

**DESENVOLVIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO
FENÓLICO À BASE DE LCC PARA
SUPERFÍCIES METÁLICAS DE AÇO
CARBONO**

CRISTIANE ROCHA VIEIRA

PROJETO FINAL DE CURSO

Orientador
Profa. Cheila G. Mothé, D. Sc.

Março, 2008.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO FENÓLICO À BASE DE LCC PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS DE AÇO CARBONO

CRISTIANE ROCHA VIEIRA

Projeto de Final de Curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Aprovado por:

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Eliana Flávia C. Sérvulo, D.Sc.

Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Orientado por:

Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Março, 2008.

Vieira, Cristiane Rocha.

Desenvolvimento e caracterização de revestimento fenólico à base de LCC para superfícies metálicas de aço carbono/Cristiane Rocha Vieira. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

xi, 46p. : il. ;

Projeto Final de Curso – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientador: Profa. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

1. LCC. 2. Revestimento Fenólico. 3. Plasma. 4. Projeto Final de Curso. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Profª Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc. 6. Desenvolvimento e caracterização de revestimento fenólico à base de LCC para superfícies metálicas de aço carbono.

Dedico este trabalho, primeiramente, à Deus, meu criador.

À meus pais, Manuel Leocádio Vieira pelo eterno e valoroso incentivo ao estudo e Raimunda de Fátima Rocha Vieira pelas fervorosas orações, e à Raul Alves de Oliveira pelo apoio e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À minha querida orientadora Cheila Gonçalves Mothé pela generosidade e pelo tempo destinados à minha orientação. Sempre acessível e disposta a me oferecer carinho e estímulo a percorrer novos caminhos.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro / Escola de Química pela minha formação acadêmica.

Ao Laboratório de Corrosão - PEMM/COPPE pela doação dos corpos de prova de aço carbono 1020.

À Professora Renata A. Simão e à Mônica L. V. J. da Silva pelo tratamento por Plasma e pelas análises de Microscopia de Força Atômica realizadas no Laboratório de Microscopia de Ultra Alta Resolução - PEMM/COPPE.

Ao Técnico André Gadelha de Carvalho e ao Laboratório de Avaliação de Estabilidade de biodiesel pelas análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.

Às Professoras Maria Letícia Murta Valle, Eliana Flávia C. Sérvulo e Carla Reis de Araújo, meus singelos agradecimentos por terem aceitado a participar da banca avaliadora deste trabalho de conclusão de curso.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Química Industrial.

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO FENÓLICO À BASE DE LCC PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS DE AÇO CARBONO

Cristiane Rocha Vieira

Março, 2008.

Orientadora: Profa. Cheila G. Mothé, D. Sc.

A necessidade de se minimizar ou eliminar o uso de derivados fenólicos petroquímicos e a procura por novas metodologias de cura para revestimentos que substituíssem o uso de agentes de cura nocivos motivaram o desenvolvimento desse trabalho.

Foi desenvolvido um revestimento fenólico à base do Líquido da Casca da Castanha de Caju - LCC (única fonte natural conhecida de monômeros fenólicos - fonte renovável) para aplicação em superfície metálica de aço carbono 1020. A resina fenólica sintetizada é do tipo NOVOLAC, termoplástica, à base de uma mistura de LCC e fenol com posterior reação com formaldeído e catalisada por ácido. A cura por Plasma consiste na geração de gás ionizado em uma câmara com atmosfera de gases reativos ou inertes, que através da diferença de potencial entre dois eletrodos, promove o choque dos elétrons na superfície do revestimento. Há rompimento e rearranjo de ligações podendo haver formação de ligações cruzadas, conferindo ao revestimento maiores estabilidade térmica e resistência mecânica.

