

REVESTIMENTO FENÓLICO DE BLENDA LCC/ POLIÉSTER PARA CERÂMICOS: PARÂMETROS CINÉTICOS

Resumo

As resinas fenólicas apresentam alta versatilidade e contribuem para as indústrias madeireiras, da construção civil, automobilística e outras. Atualmente, a produção brasileira dessas resinas passa de 170 mil toneladas/ano, mesmo com esforços e críticas dos ambientalistas. Assim foi desenvolvido um revestimento fenólico a partir de um produto natural e biodegradável, o Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC), matéria-prima de fonte renovável, não oriundo da indústria petroquímica, de baixo custo e o Brasil se destaca como um dos principais produtores mundiais. As resinas foram sintetizadas utilizando fenol petroquímico e/ou LCC. Com a resina sintetizada, foram preparadas misturas com resina poliéster comercial e desenvolvidas formulações para obtenção do revestimento. Este foi caracterizado por técnicas de análise térmica (TG, DTG, DTA e DSC) e foi utilizado o *software* Thermokinetics (Netzsch) para determinação de parâmetros cinéticos de degradação térmica, segundo os modelos de Friedman e Ozawa - Flynn - Wall.

Palavras-chave: **LCC, resina fenólica, poliéster, cinética**

*Cheila G. Mothé**
Priscila S. T. Amaral

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química -
Departamento de Processos Orgânicos

*Autora para
Correspondência:
UFRJ
Escola de Química – Depto.
de Processos Orgânicos
CT, bloco E
CEP 21949-900. Rio de Janeiro. RJ
E-mail:cheila@eq.ufrj.br

Summary

The phenolic resins present high versatility and contribute to wood, construction, automotive industries and others. Nowadays, Brazilian production exceeds 170 thousand tons/year, even though the efforts and critiques of the environmentalists who combat the use of thermoset resins. So it was developed a phenolic coating from a natural and biodegradable product, the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL), a renewable raw material, it's not from petrochemical industry, has a low cost and Brazil is the one of principal world producers. The resins were synthesized using phenol and/or CNSL. By using the synthesized resins, it were prepared mixtures with commercial polyester resin and formulations were developed to obtain the coating which was characterized by thermal analysis techniques (TG, DTG DTA and DSC) and it was used the Thermokinetics software (Netzsch) for determination of kinetics parameters of thermal degradation according to Friedman and Ozawa - Flynn - Wall models.

Introdução

O Líquido da Casca de Castanha de Caju – LCC é um fluido viscoso, castanho escuro, constituído por compostos fenólicos, a saber, ácido anacárdico, cardol e cardanol. Estes compostos impregnam o mesocarpo da castanha e é liberado como subproduto no processo de extração da amêndoa. O fruto verdadeiro é a castanha, o núcleo está anexado por uma casca dura, enquanto o pedúnculo que é o pseudofruto, se constitui em cerca de 90% do peso, como mostra a Figura 1.

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de castanha de caju e durante o isolamento desta castanha, obtém-se o Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) como subproduto (Figura 2). O desperdício deste líquido aqui no Brasil é enorme,

ocasionando uma baixa no preço e sendo exportado por um preço irrisório. Uma vez que o LCC é um insumo extremamente barato no Brasil (e no mundo), e apresenta uma grande quantidade de compostos fenólicos em sua composição (1-3), há vantagens em substituir, total ou parcialmente, o fenol das resinas fenólicas convencionais, que provém do petróleo, por este líquido. As razões para o desenvolvimento de rotas químicas neste sentido não são somente econômicas, utilizando o LCC como matéria-prima para preparação de compostos de maior valor agregado, mas como também ambientais, visto que o LCC é um produto natural e biodegradável.

