



Q

Caracterização Química de Resinas Fenólicas Preparadas com Bio-óleo de *Eucalyptus sp* visando a obtenção de compósitos com resíduos de borracha

Felipe A. de Carvalho¹ (PG); Lucas de O. M. Dias² (G); Victor de A. A. Oliveira³ (PQ);
Tânia M. S. Melo⁴ (PQ) e Cláudio G. dos Santos⁵ (PQ)

¹felipe.avelino@aluno.ufop.edu.br*; ²lucas.ond@aluno.ufop.edu.br; ³victor@ufop.edu.br; ⁴taniam@ufop.edu.br; ⁵claudio@ufop.edu.br

Laboratório de Materiais Poliméricos - Departamento de Química - UFOP

RESUMO

Neste trabalho apresentamos a preparação de resinas fenólicas utilizando frações destiladas de bio-óleo de eucalipto como substituto parcial do fenol. Foram obtidas novolacas contendo 10% em massa relativa ao fenol e uma proporção fenol/formaldeído da ordem de 1,3. As novolacas foram misturadas com agente de cura hexametilenotetramina (HMTA) e pó de pneu reciclado para obtenção de compósitos particulados. A análise por espectroscopia no infravermelho demonstrou a presença dos grupos funcionais característicos; as análises térmicas mostraram perfis de degradação em três etapas; a determinação do índice de cura indicou a necessidade da utilização de maiores quantidades de HMTA. Os resultados aqui apresentados são preliminares e fazem parte de um estudo visando a obtenção de compósitos fenólicos de alto impacto com a utilização de frações de bio-óleo de eucalipto.

Palavras-chave: compósitos fenólicos, bio-óleo, resistência ao impacto, caracterização.

Introdução

Resinas fenólicas são polímeros obtidos pela reação de compostos fenólicos (P) com formaldeído (F). Dependendo da proporção molar entre esses componentes, dois tipos de resinas podem ser obtidos: novolacas (P>F) ou resóis (P<F) (1). O componente fenólico pode ser substituído parcialmente por materiais que contenham quantidades adequadas de fenóis, como o bio-óleo proveniente da condensação da fumaça gerada na queima de eucalipto durante o processo de carvoejamento (2). Embora tenham um grande espectro de aplicações, as resinas fenólicas são frágeis e geralmente são usadas em combinação com materiais que melhorem suas propriedades mecânicas. Neste estudo o bio-óleo foi usado na preparação de novolacas (3,4) e as resinas obtidas foram misturadas com resíduos de pneu reciclado e curadas com hexametilenotetramina (HMTA), visando a obtenção de compósitos de alto impacto. As resinas e os compósitos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), análises térmicas (TG) e índice de cura.

Experimental

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.

Para a obtenção das novolacas, fenol (0,48mol), bio-óleo (10%

m/m de fenol), paraformaldeído (0,49 a 0,85mol), água (10mL) e ácido oxálico (6,6mmol) foram adicionados a um balão tritubulado provido de agitação magnética, condensador e um termopar (Numa formulação alternativa, utilizou-se resorcinol (0,85mol) no lugar de fenol). A mistura foi mantida sob agitação constante durante 3h 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.

O sólido resultante foi pulverizado em um processador e misturado com HMTA (14% 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 mantida em uma prensa com aquecimento a 110°C e pressão de 3kgf durante 4h.

As novolacas e os compósitos foram caracterizados por FTIR em pastilhas de KBr na faixa de 4000 a 400cm⁻¹. As curvas TG foram obtidas na faixa de temperatura de 30 a 980°C, em atmosfera inerte de N₂ (60mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. O índice de cura foi determinado de acordo com a norma DIN-53700 (5).

Resultados e Discussão

Dentre as formulações utilizadas na preparação das novolacas observou-se que, para uma mistura contendo 0,48mol de fenol e 10% em massa de bio-óleo, a quantidade ideal de paraformaldeído foi de 0,37mol. Essas quantidades correspon-

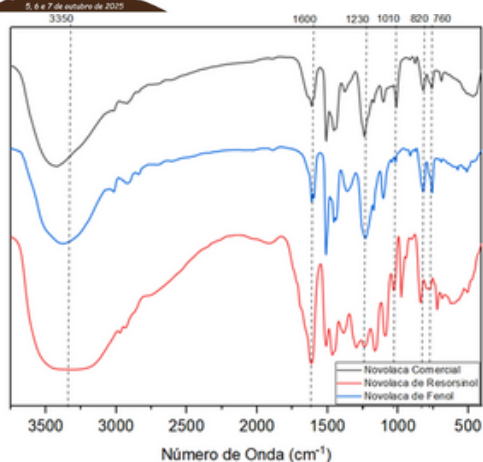


Figura 1. Espectros de FTIR das diferentes novolacas

dem a uma proporção 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 0,5mol, a mistura curou dentro do balão, indicando a formação de resol.