A tecnologia de plasma tem sido explorada com sucesso como uma alternativa de modificação superficial, principalmente de materiais poliméricos. Foi feita a cura com Hexametenotetramina apenas para efeito comparativo. A caracterização do revestimento à base de LCC curado por Plasma foi feita por Análise Térmica, Microscopia de Força Atômica e por Espectroscopia na Região do Infravermelho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Fruto do caju aberto	7
Figura 2	Gráfico dos Principais produtores mundiais de castanha de caju – ano de 2004	8
Figura 3	Gráfico dos Principais produtores brasileiros de castanha de caju – ano de 2003	9
Figura 4	Gráfico dos Dados de exportação brasileira de LCC	10
Figura 5	Gráfico dos Dados de exportação brasileira de LCC	10
Figura 6	Constituintes fenólicos do LCC	12
Figura 7	Esquema do Processo de Descarboxilação do Ácido Anacárdico em Cardanol	12
Figura 8	Diagrama de blocos do Beneficiamento mecanizado da castanha de caju e Extração do LCC (Processo Oltremare) ..	15
Figura 9	Esquema representativo da síntese das Resinas RESOL e NOVOLAC	18
Figura 10	(a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. (b) Curva esquemática	23
Figura 11	Foto da aparelhagem utilizada na síntese da Resina Fenólica à base de LCC	28
Figura 12	Esquema da síntese da resina fenólica a partir de LCC	29
Figura 13	Foto a Resina fenólica sintetizada à base de LCC	34
Figura 14	Corpos de Prova de Aço Carbono 1020	35
Figura 15	Curvas de TG das resinas sintetizada, curada com HMTA e curado por Plasma	36
Figura 16	Curvas de DTG das resinas sintetizada, curada com HMTA e curado por Plasma	36
Figura 17	Curva de DSC da resina curada com HMTA	37
Figura 18	Curva de DSC da resina curada por Plasma	37
Figura 19	Imagens geradas pela Microscopia de Força Atômica	38

Figura 20	Gráfico de Adesão das Resinas sintetizada, Curada com HMTA/T e Curada por Plasma	39
Figura 21	Gráfico de Módulo de Elasticidade das Resinas Sintetizada, Curada com HMTA e Curada por Plasma	39
Figura 22	Espectros de FTIR das amostras de resina sintetizada, resina curada com HMTA e curada por Plasma	40

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades físicas do Líquido da Casca de Castanha de Caju, antes e depois do tratamento químico	13
Tabela 2	Propriedades Físico-Químicas do LCC comercial	13
Tabela 3	Razões molares utilizadas na síntese fenólica do tipo NOVOLAC	29
Tabela 4	Principais atribuições dos grupos funcionais da resina sintetizada, resina curada com HMTA e curada por Plasma	39

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	4
3.	JUSTIFICATIVAS	
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
4.1.	Líquido da Casca de Castanha de Caju – LCC	7
4.1.1.	O Cajueiro	
4.1.2.	Dados Mercadológicos	8
4.1.2.1.	Castanha de Caju	
4.1.2.2.	LCC	9
4.1.3.	Composição Fenólica	11
4.1.4.	Processo de Extração	13
4.1.5.	Aplicações	16
4.2.	Resinas Fenólicas	17
4.3.	Plasma	19
4.4.	Métodos de Caracterização	20
4.4.1.	Análise Térmica	
4.4.2.	Microscopia de Força Atômica	21
4.4.3.	Espectroscopia de Absorção Atômica na Região do Infravermelho (FTIR)	24
5.	MATERIAIS E MÉTODOS	25
5.1.	Reagentes	26
5.2.	Equipamentos	27
5.3.	Síntese da Resina Fenólica à base de LCC	28
5.4.	Aplicação na Superfície Metálica	29
5.5.	Cura com HMTA	
5.6.	Cura por Plasma	30
5.7.	Métodos de Caracterização	31
5.7.1.	Análise Térmica	
5.7.2.	Microscopia de Força Atômica	
5.7.3.	Espectroscopia de Absorção Atômica na Região do Infravermelho	32
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1.	Síntese da Resina Fenólica à base de LCC	34

6.2.	Corpos de Prova	
6.3.	Métodos de Caracterização	35
6.3.1.	Análise Térmica	
6.3.2.	Microscopia de Força Atômica	38
6.3.3.	Espectroscopia de Absorção Atômica na Região do Infravermelho	39
7.	CONCLUSÕES	41
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

1. INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de substituição ou diminuição de derivados petroquímicos na produção industrial gerou a busca por componentes de fontes renováveis.

A síntese de polímeros a partir de recursos renováveis tem atraído a atenção dos cientistas do mundo. 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 (BHUNIA *et al.*, 1999).

O líquido da Casca de Castanha de Caju é um fluido viscoso, castanho-escuro, constituído de componentes fenólicos, que impregna o mesocarpo esponjoso da castanha de caju e é liberado como subproduto do processamento da amêndoa. O LCC é a única fonte vegetal conhecida, até o momento, de monômeros fenólicos insaturados sendo possível, então, a obtenção de resinas de policondensação que, na maioria dos casos, apresentam melhor desempenho que as derivadas de fontes petroquímicas.

