplicabilidade:

A produção do pentaeritritol cresceu durante a 2ª guerra como matéria-prima para o explosivo PETN (tetranitrato de pentaeritritol) que era usado principalmente como um "promovedor" para o TNT para produzir um explosivo mais potente.

Em tempos de paz, o pentaeritritol compete com outros álcoois polihídricos, principalmente na manufatura de resinas alquídicas, e na secagem de óleos. A maioria das resinas alquídicas podem ser manufaturadas com glicerina e pentaeritritol então o preço constitui um fator importante (A competição entre resinas alquídicas e as novas epoxies e acrílicas não têm ajudado à situação). A presença das resinas epóxicas e acrílicas no mercado também dificultam a situação.

O penta N é utilizado para a produção de explosivos e cordéis detonantes. Os explosivos são à base de tetranitrato de pentaeritritol (PETN), que possui alto poder explosivo combinado com uma baixa sensibilidade de ignição e um alto poder de destruição. O Penta N é utilizado também na produção de lubrificantes como aditivo para evitar a carbonização e inibir a corrosão das partes expostas à umidade.

Penta T é consumido na produção de resinas alquídicas que são utilizadas nas formulações de tintas e vernizes, conferindo-lhes melhor aderência, secagem mais rápida, maior durabilidade, maior resistência à umidade e às intempéries, maior estabilidade da cor e maior brilho. É também utilizado na produção de estabilizadores e plastificantes.

Usos:

1. Resinas alquídicas:

Pentaeritritol é usado principalmente na composição de revestimentos de superfícies, especialmente na manufatura de resinas alquídicas. Os revestimentos de resinas alquídicas do pentaeritritol secam rápido e têm excelente dureza, brilho e manutenção da cor. A tetra funcionalidade do pentaeritritol resulta em resinas alquídicas com um alto grau de "crosslinking" apropriado para a composição de óleos alquídicos longos e para algum óleo alquídico médio, mas que não se aplica para óleos alquídicos curtos. Entretanto, a redução da funcionalidade do pentaeritritol – nas resinas alquídicas modificadas – amplia a faixa de utilidade do pentaeritritol a todo o campo de alquídicos.

Pentaeritritol é particularmente apropriado para vernizes "in situ". Resinas de ésteres preparadas na presença de óleo são viáveis economicamente desde que em estágio de separação do verniz pronto não seja necessário. Vernizes de quase todos os tipos de óleos podem ser preparados pela variação da quantidade de óleo. Estes vernizes são usados em revestimentos para móveis, revestimentos para metais e polidores de assoalho. Resinas de ésteres de pentaeritritol são também usadas em "caulking" compostos e na composição de "putt", em adesivos e na manufatura de óleos, os quais são usados como "sand binders" para produzir moldes para a indústria de metal.

2. Anti-fogo:

Incorporando um haleto de pentaeritritol na preparação da resina alquídica, a funcionalidade do poliál é reduzida e ao mesmo tempo retarda a inflamabilidade do poliéster. O derivado bromado é mais efetivo do que o correspondente clorado. A adição de pentaeritritol ao pigmento da tinta, retarda a inflamabilidade dos revestimentos. Quando tal revestimento é exposto ao calor ou chama, este dilata-se para formar uma crosta periférica dura a qual expulsa o ar ou oxigênio necessário à combustão.

3. Lubrificantes

Os ésteres de pentaeritritol derivados de ácidos orgânicos C_6C_{10} têm sido usados como matéria-prima básica na boa performance de lubrificantes para jatos, turbinas e mecanismos automotivos, com excelente estabilidade a altas temperaturas e baixos "pour points". Tais ésteres também são usados como aditivos para lubrificantes de óleos minerais, como melhoradores do índice de viscosidade e como dispersante de partículas para prevenir depósitos. Ésteres de pentaeritritol de altos ácidos carboxílicos, C_8C_{12} , são úteis como plastificantes para resinas polivinílicas; eles têm aplicabilidade para manufatura de isolamentos elétricos por causa de sua baixa volatilidade e boas características elétricas, mas principalmente porque estes ésteres mantêm suas propriedades elétricas por muito tempo.

4. Complexação – detergentes:

A reação do pentaeritritol com epóxidos resulta compostos que são úteis como surfactantes ou como componentes da composição de detergentes sintéticos. A habilidade do pentaeritritol em formar complexos metálicos permite seu uso na composição de detergentes.

5. Acrilatos:

Ésteres acrílicos do pentaeritritol têm tido larga aceitação como reagente na cura por radiação de revestimentos e secagem rápida de tintas de impressão.

6. Explosivos:

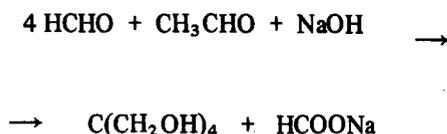
Nitração do pentaeritritol com ácido nítrico concentrado resulta na formação de tetranitrato de pentaeritritol o qual é usado como componentes de detonadores. Embora pentaeritritol de alta pureza seja usado nesta preparação, a presença de pouca quantidade de dipentaeritritol (0,1-0,5%) ajuda a formar um produto fluido com uma alta densidade o qual facilita a carga dos tubos detonantes.

2.6. Processos de produção

O pentaeritritol é produzido industrialmente pela reação do acetaldeído com formaldeído. Num procedimento típico, acetaldeído e solução de hidróxido de sódio são adicionados em um reator sob contínua agitação a uma solução diluída de formaldeído sendo a temperatura controlada a 25-60°C. Como resultado da reação são produzidos pentaeritritol, dipentaeritritol, formiato de sódio e outros compostos orgânicos. O efluente do reator é filtrado e a solução evaporada. O efluente do reator é filtrado e a solução evaporada. Por resfriamento do concentrado, o pentaeritritol cristaliza, sendo separado dos outros produtos da solução por filtração. O produto bruto é purificado por lavagem e a seguir dissolvido em água. A solução aquosa é deionizada,

concentrada e cristalizada. Os cristais são filtrados, secados, moídos e peneirados.

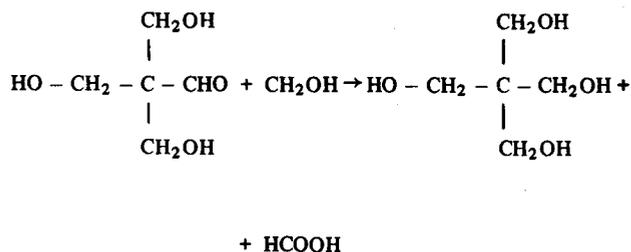
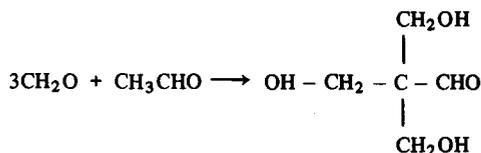
A reação envolvida é a seguinte:



Entre as companhias que utilizam este procedimento básico em seus processos, pode-se citar: Hercules Powder Co. Inc., Heyden-Newport Chem. Co., Clanese Corp., Reichhold Chem. Inc., Trojan Powder Co. e Mitsubishi Gas Chemical.

