

Polimerização dos Ácidos Resínicos: Uma Breve Revisão

Andreia Soares¹ e Miguel Pestana¹

Sumário. Por destilação da gema (resina) do Pinheiro obtém-se duas frações – a aguarrás (essência de terebintina) e a colofónia (pez). Esta é a fração pesada da gema e, também, o seu principal constituinte, tendo como constituintes ácidos resínicos (90%) e pequenas quantidades de compostos neutros (10%).

Embora a composição dos ácidos resínicos possam variar com a espécie de pinheiro, eles são sobretudo do tipo abiético e, em pequena quantidade, do tipo pimárico.

Estes ácidos tipo abiético são compostos diénicos muito instáveis, o que é evidenciado pelas reações sobre ligações duplas.

A polimerização ocorre pela ação de um ácido forte e/ou calor sobre os ácidos tipo abiético, tendo como resultado das primeiras (as reações com ácidos fortes), a formação de dímeros e de pequenas quantidades de trímeros. Do mesmo modo, também foi descrito a dimerização térmica da colofónia, onde os seus produtos reacionais são ácidos monobásicos diméricos.

Palavras-chave: Colofónia; Derivados; Produção; Química; Aplicações.

Polymerization of Resin Acids: A Brief Review

Abstract. From distilling the pine resin, we obtained two fractions – turpentine and rosin. Rosin is the heavy fraction from pine resin and also its main constituent, where constituents are the resin acids (90%) and small amounts of neutral compounds (10%).

Although the composition of resin acids may vary depending of the pine species and they are mainly the abietic type and, to a small quantities, of the pimaric type.

These abietic-type acids are very unstable dienic compounds, which is slowed by the reactions on double bonds.

Polymerization occurs by the action of a strong acid and/or heat on abietic-type acids. The first ones, reactions with strong acids, results dimers and small amounts of trimers.

¹Instituto Nacional de Investigação Agrária e Veterinária, I.P. Av. da República, Quinta do Marquês, 2780-159 OEIRAS, Portugal.

E-mail: miguel.pestana@iniav.pt

Likewise, the thermal dimerization of rosin has also been described, where its reaction products are dimeric monobasic acids.

Key words: Rosin; Derivates; Production; Chemistry; Applications.

Polymérisation des Acides Résiniques: Bref aperçu

Résumé. En distillant la résine de pin, deux fractions sont obtenues - la térébenthine (essence de térébenthine) et la colophane. Il s'agit de la fraction lourde de la résine et aussi de son constituant principal, ayant comme constituants des acides résiniques (90%) et de petites quantités de composés neutres (10%).

Bien que la composition des acides résiniques puisse varier selon les espèces de pin, ils sont principalement de type abiétique et, dans une moindre quantité, de type pimarique.

Ces acides de type abiétique sont des composés diéniques très instables, ce qui est mis en évidence par les réactions sur les doubles liaisons.

La polymérisation se produit par l'action d'un acide fort et/ou de la chaleur sur des acides de type abiétique. Par le premiers (réactions avec des acides forts) ont obtenu de dimères et de petites quantités de trimères. De même façon, la dimérisation thermique de la colophane a également été décrite, où ses produits de réaction sont des acides monobasiques dimères.

Mots-clés: Colophane; Dérives; Production; Chimie; Applications.

Introdução

A Colofónia (pez) é o principal constituinte da gema do Pinheiro, obtida por destilação. Este material sólido, contém ácidos resínicos diterpênicos (90%) e pequenas quantidades de compostos neutros (10%).

Os ácidos resínicos presentes na colofónia são sobretudo do tipo abiético (abiético, neoabiético, levopimárico, de-hidroabiético, e palústrico), havendo também, em pequena quantidade, do tipo pimárico (pimárico, isopimárico, e sandaracopimárico) – Figura 1.

