

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE RESINAS FENÓLICAS PREPARADAS COM BIO-ÓLEO DE EUCALIPTO VISANDO A OBTENÇÃO DE COMPÓSITOS COM RESÍDUOS DE BORRACHA

Felipe A. de Carvalho^{1*}; Victor de A. A. Oliveira¹; Tâmia M. S. Melo¹; Miguel D. Ferreira¹;
Renata C. S. Araújo² e Cláudio G. dos Santos¹

¹Universidade Federal de Ouro Preto, ²Universidade Federal de Minas Gerais
felipe.avelino@aluno.ufop.edu.br

Palavras-Chave: biomassa, síntese, reaproveitamento

Introdução

A sustentabilidade na indústria das resinas tem sido um tema recorrente na busca de métodos alternativos às sínteses envolvendo materiais derivados do petróleo. No caso das resinas fenólicas, uma possibilidade é a utilização de biomassa como substituto parcial dos componentes fenólicos. Uma alternativa natural, rica em compostos fenólicos, é o bio-óleo de eucalipto, gerado na produção de carvão vegetal pelas siderúrgicas (1). As resinas fenólicas são sintetizadas a partir da reação de diversos fenóis (P) com diferentes aldeídos (F), em reações de condensação sob condições ácidas ou alcalinas. Dependendo da relação molar (P/F) entre esses constituintes, dois produtos são possíveis: novolaca ($P/F > 1$) ou resol ($P/F < 1$) (2). O bio-óleo representa 30% da composição do alcatrão destilado, fração bastante significativa para a produção de resinas fenólicas (3). A sua recuperação e fracionamento podem trazer benefícios como a redução da emissão de compostos orgânicos voláteis, o desenvolvimento de uma fonte renovável de matéria-prima química, além de tornar os polímeros mais competitivos no mercado (4).

As resinas fenólicas encontram aplicações em diversas áreas como isolamento, absorção de energia e proteção contra chamas. Contudo, elas são friáveis, de modo que apresentam um desempenho insatisfatório em aplicações que requerem boa resistência ao impacto, a fadiga e propriedades flexionais. Uma das formas de mitigar essas deficiências é a combinação com partículas de borracha para a melhoria de suas propriedades de impacto. Nesse contexto, o reaproveitamento de borrachas provenientes de pneus usados surge como uma alternativa relevante para a obtenção de compósitos renováveis (5).

Neste estudo, foram testadas misturas de fenóis e diferentes proporções de bio-óleo de eucalipto com o objetivo de avaliar o potencial desse último componente como substituinte parcial na obtenção de novolacas. Essas resinas foram combinadas com borracha de pneu reciclado e curadas com hexametilenotetramina (HMTA) para a obtenção de compósitos particulados, que foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas (TG e DSC) e determinação do índice de cura. Para efeito de comparação, foi preparado também um compósito com uma resina comercial.

Materiais e Métodos

O bio-óleo de eucalipto foi gentilmente doado pela Empresa Biocarbo, a resina comercial foi doada pela empresa Comil e o pó de pneu reciclado foi doado pela empresa

Ouro Preto Tecnologia em Borracha. Todos os outros reagentes foram adquiridos de fornecedores e usados como recebidos.

Num procedimento típico de obtenção das novolacas, fenol (0,48 mol), bio-óleo (10% m/m relativo a fenol), paraformaldeído (0,37 mol), água (10 mL) e ácido oxálico (6,6 mmol) foram adicionados a um balão tritubulado provido de agitação magnética, condensador e um termopar. A mistura foi mantida sob agitação constante durante 3 horas e, em seguida, a água foi removida por destilação com auxílio de um aparelho Dean-Stark e o material resultante deixado numa estufa a 100°C para secar de um dia para o outro. A partir dos resultados preliminares, foi avaliada a obtenção de novolacas aumentando-se a proporção entre bio-óleo e fenol em 20%, 30%, 40%, 50%, 60% e 70% (m/m), além dos ajustes molares do paraformaldeído (0,48 a 0,72 mol), a fim de compará-las com a resina sem a utilização do bio-óleo.

As novolacas preparadas com 10% de bio-óleo foram pulverizadas em um processador e misturadas com HMTA (14% e 20% m/m). Em seguida, adicionou-se pó de pneu com granulometria 60# à mistura numa proporção de 1:1 e essa mistura foi transferida para um molde raso de 10x10cm, sendo mantidas em uma prensa com aquecimento a 110 °C e pressão de 3 kgf durante 4 horas.