As resinas fenólicas são provenientes da reação de condensação entre fenol e formol, que são geralmente classificadas em resina de um estágio (resina do tipo RESOL) e resina de dois estágios (resina do tipo NOVOLAC). A resina do tipo NOVOLAC se caracteriza por apresentar um excesso de fenol na sua formulação em relação ao formol e pela utilização de catalisador ácido, como ácido sulfúrico, ácido oxálico dentre outros. Devido à proporção molecular, agentes de cura devem ser adicionados posteriormente para que essa resina adquira estrutura tridimensional. Nesse caso, a hexametilenotetramina (HMTA) é o agente de cura mais empregado, o qual pela ação do calor, reage com as moléculas lineares da resina NOVOLAC através das pontes de metileno contidas na sua estrutura química.

A importância de desenvolver tecnologias que envolvam compostos menos nocivos a saúde humana e ao meio ambiente é cada vez mais crescente. Por esta razão, foi testada uma nova forma de cura de resina fenólica à base de LCC através do Plasma a fim desenvolver uma maneira de proporcionar melhor homogeneidade à superfície, maior rigidez, menor tempo de reação, diminuição de interações com substâncias existente no meio que comprometam a resistência

mecânica e anticorrosiva através de uma tecnologia limpa, substituindo compostos químicos nocivos como o HMTA.

A tecnologia de plasma tem sido explorada com sucesso como uma alternativa de modificação superficial, principalmente de materiais poliméricos e que abrange um campo importante da ciência moderna, na medida em que leva a um produto final com propriedades de superfícies otimizadas sem alterar as propriedades de volume do material e sem geração de resíduos.

Os aços são liga de ferro-carbono contendo de 0,008% até aproximadamente 2,0% de carbono, e outros elementos residuais, resultantes do processo de fabricação, como fósforo, enxofre, manganês e silício. O aço carbono utilizado neste trabalho é o 1020, contendo 0,2 % de C, ou seja, uma liga Fe-C com baixo teor de C. A maior parte do aço produzido no mundo é do tipo aço carbono. Em regra geral, quanto maior o teor de carbono, maior a dureza e menor a ductilidade do aço. Os aços carbono seguem uma divisão padronizada na indústria, o que permite que fornecedores e consumidores se comuniquem com maior eficiência, dividindo-se em aços baixo, médio e alto carbono.

Os aços carbono possuem uma vasta aplicação industrial estando presente em quase todas as atividades humanas, tais como chapas automobilísticas, perfis estruturais e placas utilizadas na fabricação de tubos para transporte de petróleo e seus derivados, construção civil, pontes e latas de folhas-de-flandres. Além de utilização em rodas e equipamentos ferroviários, engrenagens e outras peças de máquinas. E ainda, em talhadeiras, folhas de serrote, martelos e facas.

Tendo em vista a diversidade de aplicação do aço em nossa sociedade, desenvolver um revestimento a partir de fonte renovável que se destine a essa superfície através de tecnologia mais limpa pode gerar economia em manutenção e de recursos naturais.

2. OBJETIVO

3. JUSTIFICATIVAS

2. OBJETIVO

Esse trabalho tem o objetivo de desenvolver e caracterizar um revestimento fenólico à base de LCC do tipo NOVOLAC, aplicável em superfície de Aço Carbono 1020 para posterior cura por Plasma. A caracterização do revestimento é realizada pela Análise Térmica (técnicas de Termogravimetria, Termogravimetria Derivada e Calorimetria Exploratória Diferencial), Microscopia de Força Atômica e Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

3. JUSTIFICATIVAS

A necessidade de se minimizar ou eliminar o uso de derivados fenólicos petroquímicos e a procura por novas metodologias de cura para revestimentos que substituíssem o uso de agentes de cura nocivos motivaram o desenvolvimento desse trabalho.

Optou-se em utilizar o LCC na composição da resina pelo seu potencial fenólico disponível, por ser de fonte renovável, biodegradável e finalmente por razões sócio-econômicas. Sendo o LCC extraído da castanha de caju, o aumento da sua produção dinamizaria mais a região Nordeste do país, já que o caju é o agronegócio mais importante dessa região. Envolvendo 35.000 empregos diretos no campo e 15.000 empregos diretos na indústria e 250.000 empregos indiretos nos dois segmentos.