O processo adotado por Josef Meissner GMBH é realizado em duas etapas: condensação aldólica e reação de Cannizzaro. Estas reações ocorrem em reatores distintos havendo redução substancial de subprodutos. Acetaldeído, formaldeído e uma solução de hidróxido de sódio ou de cálcio são alimentados a reatores de circulação onde se realiza a condensação aldólica. Após um tempo definido de reação, a solução é conduzida ao reator onde ocorre a reação de Cannizzaro, havendo então a formação de pentaeritritol. A reação é interrompida pela adição de ácido fórmico. O excesso de formaldeído é removido e reciclado. O pentaeritritol cru é cristalizado em equipamento de cristalização contínua.

Reações:



3. ÓLEO DE DENDE (Óleo de palma)

O óleo de palma é preparado a partir do fruto de uma palmeira cultivada em plantações na Indonésia, na Península da Malásia. No Brasil ela é cultivada em plantações no sul e sudeste da Bahia e em algumas regiões do Pará. A palmeira é nativa da Costa Ocidental da África (Elaeis Guinensis). O fruto tem de 2,5 a 5,0 cm, é comprido e ovalado, pe-

sando, em média cerca de 6 a 8g. O teor de óleo fica entre 40 e 50% da semente ou amêndoa. O dendê variedade "Dura" tem uma produtividade de 3 ton cachos/ha implicando numa produção de 400kg óleo. O dendê variedade "terena" (hídrica) tem uma produtividade de 15 ton cachos/ha, implicando numa produção de 3,5 ton. óleo/ha. o que representa um rendimento de 22% em óleo.

O óleo é obtido por dois procedimentos separados. No primeiro, é removido do fruto e, no segundo, das amêndoas. O primeiro é realizado no local da plantação. O processo consiste em se cozer o fruto em grandes digestadores alimentados a vapor sob pressão, equipado com agitadores. Deste cozimento a carga passa para centrifugadores de cesta, onde, num tratamento que dura cerca de 10 min. acompanhado pela sopragem com vapor de água, separa-se o óleo. As fibras e amêndoas residuais são secadas num secador rotatório contínuo e separadas por peneiração. Das amêndoas é também removido o óleo. As fibras são queimadas nas caldeiras da fábrica de processamento. (Ver fluxograma em anexo).

Seu valor depende essencialmente do conteúdo de umidade e impurezas estranhas e do ponto de solidificação dos ácidos graxos. Seu conteúdo de água está em torno de 0,5%. O azeite de palma do comércio está sempre notavelmente ácido. O azeite recém-preparado contém ao redor de 10% de ácidos livres (calculados como ácidos palmíticos).

As características do óleo estão no quadro a seguir:

Ácidos Graxos	Valores médios
C ₁₂ - ác. láurico	0,1%
C ₁₄ - ác. mirístico	1,2%
C ₁₆ - ác. palmítico	46,8%
C ₁₈ - ác. esteárico	3,8%
C ₁₈ (1 insaturação) - ác. oléico	37,6%
C ₁₈ (2 insaturações) - ác. linoléico	10,0
C ₂₀ - ác. araquídico	0,2%
C ₂₀ (1 insaturação) - ác. vacênico	0,3%
Índice de iodo	48 - 58
Índice de saponificação:	195 - 207 (15°C) 200 - 203 (100°C)
Ponto de fusão °C	27 - 50
Ponto de solidificação °C	26 - 40
Peso específico:	0,945 - 0,947 (15°C)
Número de ácidos fixos:	95 - 98
Número de ácidos voláteis:	1
Ácidos graxos:	
P.F. (°C):	40 - 51
P.S. (°C):	40 - 49
Número de iodo dos ác. líquidos:	95

O tipo de ácidos graxos predominantes em um óleo é o fator determinante das suas características e deve ser considerado na escolha para o processamento de uma resina alquídica.

Um dos critérios de classificação dos ácidos graxos/óleos está relacionado ao poder de secagem que, por sua vez, é função do número de insaturações presentes que é determi-

nado através do índice de iodo, ou seja, a quantidade de iodo que o ácido graxo/óleo é capaz de fixar nas ligações duplas. Logo, o óleo de dendê integral é um óleo não-secativo, já que seu índice de iodo é menor que 120.

Os dados referentes ao quadro acima foram tomados para o óleo de dendê integral que é um óleo constituído de uma parte sólida (palmitina) correspondendo a aproximadamente 50% do óleo integral e uma parte líquida (oleína) correspondendo aos outros 50% restantes. Como a oleína é constituída principalmente pelo ácido oléico (C₁₈ com 1 insaturação), acredita-se que o seu índice de iodo seja mais alto que o do óleo integral dando assim propriedades semi-secativas ou secativas à oleína.

O óleo de dendê é usado na culinária afro-baiana, no processo de laminação a frio do aço na Companhia Siderúrgica Nacional (maior consumidor nacional) e em processos de fabricação de margarinas e sabões.

No óleo de dendê existe uma boa quantidade de carotenos (pro-vitamina A) e tocoferol (vitamina E). Uma tonelada de óleo de dendê contém aproximadamente 0,5 a 2 kg de carotenos e 0,5 kg de tocoferol. A demanda brasileira de carotenos está em torno de 15.000 – 18.000 Kg/ano sendo este totalmente importado. A extração dos carotenóides (corantes) deixa o óleo com uma cor amarelo pálido e o mesmo pode ser usado como óleo comestível (tipo salada) ou tipo diesel após o craqueamento. No craqueamento do óleo de dendê para a produção de diesel há uma dificuldade pois as vitaminas, contidas no óleo corado, são compostos insaturados que tendem a polimerizar-se, logo a retirada das vitaminas torna a operação tecnicamente exequível e abaixa o custo final do diesel.

Logo, o óleo de dendê configura-se num grande potencial para a substituição de importações de vitaminas no Brasil, como também na substituição de combustíveis. Nossa pesquisa se voltou para a utilização do óleo de dendê na preparação de resinas alquídicas formuladas com o pentaeritritol, que acreditamos ser mais uma importante utilização do óleo de dendê.

4. ANIDRIDO FTÁLICO

4.1. Processos de produção

O anidrido ftálico é obtido industrialmente pela oxidação em fase vapor de naftaleno ou orto-xileno de acordo com a disponibilidade das duas matérias-primas, sendo os procedimentos idênticos. Atualmente o orto-xileno está predominando devido principalmente a maior disponibilidade e menor preço.