As novolacas e os compósitos foram caracterizados por FTIR em pastilhas de KBr na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. As curvas TG foram obtidas na faixa de temperatura de 30 a 980 °C, em atmosfera inerte de N₂ (60 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min, enquanto as curvas DSC foram obtidas na faixa de temperatura de 0 a 125 °C, sob as mesmas condições. O índice de cura foi determinado de acordo com a norma DIN-53700 (6).

Resultados e Discussão

Dentre as formulações utilizadas na preparação das novolacas observou-se que, para uma mistura contendo 0,48 mol de fenol e 10% em massa de bio-óleo, a quantidade ideal de paraformaldeído foi de 0,37 mol. Essas quantidades correspondem a uma proporção estimada de P/F em torno de 1,3, portanto, suficiente para a obtenção de novolaca contendo bio-óleo. Nas tentativas em que se utilizou uma quantidade de paraformaldeído acima de 0,5 mol, a mistura curou dentro do balão, indicando a formação de resol.

Os espectros de FTIR das novolacas preparadas com fenol e resorcinol, bem como da resina comercial (**Figura 1**), apresentam as bandas características dos seus componentes: as bandas em 3350 cm⁻¹ e 1230 cm⁻¹ são atribuídas ao grupo OH fenólico. A banda em 1600 cm⁻¹ é atribuída a grupos aromáticos com predominância de ligantes orto-para, sendo mais aparentes nas novolacas comercial e de fenol. Além disso, as bandas 760 e 820 cm⁻¹ também evidenciam a presença de anéis aromáticos, com substituição predominantemente orto-para, o que não é evidente no espectro da novolaca de resorcinol que, por ter as duas hidroxilas em posição meta, apresenta apenas uma banda nesta região.

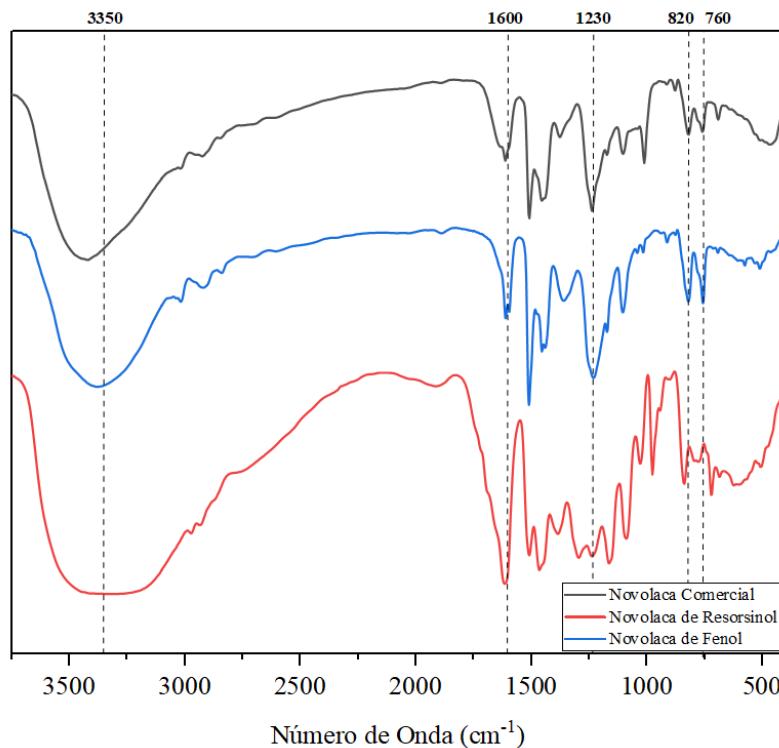


Figura 1. Espectros de FTIR das diferentes novolacas

Uma vez determinadas as proporções ideais entre bio-óleo, fenol e formaldeído para se obter novolacas, utilizou-se uma série de formulações com o objetivo de aumentar ao máximo a proporção de bio-óleo nas novolacas. A **Figura 2** mostra os espectros de infravermelho de novolacas preparadas somente com fenol e com 20% a 60% de bio-óleo.