A síntese de polímeros a partir de recursos renováveis tem

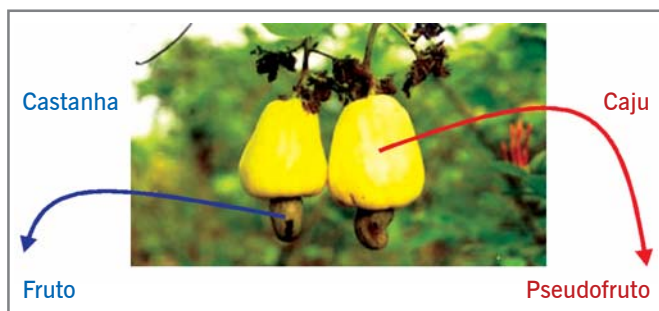


Figura 1. Fruto e pseudofruto do cajueiro

atraído considerável atenção em cientistas do mundo, em virtude de seus atributos como substituintes de derivados petroquímicos. Nos anos futuros sabe-se que a produção de petróleo se esgotará devido ao término das reservas, por isso cientistas e tecnólogos focam suas atenções para os recursos renováveis, pois eles atuam como matérias-primas em muitas indústrias.

Com o LCC é possível obter resinas de policondensação. Estas resinas encontram aplicações nas indústrias de tintas, vernizes e esmaltes, embreagens, pastilhas e lonas de freio, blendas, adesivos e misturas polímeros tais como: poliésteres, poliuretanos, poliamidas e ainda polímeros líquido – cristalino.

Os poliésteres são macromoléculas formadas pela reação de esterificação com poliácido e poliálcool, e suas resinas são muito utilizadas em acabamentos de boa qualidade, pinturas industriais, esmaltes, vernizes, etc.

Muitos estudos têm sido feitos na tentativa de obter misturas de vários tipos de polímeros a fim de melhorar a economia dos processos e as características físico-químicas do produto final (4-6).

Neste trabalho foram sintetizadas resinas do tipo Novolac mediante reação de compostos fenólicos (misturas de fenol petroquímico e/ou LCC) com p - formaldeído auxiliada por catalisadores ácidos, assim como foram feitas misturas de resinas fenólicas com resina poliéster comercial. As resinas sintetizadas foram submetidas a uma etapa de cura, com o objetivo de aumentar a resistência e conferir maior estabilidade térmica à resina.

As amostras de resina fenólica com LCC, resina poliéster e as blendas não curadas e curadas foram caracterizadas por técnicas de análise térmica tais como: Termogravimetria - TG, Termogravimetria Derivada – DTG e Análise Térmica Diferencial

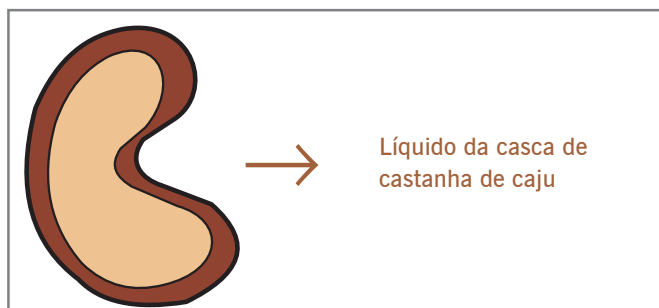


Figura 2. A castanha e o líquido da casca de castanha de caju

- DTA (7). Com os dados termogravimétricos foi utilizado o programa Thermokinetics da Netzsch para a determinação de parâmetros cinéticos de degradação térmica, tais como energia de ativação e fator pré-exponencial. O modelo cinético utilizado foi o de Friedman que é um método de isoconversões, usado para estimar energias de ativação para cada grau de conversão (a), usando-se razões de aquecimento distintas. Sendo assim, vários valores de energia de ativação podem ser obtidos para cada grau de conversão à medida que a reação ocorre.

As resinas fenólicas sintetizadas e a blenda curada foram aplicadas em corpos de prova de cerâmica, para se observar a eficiência da reação de cura, além de se verificar a aparência, coloração e brilho do revestimento.