As antecipações do anidrido ftálico produzido pela Cia. quine – Cia. de Ind. Químicas do Nordeste são:

Acidez total	99,7 min% em anidrido ftálico
Cor (fundido)	20 máx. APHA
Estabilidade (90° a 250°C)	50 máx. APHA
Ponto de Solidificação	130,5 min °C
Anidrido maléico	0,1 máx. %
Naftoquinona	0,1 máx. %

Na produção de resinas alquídicas, o anidrido ftálico concorre com o ácido iso-ftálico, anidrido maléico e ácido fumárico, porém, é o preferido por ser o de menor custo. A adição de pequenas quantidades de anidrido maléico ou ácido fumárico em uma resina alquídica melhora sua secatividade, aumenta sua viscosidade e acelera a reação em função da dupla ligação.

A substituição do anidrido ftálico pelo ácido iso-ftálico produz resinas alquídicas com melhores resistências ao calor e álcalis.

Entretanto, a reação com este ácido é mais difícil, pois há o dobro de H₂O formada na reação. O ponto de fusão do ácido iso-ftálico (343-348°C) é bem mais alto que o anidrido ftálico (131°C), a solubilidade do meio é menor e a temperatura de esterificação é mais alta. Devido ao fato de que o ácido iso-ftálico tem a funcionalidade superior à do anidrido ftálico, as resinas processadas têm maior tendência a gelificarem.

O consumo de anidrido ftálico na produção de resinas alquídicas está em torno de 0,30 t/t de resina alquídica.

5. TRABALHO EXPERIMENTAL

O Porquê do trabalho.

Há alguns anos vem se estruturando no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica – Universidade Federal da Bahia – um grupo de pesquisadores interessados em estudar e desenvolver aplicações industriais para o azeite de dendê. Com o lançamento do prêmio Metanor-Copenor de Química 1985 – “O uso do pentaeritritol na fabricação de resinas alquídicas” – alguns estudantes de Engenharia Química, que já manifestavam interesse em acompanhar os trabalhos do grupo, resolveram estudar a viabilidade da utilização do azeite de dendê na fabricação de resinas alquídicas. Este interesse foi ampliado, quando se constatou, após uma revisão bibliográfica, não haver em nenhuma das publicações consultadas estudos sobre a aplicação do azeite de dendê como matéria-prima de resinas alquídicas.

O pentaeritritol foi escolhido como o polialcool mais indicado para a realização do trabalho, haja visto que é uma restrição imposta pelo prêmio Metanor-Copenor. Além disto, prevendo que o azeite de dendê teria propriedades não secativas ou semi-secativas, o uso do pentaeritritol seria de grande importância para melhorar as características secativas das resinas, quando comparado ao glicerol e a alguns outros poliálcoois. Sabemos também que o pentaeritritol confere às resinas maior durabilidade, maior resistência à umidade e às intempéries, mais estabilidade na cor e mais brilho, resultando em melhor qualidade.

Escolhemos o anidrido ftálico por ser o reagente ácido de menor custo.

Foi de fundamental importância para a realização do trabalho o fato de que as matérias-primas necessárias são produzidas na Bahia, sendo este um fator de importância na implantação de uma unidade de produção da resina alquídica estudada, neste estado. O dendê é produzido no sul e sudeste deste estado e pode ter sua produção incrementada se novos usos forem encontrados. O pentaeritritol

e o anidrido ftálico são produzidos no Pólo Petroquímico — e Ciquine — (BA) pela Copenor — Companhia Petroquímica do Nordeste — e Ciquine — Companhia de Indústrias Químicas do Nordeste —, respectivamente.

5.2. Pré-processamento

Para que o azeite de dendê possa ser utilizado como matéria-prima na formulação de resinas alquídicas, é necessário que ele passe por um pré-processamento, cuja finalidade principal é descolori-lo e superar os seus constituintes fundamentais: oleína e palmitina. Esta separação deve ser efetuada para facilitar a descoloração e ao mesmo tempo obter matérias primas diferentes capazes de produzir resinas alquídicas com propriedades diversas.

A primeira fase deste pré-processamento consiste na filtração do azeite de dendê integral para separar a oleína (fase líquida), da palmitina (fase sólida). Em nosso trabalho de laboratório a filtração é efetuada num funil de Buchner e sob condições de vácuo. Os rendimentos obtidos são 500g de oleína e 500 g de palmitina para cada 1 Kg de azeite de dendê integral processado.

A etapa que segue a filtração é a descoloração das fases. Esta etapa consiste basicamente na retirada dos corantes que conferem cor avermelhada ao azeite, sendo que destes o principal é o caroteno. A descoloração tem grande importância econômica porque o caroteno tem grande valor comercial e alcança preços altos no mercado. Além disso o Brasil importa a totalidade do caroteno que consome. Como será visto adiante esta etapa é fundamental no estudo de viabilidade do projeto.

A operação de branqueamento é feita de maneira diversa para cada uma das fases obtidas. A descoloração da oleína (fase líquida) é feita em colunas de absorção usando carvão ativado como adsorvente. As colunas utilizadas são de vidro de leito fixo, tendo diâmetro de 3 cm e altura de leito de 17 cm (50g de carvão atvado). Como a oleína é viscosa, adiciona-se ciclo-hexano na proporção de uma parte de ciclo hexano (em peso) para duas partes de oleína (em peso) a fim de facilitar o escoamento pela coluna. Verifica-se que ao passar pela coluna uma quantidade de oleína equivalente ao peso de carvão ativado, atingi-se a saturação.

Até atingirmos este ponto, a mistura efluente da coluna é totalmente transparente. A oleína incolor é recuperada numa operação de destilação, que em experimentos de laboratório foi feita de forma descontínua. O ciclo hexano, por ser mais volátil, sai como produto de topo, enquanto que a oleína incolor, sai como produto de fundo. O caroteno absorvido no carvão ativado é recuperado fazendo-se passar pela coluna O-xileno, até que a mistura efluente esteja praticamente sem cor. Assegura-se desta forma que todo o caroteno foi recuperado. Concomitantemente, esta operação regenera o carvão que pode ser novamente utilizado. Embora não se possa determinar com precisão o rendimento em caroteno dos dados obtidos em laboratório, acredita-se que possam ser obtidos 1 a 2 Kg de caroteno por tonelada de oleína processada. Como até agora, após várias operações de branqueamento, não se verificou perda da atividade adsorvente do carvão, acreditamos que numa operação

industrial o tempo de vida médio do leito deve ser muito grande. O rendimento observado em oleína é praticamente de 100%. O-xileno, é separado do caroteno por destilação até obter-se concentração em caroteno desejado.