O tratamento por Plasma foi utilizado para cura do revestimento produzido por ser uma tecnologia limpa e inovadora em processo de cura em revestimentos, substituindo compostos químicos nocivos como o HMTA.

Até o momento, não foi encontrada na literatura referência sobre a cura por Plasma de resina fenólica à base de LCC com aplicação em superfície metálica, gerando um revestimento de elevada estabilidade térmica e com superfície mais rígida, oriundos de um processo de cura mais eficiente e com tecnologia limpa.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Líquido da Casca de Castanha de Caju - LCC

4.1.1. O Cajueiro

O cajueiro pertence à família *Anacardiaceae*, constituída por árvores e arbustos tropicais e subtropicais, que apresentam troncos sempre providos de canais resiníferos, isto é que produzem resina. O cajueiro comum pertence à espécie *Anacardium occidentale* L. que é a mais importante de todas as espécies, a única cultivada em escala comercial e que apresenta maior extensão em área plantada no mundo (MOTHÉ, 2007).

O Cajueiro é uma planta nativa do Brasil, encontrada no litoral do Nordeste, nos cerrados e na Amazônia. Foi levada no século XXII, provavelmente pelos portugueses, a outros países tropicais, como Índia, Moçambique e outros (MOTHÉ *et al.*, 1996).

O verdadeiro fruto do cajueiro é a castanha (com 10% do peso), que consiste em uma amêndoa envolvida por uma casca dura, enquanto o pedúnculo (pseudofruto, com 90% do peso) se desenvolve na forma de um material suculento, rico em carboidratos, parecido com uma fruta, conhecido como a polpa do caju (MOTHÉ, 2007).

A castanha de caju apresenta três porções distintas: a casca, a amêndoa e a película. Na casca encontra-se o epicarpo, o mesocarpo (onde fica localizado o LCC) e o endocarpo. A Figura 1 apresenta o fruto aberto do cajueiro evidenciando o mesocarpo onde é encontrado o LCC.

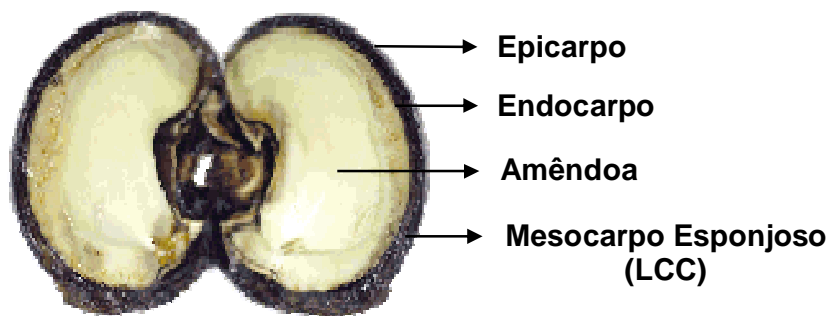


Figura 1. Fruto do caju aberto.

Fonte: www.embrapa.com.br

4.1.2. Dados Mercadológicos

4.1.2.1. Castanha de Caju

Os principais produtores mundiais de castanha de caju são Vietnã, Índia, Nigéria e Brasil com, respectivamente, 826.000 toneladas (36% da produção mundial), 460.000 toneladas (20%), 213.000 toneladas (9%) e 212.000 toneladas (~9%), sendo a produção mundial em 2004 de 2.300.000 toneladas, como é demonstrado na Figura 2. Os Principais exportadores mundiais de castanha de caju em toneladas no ano de 2004 foram a Índia, Vietnã e o Brasil com, respectivamente, 98.000 toneladas, 84.000 toneladas e 41.000 toneladas. Os maiores consumidores de castanha de caju são o EUA e Canadá consumindo 90% da produção brasileira, seguidos da Itália e do Líbano (MOTHÉ *et al.*, 2007).