Experimental

As reações foram processadas à pressão ambiente e à temperatura de 70 a 80°C. O fenol e/ou LCC foi adicionado ao reator juntamente com p-formaldeído ou formol, sendo a mistura

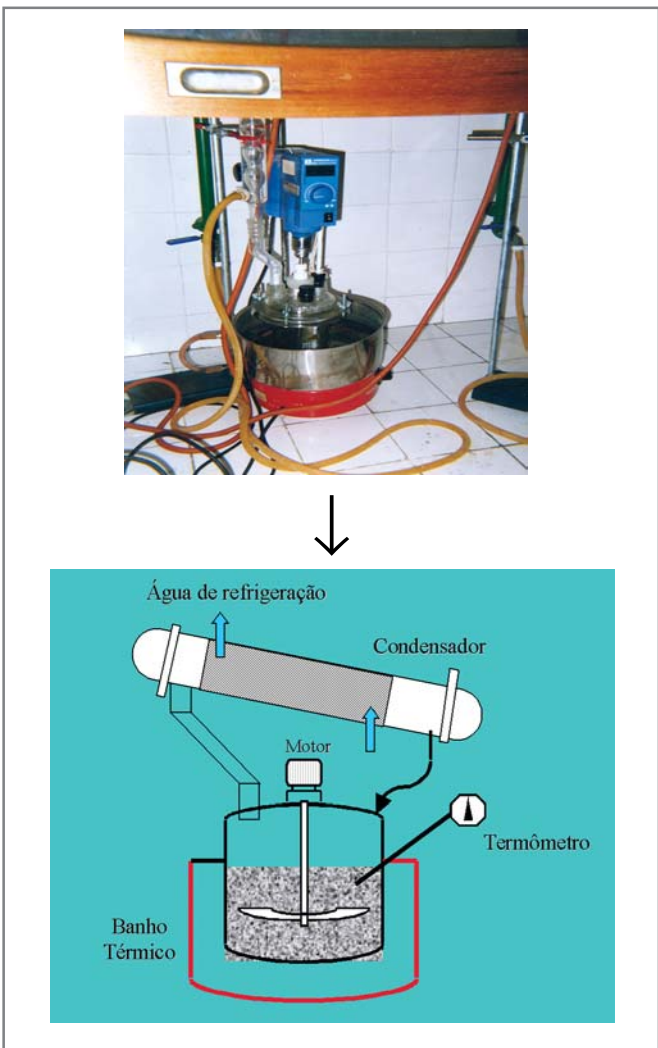


Figura 3. Esquema experimental

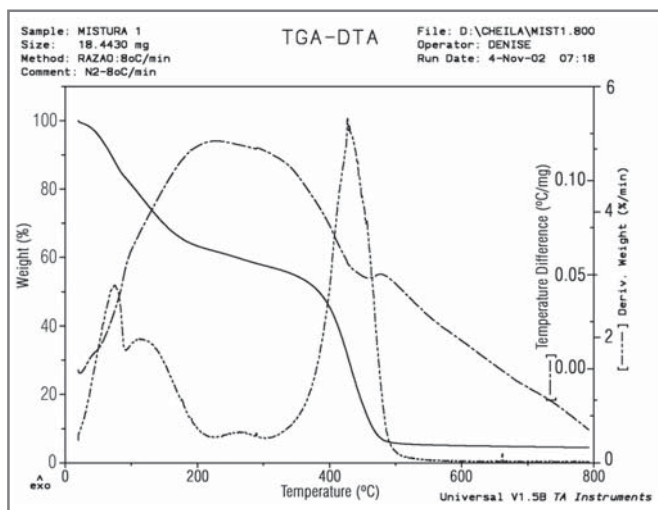


Figura 4. Curvas TG/DTG e DTA para a blenda não curada

homogeneizada por agitação mecânica constante e aquecida até a temperatura da reação. A seguir, foi adicionado o catalisador e o sistema reacional foi mantido durante um tempo variável de uma a duas horas. A este sistema foi acoplado um condensador com água de resfriamento, como mostra a Figura 3, com o objetivo de evitar perdas por evaporação dos reagentes e produtos da reação.