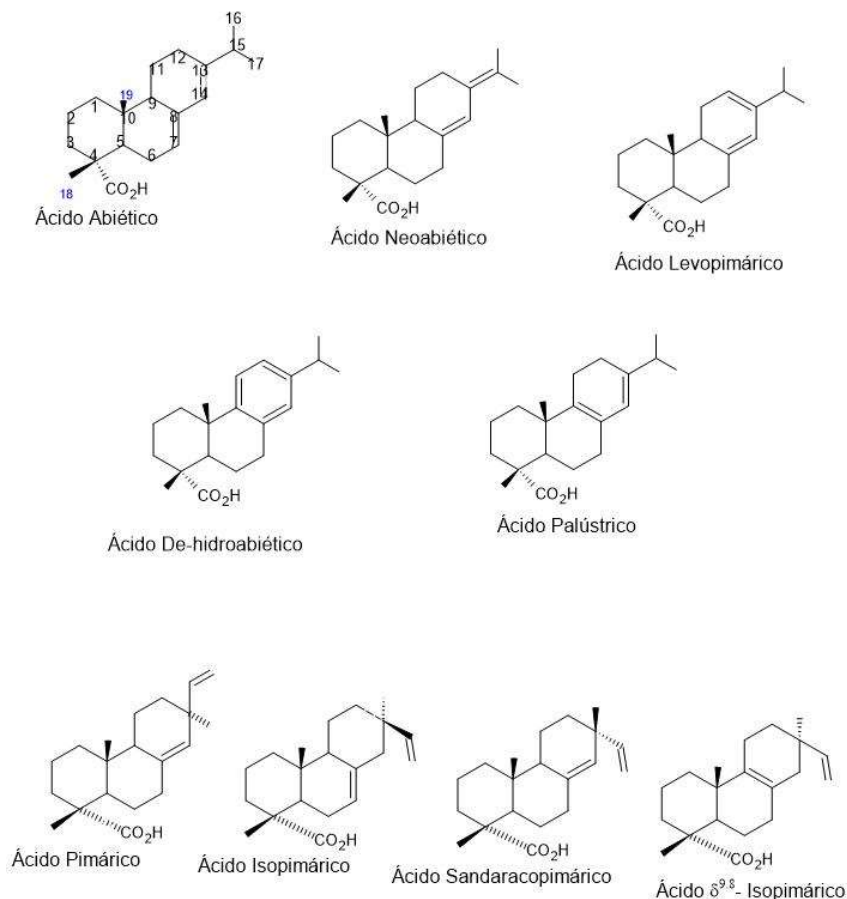


Figura 1 - Ácidos resínicos do tipo abiético

A presença de pequenas quantidades de compostos neutros - como anidridos, fenóis, esteróis (principalmente sitosterol) de aldeídos diterpênicos e de álcoois - podem afetar as propriedades e as aplicações das resinas comerciais.

Porém, o importante está na composição de ácidos resínicos, que podem variar com a espécie de pinheiro donde provém, assim como do processo de obtenção.

Química dos Ácidos Resínicos

A colofónia quando exposta ao ar e à luz, tende a escurecer, perdendo propriedades químicas e físicas. Tal facto deve-se à alta percentagem ($\approx 90\%$) de ácidos tipo abiético - Figura 1 -, compostos muito instáveis em relação à oxidação atmosférica, uma vez que possui um sistema diénico - Figura 2.

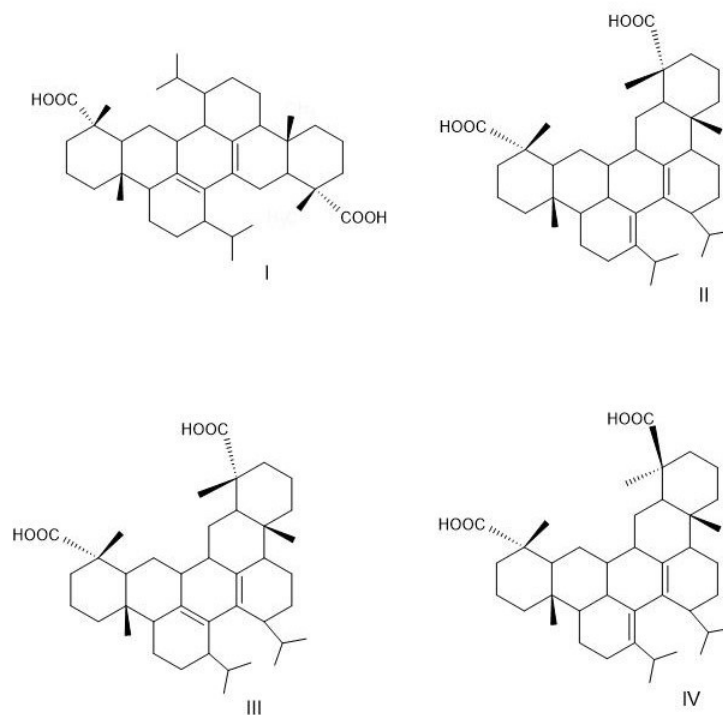


Figura 2 - Compostos com sistema diénico presente na colofónia

A instabilidade do ácido abiético é tradicionalmente superada por reação sobre ligações duplas: hidrogenação, dismutação, condensação diénica (reação de Diels-Alder) e dimerização.