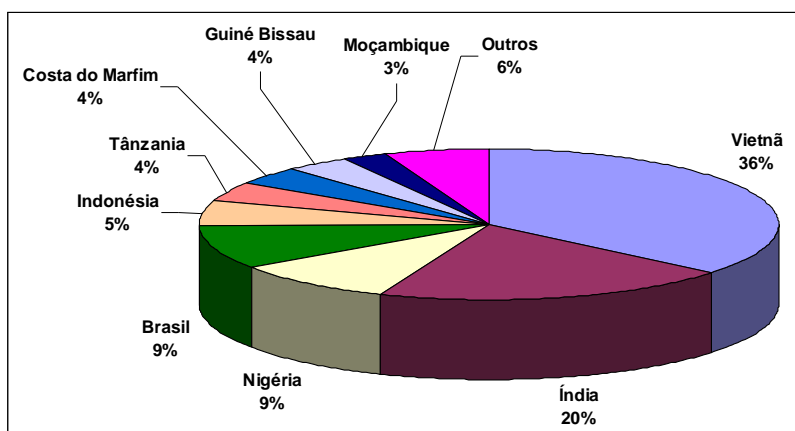


Figura 2. Principais produtores mundiais de castanha de caju – ano de 2004.

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2007.

A agroindústria de caju do Nordeste tem relevante importância sócio-econômica para o país em função da exploração de 677.253 ha de cajueiros, que mobilizam no campo cerca de 250 mil pessoas e proporcionam uma produção de 217.062 toneladas de castanha e 2 milhões de toneladas de pedúnculo por ano. A matéria-prima castanha alimenta um parque industrial formado por cerca de doze fábricas de grande porte e dezenas de mini-fábricas, responsáveis pela obtenção da amêndoa de castanha de caju - ACC, destinada, na sua maioria, para

exportação, gerando divisas da ordem de US\$ 143 milhões anuais (MOTHÉ *at al*, 2006).

Os principais produtores brasileiros são Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte com, respectivamente, 115.000 toneladas (55%da produção mundial), 45.000 toneladas (21%) e 29.800 toneladas (14%), sendo a produção total nesse ano de 2003 de 212.000 toneladas (MOTHÉ *et al.*, 2007), como mostra a Figura 3.

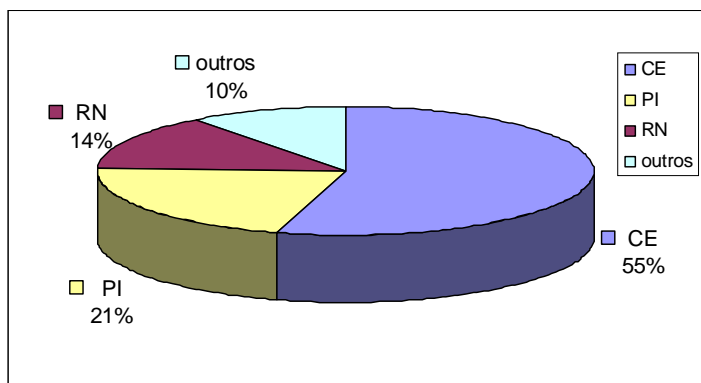


Figura 3. Principais produtores brasileiros de castanha de caju – ano de 2003.

Fonte: MOTHÉ *at al.*, 2007.

4.1.2.2. LCC

A agroindústria de caju no Brasil teve seu início a partir da ampla demanda externa pelo LCC durante a II Guerra Mundial.

O pioneiro no desenvolvimento de resinas de LCC com inúmeros trabalhos e patentes foi o Dr. Mortimer T. Harvey, da Irvington Varnish & Insulator (EUA). Graças a ele, o bálsamo da castanha de caju adquiriu importância econômica, a ponto de, em 1941, ser considerado como o “óleo vegetal mais importante no plano de defesa nacional dos Estados Unidos”. Foi da visita de Harvey ao Brasil naquele ano que resultou, em Fortaleza, o restabelecimento da indústria de beneficiamento da castanha de caju (MOTHÉ & MILFONT, 1994).

O Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) é um produto pouco utilizado no Brasil e a maior parte de sua produção é escoada para o mercado

externo. O desperdício deste líquido aqui no Brasil é enorme, ocasionando uma baixa no preço (R\$ 1,10 / L) e sendo exportado por um preço irrisório, o que não deveria acontecer, visto que é um produto nobre, rico em componentes fenólicos que podem vir a substituir os componentes fenólicos petroquímicos. Os grandes importadores, como EUA, Reino Unido e Japão desenvolvem processos e tecnologia para utilização do LCC, em maioria patenteados e os produtos manufaturados com o líquido acabam retornando para o Brasil, com elevado preço. A Exportação brasileira de LCC chegou a 12.500 toneladas em 2003 gerando US\$ 10 Milhões. As Figuras 4 e 5 mostram os dados das exportações brasileiras nos últimos 22 anos (MOTHÉ *at al.*, 2007).