Para a formulação do revestimento foi necessária a diluição da resina sintetizada em um solvente apropriado. O solvente utilizado foi uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos. Com a resina diluída, foi possível fazer a reação de cura, que tem como objetivo terminar a reação de polimerização dos reagentes e conferir maior estabilidade térmica à resina. Na reação de cura utilizou-se hexametilenotetramina (HMTA) como agente de cura. A resina diluída foi colocada em um reator de vidro e foi adicionado o HMTA. A seguir, a resina foi aquecida a uma temperatura maior que 132°C (7-10).

A resina Novolac sintetizada com LCC, não curada, foi misturada com resina poliéster comercial, a fim de se estudar a

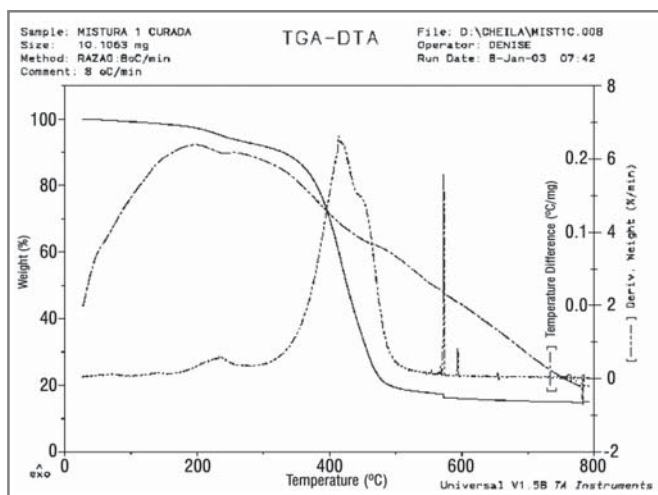


Figura 5. Curvas TG/DTG e DTA para a blenda curada

estabilidade térmica da mistura dessas resinas, além também de testar sua aplicabilidade como um novo tipo de revestimento.

Para a análise térmica das resinas, foi utilizado um analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo SDT 2960, que realiza simultaneamente as análises de TG, DTG e DTA, e foram utilizadas as seguintes condições:

- Razões de aquecimento: 8, 10 e 12°C/min;
- Tipo de atmosfera: inerte (N₂); Vazão: 110 cm³/min;
- Faixa de temperatura: 30 a 800°C;
- A massa das amostras variou entre 7mg a 20mg.

Resultados e Discussão

A Figura 4 apresenta as curvas TG / DTG e DTA para a blenda não curada. Observa-se na curva TG, dois estágios de decomposição, o primeiro se inicia por volta de 60°C e se estende até 200°C, o segundo em torno de 400°C, atingindo uma velocidade máxima de degradação em 430°C, deixando um resíduo de aproximadamente 5% em 800°C. Na curva DTG são observados três estágios, o primeiro encontra-se na faixa de 60-100°C, o segundo em 100-200°C e o último em 300-500°C. A análise de DTA mostra dois eventos endotérmicos em 80°C e 430°C.

A Figura 5 apresenta as análises de TG/DTG e DTA da blenda curada. A curva TG mostrou um estágio básico de decomposição que ocorreu em torno de 400°C e mostrou uma perda de massa de 70%. A curva DTG ilustrou dois estágios de decomposição, o primeiro encontra-se na temperatura de 230°C e o segundo entre 380-500°C e foi referente à decomposição principal. A curva DTA mostrou dois eventos endotérmicos em torno de 230°C e 430°C.