Destas, iremos realçar a reação de dimerização catiónica da colofónia em presença de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ou H_2SO_4 concentrado.

Pelos trabalhos efetuados por GIGANTE (1986), conclui-se que para as reações catalisadas por $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ são os solventes diclorometano e benzeno que têm o melhor desempenho, sendo para o caso do catalisador H_2SO_4 , tendo como solvente o clorofórmio, alcança-se um rendimento de 57%.

A reação de dimerização dá origem a uma mistura, complexa de dímeros, vulgarmente designados por ácido diabiético (compostos de estrutura parcialmente conhecida) e ácido dehidroabiético.

Dimerização da Colofónia

A Colofónia polimerizada é preparada por ação de ácidos inorgânicos fortes ou de ácidos de Lewis e/ou calor sobre os ácidos abietadienóicos.

Com o objetivo de otimizar as condições da reação de polimerização da colofónia têm sido estudadas variadas condições reacionais para a polimerização ou dimerização dos ácidos resínicos. A literatura sobre este assunto incide principalmente sobre a dimerização do ácido abiético, como ponto de partida para o estudo da dimerização da colofónia (GIGANTE, 1986a).

O primeiro trabalho que descreve a reação foi publicado por GRUN *et al.* (1919). Estes autores estudaram a ação do ácido sulfúrico (como catalisador) sobre a colofónia em solução em éter de petróleo, tendo obtido um produto que foi caracterizado como um éster interno dum hidroxácido sulfonado.

Seguiram-se inúmeros trabalhos com ácido sulfúrico em solventes aromáticos (RUMMELSBURG, 1936) e, em 1938, RUMMELSBURG (1938) patenteava o primeiro trabalho que referia a utilização do trifluoreto de boro (BF_3) e de complexos de BF_3 ; o dietileterato de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) e o trofluoreto de boro/ácido acético ($\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$) como catalisadores de reação de polimerização da colofónia em solventes alifáticos. Obteve deste modo produtos de ponto fusão elevado e próprio para colas papeleiras.

Posteriormente, numa investigação detalhada da dimerização do ácido abiético com catalisador ácido ou ácido de Lewis, constatou-se que os maiores rendimentos foram obtidos com ácido sulfúrico em solvente ácido abiético (SINCLAIR *et al.*, 1970) (PARKIN *et al.*, 1972), tendo sido descrito um método

contínuo para a produção da colofónia dimerizada (PARKIN *et al.*, 1973) assim como para a separação do dímero do monómero excedente (o que não reagiu) baseado na solubilidade (PARKIN *et al.*, 1975). Industrialmente, os produtos contendo alto teor de dímero são obtidos por destilação de monômeros que não reagiram. Da polimerização de ácidos resínicos resulta principalmente a formação de dímeros, embora CHANG (1968) tenha afirmado que pequenas quantidades de trímeros também se formariam.

Em trabalhos de revisão de KIRK (1968, 1969 e 1982) e MORILLON (1964 e 1967) constata-se que, até à década 50, uma grande variedade de ácidos de Lewis (cloreto de alumínio, cloreto de zinco, cloreto de estanho, cloreto de titânio, trifluoreto de boro e seus adutos) e ácidos de Brönsted fortes (ácido sulfúrico, ácidos organossulfúricos, ácido fosfórico, ácido tetrafosfórico e halogenatos de ácidos) foram usados como catalisadores em reações este tipo.

Simultaneamente, foram feitos esforços para determinar as estruturas de alguns dímeros com base em dados químicos e espectrais, de que se destaca BRUS (1953), MORILLON (1964) e FUJII (1987), mas recentemente, definiram estruturas diméricas dos principais produtos da dimerização do ácido sulfúrico do ácido abiético (Figura 3). Dois dos dímeros (isômeros de V) são bastante insolúveis na maioria dos solventes orgânicos, possuindo ambos uma estrutura heptacíclica que são suscetíveis à oxidação. Estes foram acompanhados por outro dímero heptacíclico (VI) diferindo por ter uma ligação dupla não conjugada. Também foram isoladas várias lactonas com a ligação dimérica (VII).