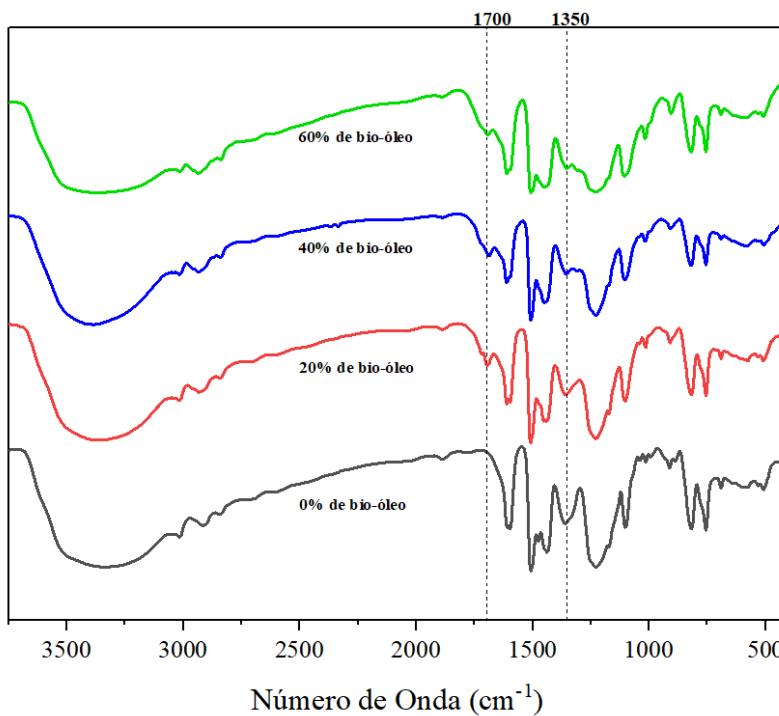


Figura 2. Espectros de FTIR de novolacas com diferentes porcentagens de bio-óleo.

Embora os espectros das novolacas sejam muito semelhantes, percebe-se duas diferenças bem discretas nos espectros dos polímeros preparados com bio-óleo. Uma é a diminuição gradual da intensidade da banda em 1350 cm^{-1} paralelamente ao aparecimento de uma banda discreta em 1700 cm^{-1} , com o aumento do teor de bio-óleo na formulação. Essas bandas indicam que a incorporação de bio-óleo na formulação das novolacas foi bem-sucedida e que esse componente pode substituir os fenóis em proporções acima de 50%.

De modo geral, as bandas nos espectros de FTIR dos compósitos (**Figura 3**) são mais largas e menos definidas do que aquelas nos espectros das novolacas das quais eles foram moldados. Isso está relacionado à menor flexibilidade das cadeias resultante do processo de cura. Além disso observa-se que o espectro do compósito com a resina comercial é muito semelhante ao daquele preparado com fenol. Esses espectros apresentam as bandas em 760 e 820 cm^{-1} . No espectro do compósito preparado com resorcinol, assim como nos espectros da novolaca correspondente, mostrado anteriormente, aparece apenas uma banda entre 760 e 820 cm^{-1} , por causa do padrão de substituição característico do resorcinol.

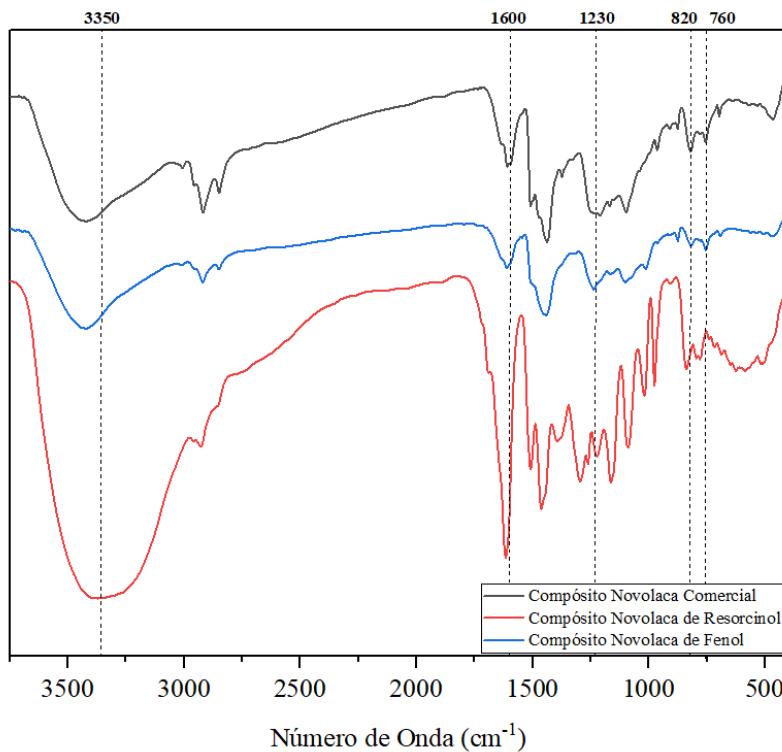


Figura 3. Espectros de FTIR dos compósitos preparados a partir das novolacas

Nas curvas TG da novolaca comercial e seu compósito com borracha (**Figura 4**) podem ser observados 3 estágios de degradação. Até $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a perda residual de umidade e liberação de compostos voláteis como formaldeído e outros gases. A segunda etapa estende-se até cerca de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é quando ocorre a maior taxa de degradação resultante da quebra das pontes metilênicas que unem os anéis fenólicos e a decomposição da estrutura aromática parcialmente reticulada. Na terceira etapa, acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, ocorre

a carbonização do material com a formação de carbono residual. Para a novolaca, esse resíduo corresponde a 54% e, para o compósito, 41%.