Determinação de parâmetros cinéticos

Para determinação dos parâmetros cinéticos das amostras de

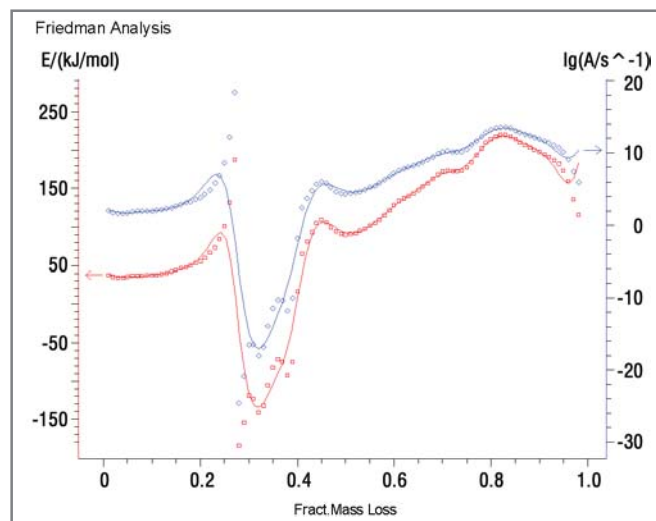


Figura 6. Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial (log A) versus grau de conversão (a) para a resina com LCC não curada

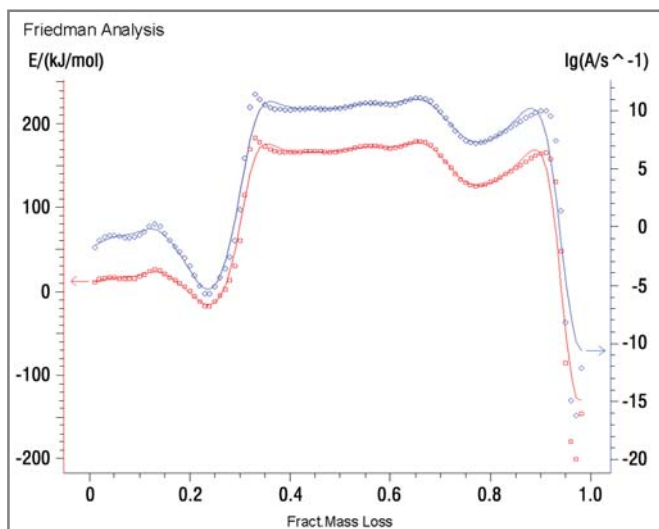


Figura 7. Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \alpha$) versus grau de conversão (a) para a resina poliéster

resinas fenólicas com LCC, resina poliéster comercial e blendas curadas e não curadas, foi utilizado o pacote *Model Free* do software Thermokinetics da Netzsch, segundo o modelo cinético de Friedman o qual permite não só a determinação dos parâmetros cinéticos como a energia de ativação (E) e fator pré-exponencial ($\log A$) para cada grau de conversão (a), como também a avaliação da dependência entre E e $\log A$ com a, possibilitando um melhor entendimento da decomposição térmica do material.

Analisando a Figura 6, são observados os valores da energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial ($\log A$) para cada grau de conversão (a). O primeiro estágio de decomposição situa-se na faixa de $0,02 < a < 0,2$, o segundo entre $0,2 < a < 0,4$ onde é obtido um valor negativo para E. Entre $0,4 < a < 0,8$, observam-

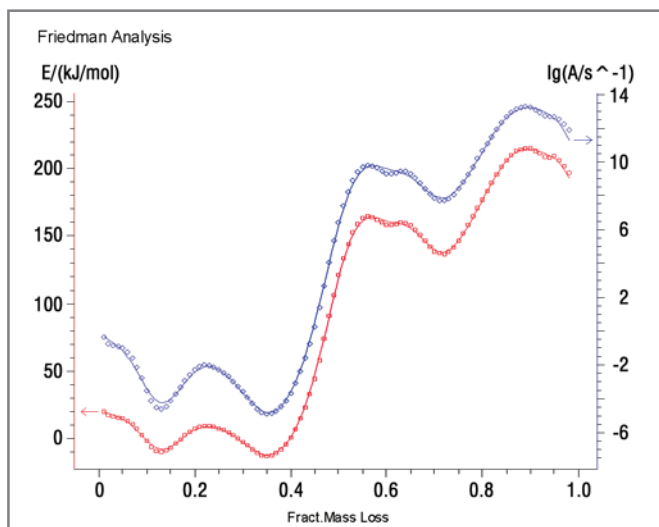


Figura 8. Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \alpha$) versus grau de conversão (a) para a blenda não curada