O branqueamento da palmitina é feito por extração com ciclo hexano. O processo consiste basicamente em misturar a palmitina bruta com uma certa quantidade de ciclo-hexano que dissolve a totalidade da palmitina. Evapora-se então o ácido hexano de forma a provocar a precipitação da palmitina. O sólido precipitado é separado por filtração a vácuo em funil de Buchner. A palmitina se apresenta no final com um sólido branco e pulverulento. Escolhemos o ciclo-hexano porque dentre os poucos solventes que tivemos disponibilidade (ciclo-hexano, álcool etílico, água, O-xileno, formol, N-butanol) foi o que apresentou melhores resultados. Contudo, devido à estreita gama de solventes analisados, podem existir solventes melhores que o ciclo-hexano. A mistura de ciclo-hexano e caroteno passa por uma coluna de carvão-ativado idêntica à já descrita anteriormente. Acreditamos que o rendimento em caroteno seja de 0,5 a 1,0kg por tonelada de palmitina processada. Este processo de clorificação da palmitina ainda está em começo de estudos.

A oleína incolor e a palmitina branca podem agora ser destinadas a fabricação de resinas alquídicas.

5.3. Reações

Nosso primeiro passo para a produção da resina foi a sua formulação. Embora pudéssemos imaginar que a oleína tivesse características semi-secativas e a palmitina fosse não-secativa, o desconhecimento das características reais destes óleos depois de processados nos levou a optar pela formulação de resinas alquídicas tipo médias em óleo, ou próximas desta faixa. Nosso objetivo na formulação foi: produzir bateladas de 250gr de resina; enquadrar as composições nos valores sugeridos no manual "Tintas" publicado pela Metanor S/A; conseguir uma constante K da resina entre 0,98 e 1,02. As formulações desenvolvidas e utilizadas neste trabalho foram as seguintes:

a) Resina I-oleína

Composição:

1. Oleína	=	139,9g	(56%)
2. pentaeritritol	=	43,2g	(17,3%)
3. anidrido ftálico	=	<u>66,9g</u>	<u>(26,7%)</u>
Total		250 g	100%

	%	E	%/E	Ea	Eb	F	Mo
1.	56	285	0,193	0,193	0,193	1	0,193 0,064
2.	17,3	35,5	0,479	—	0,479	4	0,120
3.	26,7	74	<u>0,355</u>	<u>0,355</u>	—	2	<u>0,178</u>
			0,548	0,672			0,555

K = 1,013
 R = 22,6%
 H₂O = 8,13ml

b) *Resina II – palmitina*

Composição:

1. Palmitina	141,3g	(56,5%)
2. pentaeritritol	41,1g	(16,4%)
3. anidrido ftálico	<u>67,6g</u>	(27,1%)

Total 250g

%	E	%/E	Ea	Eb	F	Mo
1. 56,5	274,5	0,200	0,200	0,200	1	0,200 0,067
2. 16,4	35,5	0,451	—	0,479	4	0,123
3. 27,1	74	0,355	<u>0,355</u>	—	2	<u>0,178</u>
			0,555	0,651		0,558

Onde:

E = Equivalente-grama
 Ea = número de equivalentes-ácidos
 Eb = número de equivalentes básicos
 F = funcionalidade
 Mo = número de moléculas
 K = Constante da resina
 R = Excesso de hidroxila
 H₂O = Água formada na reação.

Para a produção da resina utilizamos os seguintes equipamentos: balão de 3 bocas esmerilhados com capacidade de 1 litro, condensador de bolas com comprimento de 1 metro, 01 “trap” com capacidade de 10 ml, 1 agitador de palheta rotativa, 1 termômetro de vidro com graduação de 0-400°C, 1 manta de aquecimento, 1 pipeta de 10ml para retirada de amostra.

Cumpre salientar que embora soubéssemos da importância da utilização da atmosfera inerte no processamento da usina, para evitar o seu escurecimento, não a utilizamos porque não havia disponibilidade de N₂ e CO₂ para o nosso trabalho. Portanto, como a análise da cor do produto final não seria adequada para caracterizá-lo, utilizamos a oleína e palmitina não clorificadas nos nossos testes, pois preferimos concentrar nossos esforços, na análise da reação, a clorificar grande quantidade de óleo que seria oxidado e escurecido durante a reação. Salientamos também que o azeite de dendê utilizado nas nossas pesquisas é o mesmo utilizado na extração de caroteno no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da UFBA, o qual contém menos de 0,5% de água.

No processamento da resina, tanto com oleína quanto com palmitina, utilizamos o mesmo procedimento experimental. O processo de fabricação envolveu 02 etapas: a alcoólise e a esterificação. A alcoólise foi utilizada porque partimos do Óleo natural e não diretamente de um ácido graxo, e sabemos que o poliácido é insolúvel no óleo.

A primeira fase do processamento é a alcoólise. Durante esta fase reagíamos o óleo com o pentaeritritol fundido a 230°C, na presença de 0,2g de hidróxido de cálcio como catalisador.

Durante a reação tomávamos amostras da mistura reacional e fazíamos o teste de tolerância entre uma parte desta e duas de metanol, para verificar quando a alcoólise estava terminada. Quando não ocorria turvação admitíamos o final da reação.

A segunda fase do processamento é a esterificação. Para a realiação da esterificação resfriávamos o meio até 190°C e adicionávamos o anidrido ftálico juntamente com 12,5g de tolueno (5% do peso da resina). Era feito o requecimento a 230°C, temperatura esta mantida durante toda a reação. Acompanhávamos o andamento da reação pela quantidade de água recolhida no “trap”. Considerávamos a reação terminada quando eram recolhidos 8,5ml de água.

Observamos que o tempo médio de duração da alcoólise foi de 30min, tanto para a palmitina quanto para a oleína. Já o tempo médio de esterificação foi de 1 hora, também para os dois óleos utilizados. Estes resultados foram surpreendentes visto que os tempos de esterificação típicos variam de 8 a 12 horas. Algumas publicações citam tempos de esterificação menores, mas nunca inferiores a três horas e meia.

Para confirmarmos os nossos resultados e obtermos um parâmetro de comparação, fizemos uma batelada utilizando o óleo de soja no lugar da oleína e mantivemos os outros reagentes na mesma proporção. As proporções foram mantidas porque o equivalente-grama do óleo de soja é bastante próximo do da oleína e a manutenção das quantidades dos reagentes é fundamental para a obtenção da mesma quantidade de água.

c) *Resina III – Óleo de Soja:*

Composição:

1. Óleo de soja	=	139,9g	(56%)
2. pentaeritritol	=	43,2g	(17,3%)
3. Anidrido ftálico	=	<u>66,9g</u>	(26,7%)

250g 100%

%	E	%/E	Ea	Eb	F	Mo
1. 56	296	0,193	0,188	0,188	1	0,188
2. 17,3	35,5	0,479	—	0,479	4	0,120
3. 26,7	74	0,355	<u>0,355</u>	—	2	<u>0,178</u>
			0,543	0,667		0,549

K = 1,011
 O = 22,8%
 H₂O = 8,13ml

O tempo de esterificação desta última batelada foi de 2 horas e 30 minutos. Este tempo encontrado se aproxima mais dos encontrados na literatura e mostra a grande diferença quando comparado ao tempo de esterificação com o óleo de dendê. A diferença entre os valores encontrados e

os da literatura pode ser devido ao tipo de acompanhamento por nós efetuado, pouco rigoroso. Contudo, o mais importante é a diferença acentuada entre os tempos de processamento do óleo de soja e do óleo de dendê. Esses resultados foram constantes em todas as bateladas que fizemos. (Seguem em anexo gráficos de acompanhamento da esterificação com a palmitina e com a oleína). Como veremos mais adiante esta diferença de tempo é fundamental para a viabilidade econômica do projeto.