Os espectros de FTIR das novolacas (Figura 1) apresentam as bandas características dos seus componentes: a banda em 3350cm^{-1} , assim como aquela em 1230cm^{-1} , são atribuídas aos grupos fenólicos. Já em 1600cm^{-1} se encontram possíveis dobras que representam a predominância de ligantes orto-para, sendo mais aparentes na novolaca preparada com fenol. Além disso, as bandas 760 e 820cm^{-1} também evidenciam a presença de anéis aromáticos, o que é observada para todas as amostras.

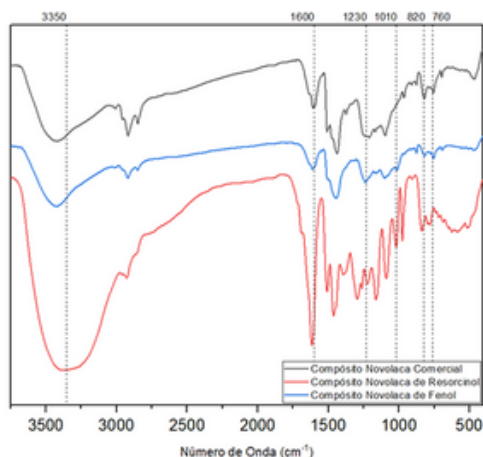


Figura 2. Espectros de FTIR dos compósitos preparados a partir das novolacas

De modo geral, as bandas nos espectros de FTIR dos compósitos (Figura 2) 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.

Os índices de cura determinados para os compósitos preparados com a resina fenólica comercial e com a resina de fenol contendo bio-óleo foram 77,8 e 65,8%, respectivamente. Para a resina contendo bio-óleo o baixo índice de cura indica que a quantidade

de de HMTA não foi suficiente para que a resina alcançasse um índice de cura satisfatório. Quantidades maiores que os 14% utilizados serão testadas em experimentos futuros.

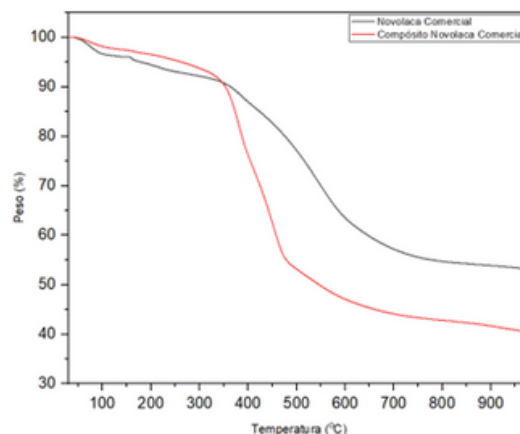


Figura 3. Curvas TG da Novolaca comercial e do Compósito preparado com essa resina

Nas curvas TG da novolaca comercial e seu compósito com a borracha (Figura 3) podem ser observados 3 estágios de degradação. Até 150°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°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°C , ocorre a carbonização do material com a formação de um carbono residual. Para a novolaca, esse resíduo corresponde a 54% e, para o compósito, 41%.

Conclusões

O bio-óleo de eucalipto pode ser usado convenientemente como um substituto parcial na produção de resinas fenólicas para obtenção de compósitos com resíduos de pneus reciclados.

Agradecimentos

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

Referências

1. J. Liu; Y. Zhu; Z. Gong; Z. Chang; Y. Meng; W. Qu; C. Zhao; M. Li; C. Zhu. *Polymer*, 2024, Vol. 308.
2. S. Chang; X. Wang; G. Zhang; F.G. Zhao; K. PEI; X. Yang. *Polymer*, 2024, Vol. 315.
3. C.G. 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. DIN 53700. Determination of Acetone Soluble Matter in molded Polymers.