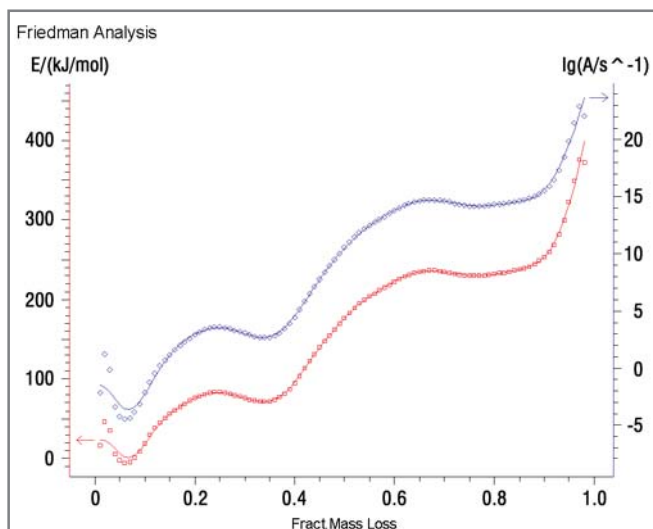


Figura 9. Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \alpha$) versus grau de conversão (a) para a resina com LCC curada

se valores crescentes para E caracterizando o quarto e último estágio de decomposição.

A dependência da energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial ($\log A$) com o grau de conversão (a) é mostrada na Figura 7. Observa-se, em $0,02 < a < 0,1$, que E manteve-se praticamente constante. Em $0,2 < a < 0,6$ houve um aumento e em $0,7 < a < 0,8$ uma ligeira queda.

Na Figura 8, observa-se o gráfico de energia de ativação (E) e fator pré-exponencial ($\log A$) versus grau de conversão (a). Na faixa de $0,02 < a < 0,1$ os valores de E decrescem, entre $0,1 < a < 0,4$ há um aumento seguido depois de uma queda. A partir de 40% de conversão há um aumento gradativo até 60%, onde a partir desta porcentagem o valor de E volta a aumentar.

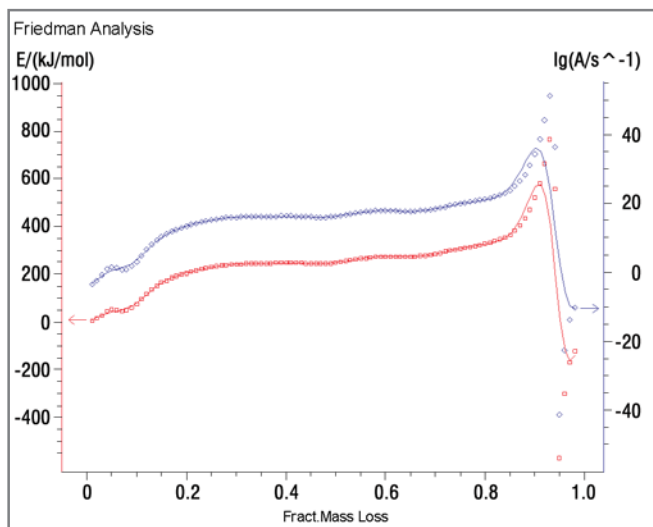


Figura 10. Gráfico da energia de ativação (E) e o logaritmo do fator pré-exponencial ($\log \alpha$) versus grau de conversão (a) para a blenda curada

A Figura 9 mostra a dependência da energia de ativação (E) e do fator pré - exponencial (log A) com grau de conversão (a). No início da decomposição observa-se uma queda no valor de E na faixa $0,02 < a < 0,05$. Em $0,1 < a < 0,7$, os valores de E aumentam. A partir de 70% de conversão há uma discreta queda da energia de ativação e a partir de 80%, o valor volta a aumentar.

O gráfico de energia de ativação (E) e fator pré - exponencial (log A) versus grau de conversão (a), ilustrado na Figura 10, apresentou valores que pouco variaram ao longo da decomposição, o que informa que as etapas de decomposição apresentam parâmetros cinéticos similares.