Foi observado em laboratório que as resinas resultantes apresentavam as mesmas viscosidades aparentes. Com relação ao aspecto observamos que a resina obtida dos óleos de dendê apresentavam impurezas em suspensão, enquanto a da soja se apresentava límpida. Acreditamos que estas impurezas sejam formadas pela polimerização conjunta de algumas vitaminas contidas no óleo de dendê, as quais seriam normalmente retiradas durante o processo de clorificação, não efetuado. Mesmo sem termos utilizado óleos de dendê clorificados, observamos que as resinas obtidas destes eram muito mais claras que as resinas obtidas do óleo de soja, apresentando as primeiras cor caramelada e a última cor preta (embora límpida). As diferenças de cor podem ser devidas aos diferentes tempos de reação embora saibamos que a maior parte da oxidação pelo ar ocorra durante a alcoólise.

Com relação às características secativas das resinas obtidas afirmamos que a palmitina é óleo não-secativo e que a oleína é semi-secativa. Comparando com a resina obtida do óleo de soja, a resina com o óleo de dendê apresenta características bem melhores, com tempo de secagem menor.

Também notamos que a resina resultante apresenta brilho inicial elevado e que o mantém após aplicação em madeira (teste efetuado no Instituto de Química da UFBA).

5.4. Análise Econômica

Faremos agora uma análise superficial comparativa entre as atuais rotas de processamento do óleo de dendê e a rota por nós proposta para a produção de resinas alquídicas.

A rota usual separa o óleo de dendê integral em palmitina (vendida para saboarias) e oleína (vendida como óleo comestível). Neste caso, usando os preços mostrados na tabela I o lucro da operação é de Cr\$ 450/kg de óleo de dendê processado. Entretanto, alguns produtores utilizam eles mesmos a palmitina para fabricação de sabão não a vendido para outras. Neste caso, como mostrado na Tabela II o lucro da operação é de Cr\$ 6.210/Kg de óleo de dendê integral processado.

Se modificarmos esta rota usual e separarmos do óleo integral a palmitina (vendida para a fabricação de sabão) e a oleína (utilizando-a para a fabricação de resina alquídica) teremos como mostrado na tabela III um lucro da operação de Cr\$ 6.730/Kg de óleo de dendê processado.

A Tabela IV mostra a análise econômica da resina alquídica formulada com óleo de soja feita por nós em teste de bancada no laboratório. O lucro total da operação é de Cr\$ 11.564,00/kg de óleo de soja processado.

Na oleína obtida, desejando-se fabricar resinas alquídicas, duas rotas são possíveis: a) fabrico a resina com a oleí-

na; b) vendo a oleína, compro óleo de soja e fabrico resina com ele (tabelas V e VI, respectivamente).

Primeiramente, é-se levado a pensar que a operação b é a mais viável. Contudo, lembremos que podemos processar maior quantidade de resina com o óleo de dendê do que com o óleo de soja. Chamemos de y o número de bateladas de resina com oleína enquanto se processa uma batelada com o óleo de soja. Neste caso, teremos (para bateladas de 895 g de resina).

$$\begin{aligned} \text{Lucro com oleína} &= y \times 4.710 \\ \text{Lucro com óleo de soja} &= 6.910 \end{aligned}$$

Para que a operação com oleína seja viável, é necessário que $4710y$ seja maior que 6.910. Temos, assim, que y deve ser maior que 1,47.

Se levarmos em conta os tempos de reação obtidos experimentalmente, de 1 hora e 30 minutos para a fabricação de resinas alquídicas com óleo de dendê e 3 horas para o óleo de soja, temos que y é igual a 2 e, portanto, maior que 1,47, tornando a operação viável. Em outras palavras, com uma mesma instalação industrial, produzimos mais resina com o óleo de dendê que com o óleo de soja, aumentando os lucros. Ou ainda, para uma produção fixa, a fábrica que processa óleo de dendê pode ser menos e menos onerosa.

Se acoplarmos à fabricação de resinas alquídicas com oleína, a produção de sabão a partir da palmitina extraída do óleo integral, teremos um lucro ainda bem mais expressivo, como mostrado na tabela VII. O lucro chega a Cr\$. . . 12.490,00/Kg de óleo de dendê processado.

Os rendimentos podem ainda ser bem maiores se destinarmos a palmitina à produção de resinas alquídicas. Devido às suas propriedades e preço baixo, ela se revela como possível substituinte do óleo de coco no processamento de resinas não-secativas. Ainda mais que a operação lateral de retirada de caroteno, para branqueamento, é bastante lucrativa. Contudo, nos abstermos de fazer uma análise econômica desta rota de produção, pois o processo de clarificação da palmitina ainda não produziu resultados suficientes para que possamos falar em rendimentos, qualidade do produto final, etc. Também a resina obtida da palmitina foi a menos estudada por nós, além de não termos efetuado testes com o óleo de coco.

6. CONCLUSÃO

Pela análise feita neste trabalho, o projeto de fabricação de resinas alquídicas, formuladas com pentaeritritol e oleína, como uma etapa do processamento do óleo de dendê, se mostra viável e exequível, apesar de maiores pesquisas serem necessárias para o aperfeiçoamento deste resultado. Além disto, chamamos a atenção de que a oleína possa substituir os óleos de soja e de mamona em resinas semi-secativas e secativas e que a palmitina tem potencialidade para ser utilizada como opção na formulação de resinas não-secativas.

Descobrimos que os tempos de reação para obtenção de resinas com óleo de dendê são muito menores que os nor-

malmente reportados na literatura. As resinas por nós obtidas com oleína também apresentaram, em vários aspectos, propriedades superiores às obtidas com óleo de soja, como cor, propriedades secativas, brilho, etc.

Pesquisas estão sendo efetuadas no Departamento de Engenharia Química da UFBA, visando o aperfeiçoamento na fabricação de resinas alquídicas com a oleína, e a palmitina, tendo o pentaeritritol como o poli-ol. Espera-se, assim, poder-se caracterizar melhor as resinas obtidas, potencialidades de aplicação e de substituição de produtos já existentes no mercado, ampliando as rotas de processamento do óleo de dendê pela indústria química.