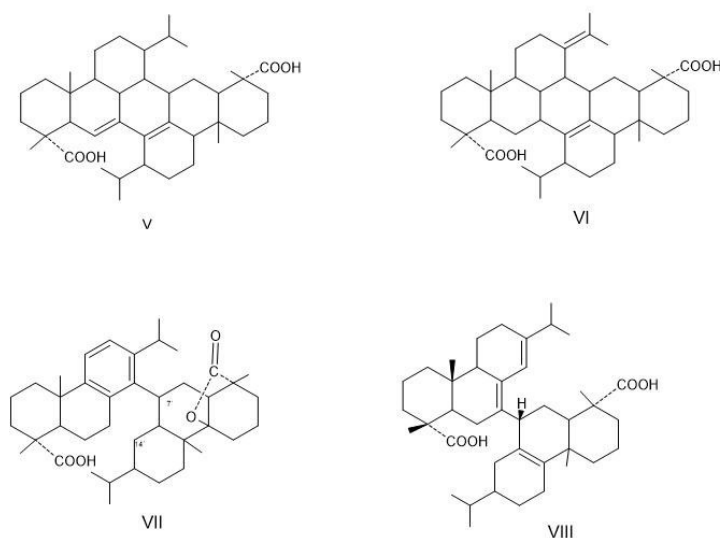


Figura 3 - Estruturas de alguns produtos de dimerização de ácido abiético

BRUS (1953) após ter estudado a polimerização da colofónia com vários catalisadores ácidos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico e halogenetos, como trifluoreto de boro, cloreto de zinco, cloreto de alumínio e cloreto de estanho) concluíram que o ácido sulfúrico era o melhor catalisador de polimerização quer para a colofónia, quer para os resíduos negros e outros subprodutos da indústria resinosa, quer em solução de éter de petróleo ou de benzeno.

O mesmo autor aplicou a polimerização sulfúrica ao ácido abiético, obtendo, após fracionamento do produto da reação, o ácido diabiético, lactona do ácido hidroxitetra-hidroabiético, ácido de-hidroabiético e ainda um resíduo contendo, entre outros compostos, ácido abiético (30%) (BRUS, 1953).

MORILLON (1964, 1967) estudou a ação do trifluoreto de boro gasoso sobre o abietato de metilo, quer na ausência de solventes, quer em solução. Por fracionamento de produto da reação através de uma destilação sob vácuo, seguida de cromatografia, isolou uma fração que foi caracterizada como sendo o dímero do abietato de metilo. Por saponificação do diabetato de metilo obteve ácido diabiético para o qual admitiu estruturas como I e III.

Com vista ao esclarecimento da estrutura de ácido diabiético, BARDYSHEV *et al.* (1968) usaram os métodos descritos por BRUS (1953), tendo isolado um composto a que atribuíram as estruturas II e IV.

Atendendo a que as condições experimentais, descritas até então, eram muito variáveis e que os fatores que influenciavam a reação eram muito difíceis de relacionar, SINCLAIR (1970) tomando como modelo o ácido abiético, o principal componente da colofónia, estudou numerosos sistemas reacionais, procurando estabelecer relação entre eles – Quadro 1.

Usando diferentes solventes em condições idênticas, conclui que o melhor solvente era o clorofórmio. Para este solvente, verificou ainda o efeito da variação da temperatura entre -10°C e 60°C, mostrando que a partir de 44°C não se registava melhoria no rendimento de material dimérico – Quadro 2.

Usou como catalisadores o ácido sulfúrico concentrado (98 a 100%), o ácido fosfórico 85% e misturas de cloreto de alumínio e cloreto de zinco, verificando que o rendimento mais elevado foi conseguido com ácido sulfúrico 98%. Com trifluoreto de boro e eterato trifluoreto de boro foram obtidos rendimentos mais baixos – Quadro 3.