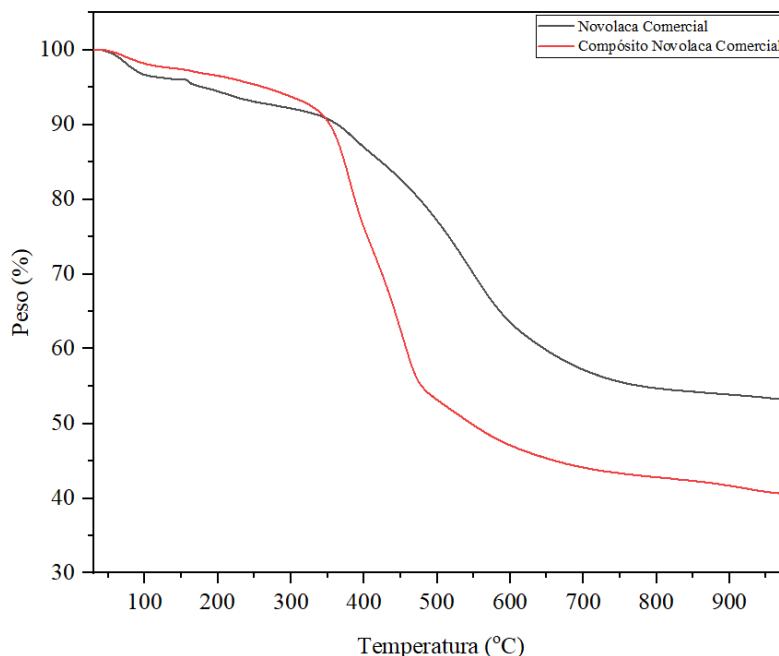


Figura 4. Curvas TG da Novolaca comercial e do Compósito preparado com essa resina

Os compósitos preparados com a resina fenólica contendo bio-óleo foram curados com HMTA (**Tabela 1**). A novolaca comercial já continha agente de cura, embora não tenha sido possível determinar qual o teor desse componente na mistura. Os índices de cura determinados ficaram entre 20 e 40%, que são considerados baixos. Possíveis causas para esses valores baixos ainda estão sendo investigados, mas podem estar relacionados à quantidade insuficiente de agente de cura nas misturas ou então ao ciclo de cura que não está sendo adequado.

Amostra	HMTA(% m/m)	Índice de Cura (%)
Novolaca Comercial	-	22,2
Novolaca (10% de bio-óleo)	14	34,2
	20	40,5

Conclusões

O bio-óleo de eucalipto se mostrou um material adequado para substituir parcialmente os fenóis na produção de resinas fenólicas do tipo novolaca. Compósitos preparados com essas resinas combinadas com resíduos de pneu reciclado foram obtidos e caracterizados. A análise por espectroscopia de infravermelho confirmou a incorporação do bio-óleo nas novolacas e os compósitos apresentaram índices de cura relativamente baixos, mas alternativas estão sendo investigadas para melhorar os valores obtidos. No geral os resultados mostraram que a combinação de dois materiais normalmente descartados pelas indústrias e na natureza, é capaz de produzir um compósito de baixo



custo com potencial interesse tecnológico, permitindo a redução dos impactos ambientais desses materiais.

Agradecimentos

Agradecemos às empresas Biocarbo, Comil e Ouro Preto Borrachas, pela doação dos materiais, e ao CNPq, CAPES, FAPEMIG, PROPPI-UFOP pelo apoio financeiro.

Referências

- 1) S. Chang; X. Wang; G. Zhang; F.G. Zhao; K. PEI; X. Yang. *Polymer*, 2024, Vol. 315.
- 2) J. Liu; Y. Zhu; Z. Gong; Z. Chang; Y. Meng; W. Qu; C. Zhao; M, Li; C. Zhu. *Polymer*, 2024, Vol. 308.
- 3) C.G. dos Santos; D.A. Laranjeira; F.A. Carazza. *Quim. Nova*, 1988, 284.
- 4) V.M.D. Pasa; R.S. Assis; R.E. Bruns; C.G. Santos. *Chem. Soc. of Japan*, 2008, Vol. 81, 1528.
- 5) P. R. Sarika; P. Nancarrow; A. Khansaheb; T. Ibrahim. *Polymer*, 2020, Vol. 12, 2237.
- 6) DIN 53700. Determination of Acetone Soluble Matter in Molded Polymers.