Gráfico I
Acompanhamento da Esterificação de Batelada com Oleína

Quantidade de água recolhida (ml)

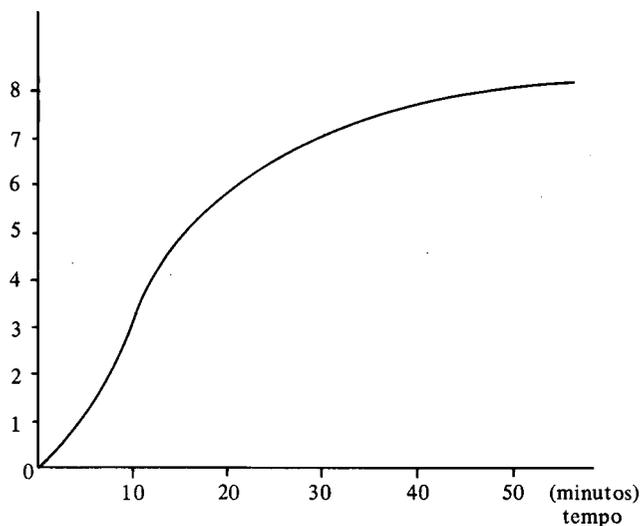


Gráfico II
Acompanhamento da Esterificação de Batelada com Palmitina

Quantidade de água recolhida (ml)

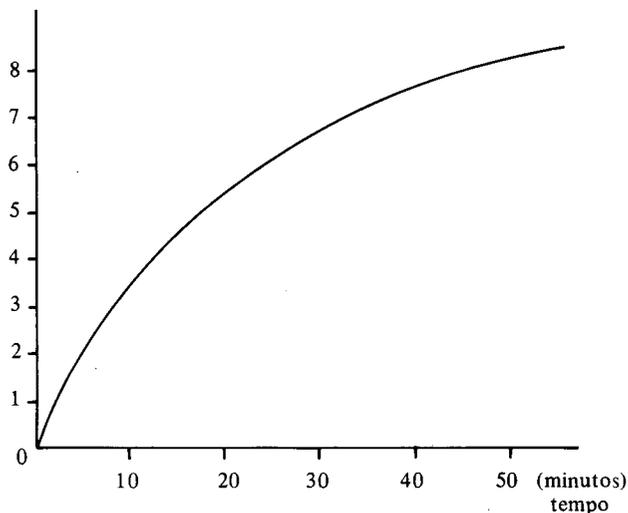


TABELA I
FILTRAÇÃO DO ÓLEO DE DENDÊ

Produto	Preço/Kg (Cr\$) (1)	Quantidade	Valor (2)
Óleo integral	5.800	1 kg	- 5.800
Oleína	8.000	0,5 kg	+ 4.000
Palmitina	4.500	0,5 kg	+ 2.250

(1) Preços de mercado em Salvador

(2) Valor negativo significa compra e positivo, venda.

Lucro = Cr\$450

TABELA II

FABRICAÇÃO DE SABÃO COM PALMITINA

Produto	Preço/Kg (Cr\$) (1)	Quantidade	Valor (2)
Óleo integral	5.800	1 kg	- 5.800
Soda	1.500	76 g	- 120
Cargas (variadas)	970	260 g	- 270
Oleína	8.000	0,5 Kg	+ 4.000
Sabão	10.000	0,84kg	+ 8.400

(1) Preços de mercado em Salvador

(2) Valor negativo significa compra e positivo, venda.

Lucro = Cr\$6.210

TABELA III

FABRICAÇÃO DE RESINAS ALQUÍDICA COM A OLEÍNA E VENDA DA PALMITINA PARA SABOARIAS

Produto	Preço/Kg (Cr\$) (1)	Quantidades	Valor (2)
Óleo integral	5.800	1 Jg	- 5.800
Palmitina	4.500	0,5kg	+ 2.250
Caroteno	5.000.000	0,000350kg	+ 1.750
Ciclohexano	2.800	25 g	- 70
Xileno	2.800	25 g	- 70
Carvão ativo	4.000	10 g	- 40
Tolueno	2.450	45 g	- 110
Anidrido ftálico	5.508	239 g	- 1.320
Pentaeritritol	12.000	155 g	- 1.860
Resina alquídica	13.410	895 g	+ 12.000

(1) Preços de mercado em Salvador

(2) Valor negativo significa compra e positivo, venda.

Lucro = 6.730.

TABELA IV

FABRICAÇÃO DE RESINA ALQUÍDICA COM
ÓLEO DE SOJA

Produto	Preço/Kg (Cr\$) (1)	Quantidade	Valor (2)
Óleo de soja	5.800	1 kg	- 5.800
Anidrido ftálico	5.508	478 g	- 2.670
Pentanitritol	12.000	309 g	- 3.710
Tolueno	2.450	90 g	- 220
Resina	13.410	1.787 g	+ 23.964

(1) Preços de mercado em Salvador

(2) Valor negativo significa compra e positivo, venda

Lucro = Cr\$ 11.564

TABELA V

VENDA DA OLEÍNA E FABRICAÇÃO DE RESINA
COM ÓLEO DE SOJA

Produto	Preço/Kg Cr\$ (1)	Quantidade	Valor (2)
Troca de oleína por óleo de soja	8.000	0,5 kg	+ 1.100
Óleo de soja	5.800	0,5 kg	- 2.900
Tolueno	2.450	45 g	- 110
Anidrido ftálico	5.508	239 g	- 1.320
Pentaeritritol	12.000	155 g	- 1.860
Resina alquídica	13.410	895 g	+ 12.000

(1) Preços de mercado em Salvador

(2) Valor negativo significa compra e positivo venda.

Lucro = Cr\$ 6.910.

TABELA VI

FABRICAÇÃO DE RESINA COM OLEÍNA

Produto	Preço/Kg (Cr\$) (1)	Quantidade	Valor (2)
Oleína	8.000	0,5kg	- 4.000
Tolueno	2.450	45g	- 110
Anidrido ftálico	5.508	239g	- 1.320
Pentaeritritol	12.000	155g	- 1.860
Resina alquídica	13.410	895g	+ 12.000

Lucro = Cr\$ 4.710

TABELA VII

FABRICAÇÃO DE RESINA ALQUÍDICA COM OLEÍNA
E FABRICAÇÃO DE SABÃO COM PALMITINA

Produto	Preço p/Kg (Cr\$) (1)	Quantidade	Valor (2)
Óleo integral	5.800	1 kg	- 5.800
Soda	1.500	76 kg	- 120
Cargas (variadas)	970	260 g	- 270
Sabão	10.000	0,84 kg	+ 8.400
Caroteno	5.000.000	0,00035 kg	+ 1.750
Ciclohexano	2.800(a)	25 g	- 70
Xileno	2.800(b)	25 g	- 70
Carvão ativo	4.000	10 g	- 40
Tolueno	2.450(c)	45 g	- 110
Anidrido ftálico	5.508	239 g	- 1.320
Pentanitritol	12.000	155 g	- 1.860
Resina alquídica	13.410	894 g	+ 12.000

(a) Cr\$ 3.500/1 x 0,779 g/ml = Cr\$ 2.726/kg

(b) Cr\$ 3.040/1 x 0,881 g/ml = Cr\$ 2.678/kg

(c) Cr\$ 2.830/1 x 0,866 g/ml = Cr\$ 2.450/kg

(1) Preços de mercado em Salvador

(2) Valor negativo significa compra e positivo, venda.