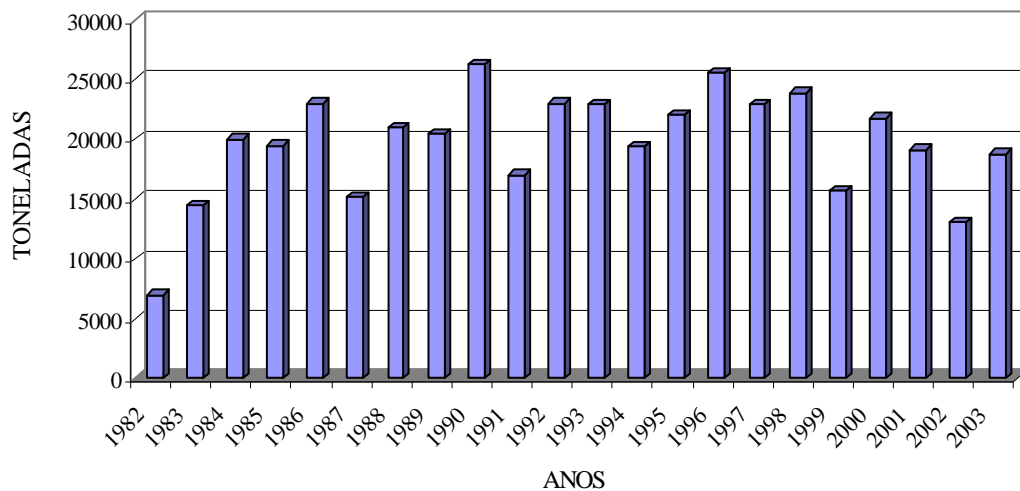


Figura 4. Dados de exportação brasileira (em toneladas) de LCC.

Fonte: MOTHÉ *at al.*, 2007.

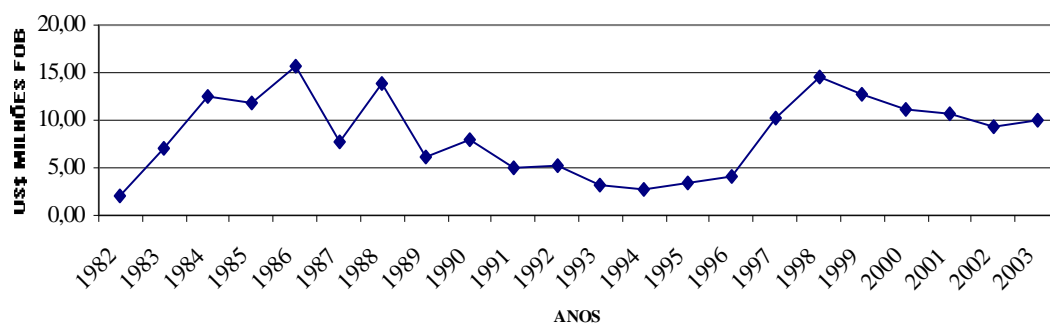


Figura 5. Dados de exportação brasileira (em toneladas) de LCC.

Fonte: MOTHÉ *at al.*, 2007.

4.1.3. Composição Fenólica

O líquido da Castanha de Castanha de Caju – LCC é um fluido viscoso, castanho-escuro, constituído de componentes fenólicos, que impregna o mesocarpo esponjoso da castanha de caju e é liberado como subproduto do processamento da amêndoa. O LCC é a única fonte vegetal conhecida, até o momento, de monômeros fenólicos insaturados e que através dele é possível à obtenção de resinas de policondensação que, na maioria dos casos, apresentam melhor desempenho que as derivadas de fontes petroquímicas (MOTHÉ & MILFONT, 1994 e MOTHÉ *et al.*, 1996).

O LCC é um fluido viscoso que impregna o mesocarpo da castanha e é liberado como subproduto no processamento para a extração da amêndoa. O LCC é constituído por Cardol, Ácido Anacárdio e 2-metil-cardanol e de Cardanol, como é apresentado na Figura 6. Tanto o ácido anacárdico quanto o cardanol, na verdade, misturas de compostos apresentando uma cadeia alifática de 15 carbonos na posição para em relação à hidroxila, contendo entre zero e quatro insaturações (MOTHÉ & MILFONT, 1996 e MOTHÉ, 2007).