Quadro 1 - Efeito do solvente no rendimento na reação de dimerização do ácido abiético (*) (GIGANTE, 1986a)

Solvente	Tempo da reação (h)	Temperatura (°C)	Dímeros (%)
n-heptano	5	44	30
Tolueno	4	25	57
Benzeno	5	44	78
Éter Etilico	16	25	1
Ortodiclorobenzeno	2	44	56
Dicloreto de Etileno	5	44	75
Clorofórmio	5	44	81
Diclorometano	5	25	67
Tetracloroeto de carbono	58	44	58
Clorofórmio/Heptano (9:1)	5	44	78
Clorofórmio/Heptano (1:1)	5	44	71
n-Heptano/Éter Etilico (1:1)	15	25	10

(*) 1,5 g de ácido abiético, 0,55 ml de ác. sulfúrico concentrado e 20ml de solvente indicado.

Quadro 2 - Efeito da temperatura na reação de dimerização do ácido abiético da colofónia (*) (GIGANTE, 1986a)

Temperatura (°C)	Tempo da Reação (h)	Dímeros (%)
-10	22	60
0	5	55 - 59
25	5	77
35	5	81- 82
44	5	81- 84
44	5	77- 85
61	5	77

(*) 1,5 g de ác. abiético, 0,55 ml de ác. sulfúrico conc. e 20ml de solvente.

Quadro 3 - Ação de diferentes catalisadores na reação de dimerização do ácido abiético em condições semelhantes (*) (GIGANTE, 1986a)

Catalisador	Quantidade do Catalisador	Tempo de Reação (h)	Temperatura (°C)	Dímeros (%)
H ₂ SO ₄	0,55ml	5	44	91
H ₂ SO ₄	0,55ml	5	44	81
H ₂ SO ₄	0,98ml	5	44	2
BF ₃	Sol. Saturada	2	24	53
BF ₃ .O(C ₂ H ₅) ₂	2 ml	6	55	42

(*) 1,5 g de ác. abiético dissolvido em 20 ml de CHCl₃ reagindo com o catalisador indicado.

O rendimento mais elevado em ácido abiético (81%) foi conseguido partindo-se de ácido abiético puro em solução de clorofórmio e usando-se ácido sulfúrico (98%) como catalisador, em condições de tempo (5 horas) e temperatura suaves (44°C). Aplicadas estas condições a colofónia de várias origens, o melhor rendimento foi conseguido de 60% no caso de colofónia de gema - Quadro 4.

Quadro 4 - Comparação dos rendimentos das reações de dimerização em diferentes colofónias (*) (GIGANTE, 1986a)

Material de Partida	Tempo de reação (h)	Dímeros (%)
Colofónia de Gema	5	60
Gema de Pinheiro	2	54
Colofónia de Madeira	5	56
Colofónia de Tall-Oil	5	49

(*) 1,5 g de ác. abiético dissolvido em 20 ml de CHCl₃, 0,55ml de H₂SO₄ concentrado e 44°C.

Posteriormente, PARKIN *et al.* (1972), trabalhando em condições idênticas, obtiveram resultados semelhantes, mas com rendimentos cerca de 10% mais baixos. Ensaíram outros sistemas e o rendimento, mais elevado em dímero que obtiveram, foi conseguido usando ácido acético como solvente e ácido sulfúrico (90%) como catalisador. Deste trabalho foi permitido concluir que os resultados dos ensaios realizados por PARKIN (1972) com colofónias em solução de ácido sulfúrico (98%) como catalisador, quando comparados com os obtidos anteriormente por SINCLAIR (1970), usando clorofórmio como solvente, o rendimento em dímero é superior.

Com base no sistema anterior, os mesmos autores ensaiaram um modelo para um método de polimerização em contínuo, e estudaram métodos de separação das frações dimérica e monomérica residual após esterificação. O ácido acético utilizado como solvente é reciclado após destilação. Usando ácido sulfúrico a 70% como catalisador, o processo necessita de uma temperatura mais elevada (70-80°C) (PARKIN, 1973).

Simultaneamente a estes estudos, SMOLENSKII *et al.* (1972) ensaiaram processos de polimerização de colofónia, em solução, em vários solventes orgânicos, usando como catalisador cloreto de alumínio. O rendimento foi máximo para reações em clorofórmio.

Usando cloreto de titânio como catalisador, KASANINA *et al.* (1973) obtiveram colofónia polimerizada com melhores características em solução de tetracloreto de carbono.