Testes visuais em corpos de prova

O revestimento fenólico de resina com LCC/poliéster foram caracterizados por aplicação em corpos de prova de cerâmico e ardósia visando à verificação de textura superficial e brilho, como pode ser observado na Figura 11.

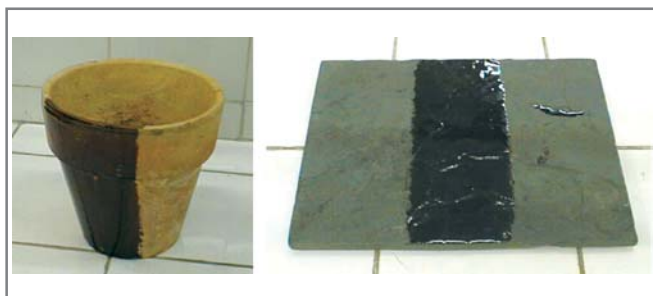


Figura 11. Aplicação em corpos de prova de resina LCC/poliéster

valor intermediário da energia de ativação para a mistura indicou que a resina fenólica e poliéster são compatíveis. Para a resina fenólica e a blenda curadas, as energias de ativação obtidas foram de 176,91kJ/mol e 247,92kJ/mol respectivamente, demonstrando que houve um aumento da estabilidade térmica, após o processo de cura. Observou-se que o revestimento da mistura resina fenólica/poliéster, adquiriu brilho e uma coloração mais clara, mostrando um resultado promissor.

Conclusões

O valor da energia de ativação obtida para a blenda de resina fenólica/poliéster, segundo o modelo cinético de Friedman em 50% de decomposição (grau de conversão), foi 121,17kJ/mol enquanto que para a resina fenólica com LCC e para a resina poliéster foram de 89,54 e 167,51kJ/mol, respectivamente. O

Agradecimentos

As autoras agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e à Dra. Elisabeth Kapsch, da Netzsch do Brasil, por ter cedido o software Thermokinetics.

Referências

- Andricic B, Kovacic T. *Nonisothermal degradation of poly (vinylchloride) / methylmethacrylate-butadiene-styrene blends*, **Polymer Degradation and Stability**, 65, 59-64, 1999.
- Assunção RB, Mercadante AZ. *Carotenoids and ascorbic acid from cashew apple (Anacardium occidentale L.): variety and geographic effects*, **Food Chemistry**, 81, 495-502, 2003.
- Das P, Ganesh A, *Bio-oil pyrolysis of cashew nut shell – a near fuel*, **Biomass and Bioenergy**, 25, 113-117, 2003.
- Mothé CG, Milfont Jr WN. *Aplicações do LCC (Líquido da Casca da Castanha de Caju)*, **Revista de Química Industrial**, Ano 62 n° 695, 1994.
- Mothé CG, Castro SM, Ganem M, Da Silva TC. *Potencialidade e Perspectivas do LCC na Agroindústria do Caju*, **Revista de Química Industrial**, Ano 64 n° 708, 1996.
- Mothé CG, Rao MA. *Thermal behavior of gum arabic in comparison with cashew gum*, **Thermochimica Acta**, 357-358, 9-13, 2000.
- Mothé CG. & Azevedo AD, **Análise Térmica de Materiais**, São Paulo, iEditora, 2002.
- Amaral PST. e Mothé CG. *Comportamento térmico de revestimento fenólico a partir de LCC para cerâmicos*- pg 1441 a 1444 - 6° Congresso Brasileiro de Polímeros – **IX International Macromolecular Colloquium** – RS - 2001.
- Amaral PST. e Mothé CG. *Thermal Behavior of Polyester/ Phenolic Resins by TG/DTG/DTA* – 1406 a 1409 - pg 62 – **North American Thermal Analysis Society Conference**– NATAS, New Mexico, EUA, 2003.
- Amaral PST. e Mothé CG. *Estudo da estabilidade térmica de resinas de LCC / poliéster* - pg 1003-1004 - **7° Congresso Brasileiro de Polímeros** – MG – 2003.