Lucro = Cr\$ 12.490

OBS: O preço da resina com oleína foi considerado igual ao da resina com óleo de soja

Bibliografia

- 1 Tintas - Metanor S/A Copenor, jul. 1985.
- 2 Química Analítica Aplicada II - V. Villavecchia, Editorial Gustavo Gili - Barcelona.
- 3 OTHMER, Kirk - Encyclopedia of Chemical Technology.
- 4 Manual Econômico da Indústria Química. CEPED - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento. Camaçari. Ba. 1983.
- 5 Chemical Economics Handbook - Stanford - PEP-Stanford.
- 6 Revista Química e Derivados - Out/1985.
- 7 Revista Plástico Moderno. Out/1985.

ARTIGOS

- Metodologia para caracterização químico-morfológica dos carvões brasileiros de alto teor de minérios, D.R. Arantes e W.Way, 3
- ¹³C NMR and stereochemistry of i-β-phenylethylcyclohexanol derivatives obtained by synthesis, O.A.C. Antunes, R.A. Barnes and R. Braz Filho, 12
- Análise da matéria orgânica de origem sedimentar. Isolamento de ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, M.R. Loureiro, F.R. Aquino Neto e J.N. Cardoso, 15
- Nomenclatura dos compostos orgânicos. Parte IV. Compostos orgânicos funcionalizados. Uma proposta simplificada, R.B. Alencastro e L.F. Wircker, 19
- Teste de avaliação de colunas capilares para cromatografia com fase gasosa de alta resolução, J.N. Cardoso e F.R. Aquino Neto, 58
- Ácido 3-β-O-β-D-glicopiranosil-21-β-E-cinamoiloxiolean-12-EN-28-oico, um novo triperno glicosídico de enterolobium contorsiliquum (Vell.) morong, M.C.C. Delgado, M.S. Silva e R. Braz Filho, 119
- Sistema gravitacional de alimentação de líquido com vazão constante para uso em análise por injeção em fluxo, J.C. Andrade, M. Ferreira e N.Baccan, 123
- Programa de cálculo de constantes de equilíbrio e variação de entalpia para microcomputadores pela técnica do "mapeamento do poço". Emprego em titulações calorimétricas, Y.Gushikem, A.P. Chagas e C.M.M. Costa, 129
- Análise conformacional dos isômeros do 2,3 (acetato de metila)-5-(pentanoato de metila)-tetraidrofurano, E.R. Maia e G.C. Magalhães, 191
- Determinação de arsênio por geração de hidretos e absorção atômica em plantas, J.Nieniewska e A.J. Curtius, 194
- Estudo eletromérico sobre arseniatos de samário em função do pH, S. Prasad, 198
- Temperatura final e energia global de ativação da chama, H.Y.E. Safieh e R.M. Branco, 211
- Velocidade fundamental de propagação e espessura da frente de chama: conceitos e medidas, H.Y.E. Safieh e R.M. Branco, 214
- A química de José Bonifácio, C.A.L. Filgueiras, 263
- Alguns aspectos da química no século XVIII, A.P. Chagas, 268
- Uma nova espécie do gênero Croton e as ações farmacológicas inesperadas de alguns dos seus constituintes químicos, M.A.B. Menezes, M.I.L. Machado, A. Craveiro e M.Z. Rouquayrol, 271
- Filariose – endemia à busca de eficientes quimioterápicos, N. Duarte e T.C.B. Tomassini, 273

REVISÕES

- Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: Uma revisão, M.A. De Paoli e R.K. Menescal, 133
- Métodos comparados na determinação da estrutura de querogénios, E.R. Lachter, R.T. Mattos e A. Costa Neto, 141

- Entalpias de ligação metal de transição – ligando em complexos do tipo $M(\eta^5-C_5H_5)_2L_2$, J.A.M. Simões, 152
- Usos e limitações das técnicas eletroquímicas na análise de reações de transferência eletrônica homogêneas e heterogêneas, E.A. Ticianelli, L.A. Avaca e E.R. Gonzales, 160
- Biophysical studies of some drug/microbial cell interactions: An outline, A.E. Beezer, 202

NOTAS TÉCNICAS

- Determinação espectrofotométrica de Tório com arsenazo III em amostras ambientais, M.A.P. do Rio e J.M. Godoy, 98
- Uma mesa com elevação motorizada de fácil construção, D.E. Nicodem, C.V. Souza e D.A. Lima, 210
- Técnicas de síntese em atmosfera inerte, O.L. Alves, 276

EDUCAÇÃO

- Símbolos, grandezas e unidades por cursos introdutórios de química, A. Tomy, 68
- Exercícios de eletroquímica através da operação prévia e dos aspectos qualitativos: Descrição e considerações sobre resultados de aplicação, D.R. Hartwig, 74
- Ensino de química geral na universidade: Relato de uma experiência para definição de objetivos de ensino, R.A. Silva, S.P. Botomé e D.G. Souza, 80
- Funções ortogonais e o método de Schmidt, R. Custódio, 89
- Titulações ácido-base com auxílio de microcomputadores, 91
- O mercado de trabalho para químico de nível superior visto através de anúncios classificados em "O Estado de São Paulo", R.C. Rocha Filho e R.C. Carlsen, 166
- A utilização do cotidiano no ensino da química, A.M. Teno, J.B. Valim, J.F. Andrade, N.A.L. Sicca, N.R. Stradiotto e Y. Iamamoto, 172
- Acesso à universidade: Uma proposta de habilidades mínimas envolvendo conhecimentos de química, R.R. Silva; C.M.P. Marques, A.N. Senapeschi e R.C. Rocha-Filho, 173
- Experiências e analogias simples para o ensino do conceito em química. II-rendimento de processos físicos e químicos, R.C. Rocha-Filho, 208

COMUNICAÇÕES

- Synthesis and characterization of metallic derivative of 2-ethyl-piperidine dithiocarbamic acid, J.M.B. Oliveira, J.E.X. Matos e L.M.L. Vieira, 109
- Solvent extraction of Cu(II) with agmod – Part III, O. Fatibello Filho, 111
- Um estudo sobre o complexo do dioxomolibdeno(VI) com salicilaldoxima, A.M.V. Viveiros e M.C.R.S. Varela, 113
- Safrole as starting material for the synthesis of 3-alkyl muconic acid monomethyl esters and 4,4-dialkyl butenolides, P.R.R. Costa, S. Pinheiro e C.C. Lopes, 177