Após estes trabalhos de 1973 (KASANINA *et al.*, 1973) (PARHIN, 1973), há somente referência a uma Patente de S. D. Hollis (Union Camp. Corp.). HOLLIS (1982) estudou a polimerização da colofónia em solução (11% em hidrocarbonetos, catalisada por ácidos metanosulfónico ou tri-halosulfónico (0,5%) à temperatura de 150°C, em azoto, com tempos de reação de 1-24 horas, obtendo colofónia dimerizada com 44% de material dimérico.

O mesmo autor (HOLLIS, 1982) salienta que as principais vantagens deste tipo de catalisadores, residem no facto de serem mais fáceis de manusear que o ácido sulfúrico e mais fáceis de remover no final da reação. De registar o elevado rendimento em material dimérico obtido que é (possivelmente) o reflexo de uma reação homogénea.

Em trabalho mais recente, ZINKEL *et al.* (1987) usando o produto de reação de dimerização, segundo o método de SINCLAIR (1970), verificaram a presença de cerca de 40 compostos diméricos.

Aqueles autores (ZINKEL *et al.*, 1987) isolaram três dos dímeros que apareceram em maior percentagem, os quais parecem ser compostos heptacíclicos, dois dos quais têm um sistema de duas ligações duplas conjugadas e outro tem duas ligações duplas não conjugadas. Dois outros dímeros, que foram isolados, obtidos em menor percentagem, são formados por monómeros ligados por uma única ligação carbono-carbono e um grupo carboxílico em cada um destes dímeros, como uma γ -lactona.

GIGANTE *et al.* (1986) usaram uma colofónia de gema - com 49% de ácido abiético (ácidos do tipo abiético e ácido isopinárico) e 6% de ácido de-hidroabiético -, como material de partida e eterato de trifluoreto de boro ou ácido sulfúrico concentrado como catalisadores. A proporção de reagentes e as condições reacionais foram sempre as mesmas nas reações em que se estudou o efeito da variação do solvente com o tempo.

Alterou as condições reacionais para verificação dos efeitos da concentração da resina (colofónia) na solução reacional, da quantidade de catalisador e da temperatura. A evolução e os produtos das reações forma analisados qualitativamente e quantitativamente.

Da dimerização catalisada por ácido levopimárico resultou um dímero dibásico cuja estrutura determinada é VII (uma mistura de dois isômeros C-13) por cristalografia de raios X (GIGANTE, *et al.*, 1986).

Houve ainda a tentativa (BRESLOW, 1952), para um processo catalítico radicalar, recorrendo-se a catalisadores, para a polimerização da colofónia ou dos seus ésteres, a substâncias precursoras de radicais por ação do calor, tais como: peróxido de acetilo, peróxido de benzoílo, hidroperóxido de cumeno,

hidroperóxido de ter-butilo e tetraetil chumbo. Os resultados obtidos pelos diferentes produtos são principalmente colofónias polimerizadas com características físicas, ponto de fusão e acidez, que satisfazem os vários graus de exigência da indústria.

Os produtos da dimerização térmica da colofónia têm sido descritos como uma mistura de ácidos monobásicos diméricos (PARKIN, 1969). Os dímeros também são relatados em produtos fotoquímicos de radiação UV de ácidos resínicos (ENOKI, 1974) e colofónia (MISCHER, 1971).

Aplicações

As aplicações tradicionais da colofónia resultam de propriedades importantes como impermeabilidade, brilho. Resistência à abrasão e propriedades adesivas.

A colofónia pode ser usadas, tal e qual, ou após tratamento químicos (colofónias modificadas) tendentes a aumentar a sua estabilidade e a melhorar as suas propriedades físicas, do que resulta uma maior importância industrial.

No passado, a colofónia por modificar era utilizada em muitas indústrias (ex.: linóleo, vernizes adesivos, e tintas de impressão). Contudo, a sua tendência para cristalizar, oxidar e reagir com sais metálicos criava problemas; estas dificuldades foram em grande parte eliminadas pela produção de "colofónias, modificadas" ou de "derivados de colofónia".

Embora a colofónia ainda seja utilizada, a maior parte é usada sob a forma modificadas. Estas possuem essa denominação, quando o sistema de ligações duplas existentes nos ácidos resínicos, do tipo abiético, for modificado pela reação de hidrogenação, dismutação (é uma reação de desidrogenação), adição ou polimerização.