The synthesis of 2,3-dimethoxyphthalide (meconine, 1a) and 2-benzoyloxyphthalide (1b), and their reaction with 2-lithiumfuran, C.C. Lopes e P.R.R. Costa, 178

Use of closed vessels for sulfur determination in organic compounds, A.C. Teixeira, A.C.S. Costa, H. Polli e S.E. Lobo, 179

Effect of temperature on the extraction of Ni(II) by lauric acid. Part IV, O. Fatibello Filho e M.S. Castilho, 181

An improved procedure for the crystal growth of β -LiIO₃, O.S. Alves and Mendes Filho, 183

Twist sense determination on micellar cholesteric lyotropic mesophases, M.R. Alcântara and A. Vanin, 185

¹³C NMR of isopimarane diterpenes. Part 4. Diterpenes from *Vellozia patens*, A.C. Pinto, M.R. Figueiredo, L.C. Brito and A.L. Pereira, 222

The electrochemical oxidation of (benzylideneacetone) dicarbonyltriphenylphosphineiron(0) complex in dimethylformamide, A.V. Benedetti, V.M. Nogueira, E.J.S. Vichi and E. Stein, 219

Eugenol as starting material for the synthesis of 3-alkylmuconic acid and dimethyl esters and 3-alkyladipic acid dimethyl esters, S. Pinheiro, C.C. Lopes and P.R.R. Costa, 221

Coordination compounds between lanthanide ions and 1,2-bis(propylsulfinyl)ethane, A.M. Andrade and J.A.P. Holanda, 283

DIVULGAÇÃO

A obtenção de produtos químicos por cultura de tecidos vegetais, A.P. Seabra, 63

ASSUNTOS GERAIS

Julgamento científico por pares, R. Meneghini, 94

Programa de auxílio à pesquisa do CNPq na área de química, A.J.A. Aquino, 96

PRÊMIO METANOR-COPENOR

O uso de pentaeritritol na fabricação de resinas alquídicas, J.R. Silva, C. Trufem Filho, K.L. Silva Filho, 288

O uso de pentaeritritol na fabricação de resinas alquídicas, J.C.S. Andrade, J.C.C.S. Pinto, M.C.P. Silva, N.L. Eduardo, T. Dias Junior, T.L.M. Alves, C.T. Machado e M. Facio, 292

ÍNDICE DOS AUTORES, QUÍMICA NOVA, VOL. 9, 1986

Alcântara, M. Regina, 185
 Alencastro, R. Bicca, 19
 Alves, Oswaldo Luis, 183, 276
 Alves, Tito L.M., 292
 Andrade, João Carlos, 123
 Andrade, José Celio S., 292
 Andrade, José F., 172
 Andrade, Zilmar Mendonça, 283
 Antunes, Octavio A.C., 12
 Aquino, A.J.A., 96
 Aquino Neto, Francisco R., 15, 58
 Arantes, D.R., 3
 Avaca, Luis A., 160

Baccan, Nivaldo, 123
 Barnes, Roderick A., 12
 Beezer, Anthony E., 202
 Benedetti, Assis V., 219
 Bezerra, Maria Z.B., 271
 Branco, R.M., 214
 Brito, Lavinia C., 222
 Botomé, Silvio P., 80
 Braz Fº R., 12, 119

Cardoso, Jari N., 15, 58
 Carlsen, Ricardo C., 166
 Carvalho, Marcilio M., 210
 Castilho, Mara Silvia, 181
 Chagas, Aécio P., 129, 268
 Costa, A.C. Spinola, 179
 Costa, Creusa M.M., 129
 Costa, Paulo R.R., 177, 178, 221
 Costa Neto, Adelina, 141
 Craveiro, Afranio A., 271
 Curtius, Adilson J., 194
 Custódio, Rogério, 89

De Paoli, Marco A., 133
 Delgado, Maria Célia C., 119
 Dias Jr., Teodoro, 292

Duarte, Nilo, 273
 Eduardo, Norma L., 292
 Facio, Miguel, 292
 Fatibello Fº, Orlando, 111, 181
 Ferreira, Mônica, 123
 Figueiredo, Maria R., 222
 Filgueiras, Carlos A.L., 263
 Godoy, J.M., 98
 González, Ernesto R., 160
 Gushikem, Yoshitaka, 129
 Hartwig, Dácio R., 74
 Holanda, João A.P., 283
 Iamamoto, Yassuko, 172
 Jardim, Wilson F., 91
 Lachter, Elizabeth Roditi, 141
 Lima, Domingos A., 210
 Lobo, Suely E., 179
 Lopes, Claudio C., 177, 178, 221
 Loureiro, Maria Regina B., 15
 Luengo, C.A., 3

Machado, Caetano T., 292
 Machado, Maria Iracema L., 271
 Magalhães, Gouvan C., 191
 Maia, Elaine R., 191
 Marques, Clélia M.P., 173
 Matos, José Everardo Xavier, 109
 Mattos, Regina Teixeira, 141
 Mendes Fº, Josué, 183
 Meneghini, Rogério, 94
 Menescal, Rogério K., 133
 Nicoden, David, 210
 Nieniewska, Jolanta, 194
 Nogueira, Wania M., 219

Oliveira, José Maria Barreto, 109

Pereira, Anibal L., 222
 Pinheiro, Sergio, 177, 221
 Pinto, Angelo C., 222
 Pinto, José Carlos C.S., 292
 Polli, Humberto, 179
 Prasad, Shiva, 198
 Rio, M.A. Pires, 98
 Rocha Fº, Romeu C., 166, 173, 208
 Rouquayrol, Maria Zelia, 271

Safieh, H.Y.E., 211
 Seabra, Affonso P., 63
 Senapeschi, Alberto N., 173
 Sicca, Natalina A.L., 172
 Silva, José Roberto, 288
 Silva, Marcelo S., 119
 Silva, Marcio C.P., 292
 Silva, Roberto R., 80, 173
 Silva, Fº, João Luiz, 288
 Simões, J.A. Martinho, 152
 Souza, Cidnei V., 210
 Souza, Deisy G., 80
 Stein, Edson, 219
 Stradiotto, Nelson R., 172

Teixeira, Álvaro C., 179
 Teno, Alice M., 172
 Ticianelli, Edson A., 160
 Tomassini, Therezinha C.B., 273
 Tomy, Arlindo, 68
 Trufem Fº, Constantino, 288

Valim, João B., 172
 Vanin, Atilio, 185
 Varela, Maria C.R.S., 113
 Vichi, Eduardo J.S., 219
 Vieira, Lucia Maria Lopes, 109
 Viveiros, Adelaide M.V., 113

Way, W., 3
 Wircker, Laura F., 19