A partir de década de 60 de século passado, com a estrutura dos principais ácidos resínicos foi bem determinada, intensificaram-se os estudos tendentes a diversificar a sua utilização, sob o ponto de vista químico, quer como intermediários na síntese de compostos biologicamente ativos, quer tendo como objetivo a obtenção de produtos químicos com aplicação no domínio polímeros e de lubrificantes sintéticos. (ZINKEL, 1981) (KIRK, 1968) (COLLIER, 1977)

Da forma modificada da colofónia foi alcançado o grupo das colofónias polimerizadas de acordo com o descrito anteriormente. Estas, têm um espectro vasto de utilizações, de que destacamos a produção de lacas, elastómeros, pastilhas elásticas, adesivos, tintas e vernizes, tintas de impressão e, ainda, colas. (ZINKEL, 1989)

Bibliografia

- BARDYSHEV, I.I., 1968. Strizhakov, O.D., *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **181**: 343.
- BRESLOW, D.S., 1952. *Chemical Abstract* **45** p. 8809a.
- BRUS, G., THOI, L.V., FRANCIS, H., 1953. *Peintures, Pigments, Vernis* **29**: 36.
- CHANG, T.L., 1968. *Anal. Chem.* **40**: 989.
- COLLIER, D.J., 1977. *Lightwood Research Coordinating Council Proceedings, Annual Meeting*, pp. 172, M.H.Esser, Ed. Southeastern Forest Experimental Station, Asheville, North Caroline.
- ENOKI, A., KITAO, K., 1974. *Wood Res. (Kyoto)* (57)1.
- FUII, R., ARIMOTO, K., ZINKEL, D.F., 1987. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **64**: 1144.
- GIGANTE, B., JONES, R., LOBO, A., MARCELO-CURTO, M.J., PRABHAKAR, S., RZEPA, H., WILLIAMS, D., ZINKEL, D.F., 1986. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (13):1038.
- GIGANTE, B., 1986a. Química dos ácidos Resínicos, LNETI- DTIQ n^o8.
- GRUN, A., WINKLER, R., 1919. *Chemical Umschau Gebiete Fette, Ole, Wachse Harze* **26**: 77.
- HOLLIS, S.D., 1982. U.S. Patent 4339377.
- KASANINA, A.E., SMOLENSKII, V.B., 1973. *Tr. Ural. Lesotekhn. Inst.* 16.
- KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1968-9. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2nd ed., Vol. 12, Interscience, N.Y.
- KIRK, R.E., OTHMER, D.F., 1982. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 20, Interscience, N.Y.
- MISCHER, G., ROTTLANDER, R.C.A., 1925. *Tetrahecon Lett.* **1971**(17): 1925.
- MORILLON, Y., 1964. *Double liaison* **106**: 91.
- MORILLON, Y., 1967. *Peint. Pigm. Vernis* **43**: 4 e 195.
- PARKIN, B.A., SCHULLER, W.H., LAWRENCE, R.V., 1969. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **8**: 304.
- PARKIN, B.A., SCULLER, W.H., 1972. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **11**: 156.
- PARKIN, B.A., SCULLER, W.H., 1973. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **12**: 288.
- PARKIN, B.A., SCHULLER, W.H., 1975. U.S Patents 3: 891,612.
- RUMMELSBURG, A.L., 1936. *U.S Patents* 2,108,928.
- RUMMELSBURG, A.L., 1936a. *U.S Patents* 2: 136,525.
- RUMMELSBURG, A.L., 1938. *U.S Patent* 2,124,675.
- SCHULLER, W.H., 1971. *Ind. Chem Prod. Res. Dev.* **10**: 441.
- SINCLAIR, R.G., BERRY, D.A, SCHULLER, W.H., LAWRENCE, R.V., 1970. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **9**: 60.

SMOLENSKII, V.B., YAMASH'YAN, T.V., 1972. *Tr. Ural. Lesotekk Inst.* 74.

ZINKEL, D.F., 1981. *Organic Chemicals from Biomass*, cap.9, pp. 163, Ed CRC Press Boca
raton, Fla.

ZINKEL, D.F., RUSSELL, 1989. *J. Naval Stores*. Pulp Chemical Association, New York, pp.
576-714.