Devido sua composição fenólica, com um teor acima de 67% de Cardanol, quando obtido pelo processo industrial, o LCC pode ser utilizado para substituir ou diminuir a fração de fenol petroquímico utilizado no processo de fabricação de resinas fenol-formaldeído. A Tabela 1 e a Tabela 2 apresentam as composições físicas do Líquido da Castanha de Caju, antes e depois do tratamento químico e propriedades físico-químicas do LCC comercial, respectivamente.

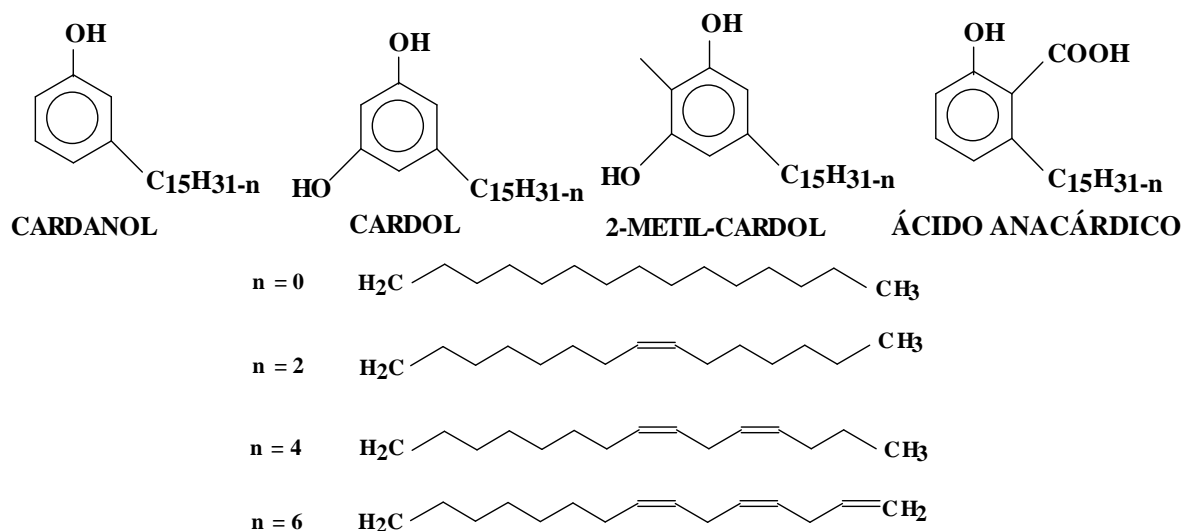


Figura 6. Constituintes fenólicos do LCC.

Fonte: Adaptado de MOTHÉ & MILFONT, 1994.

A composição do LCC varia de acordo com a origem e do processo de extração. Quando a extração é feita em temperaturas próximas à ambiente, há pouca alteração nos constituintes. A extração em alta temperatura (180 – 200°C), adotada no processamento industrial, resulta na descarboxilação do Ácido Anacárdico que se transforma em Cardanol (Figura 7), elevando o teor deste constituinte a mais de 60%.

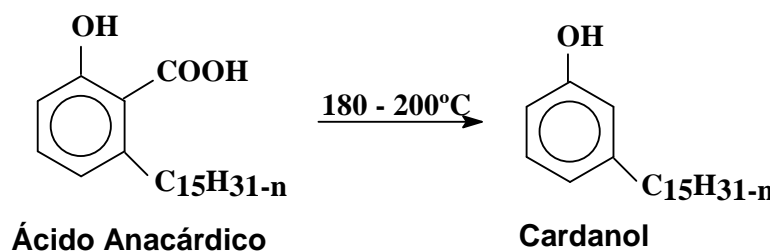


Figura 7. Processo de Descarboxilação do Ácido Anacárdico em Cardanol.

Fonte: Adaptado de MOTHÉ, 2006.

Tabela 1: As propriedades físicas do Líquido da Casca de Castanha de Caju, antes e depois do tratamento químico.

COMPONENTES FENÓLICOS	LCC	
	<i>in natura</i>	tratado
Índice de iodo (wijs)	269	254
Índice de refração	1,5158-1,5162	1,5212-1,5218
Índice de acetileno	173	156
Densidade (25°C)	0,958	0,960
Índice de saponificação	19,6	29,70
Viscosidade (cp) (25°C)	400	435

Fonte: MOTHÉ *et al.*, 2006.

Tabela 2: Propriedades Físico-Químicas do LCC comercial.

Índices	Valores de Referência
Viscosidade (25°C)	< 600,0 mPa.s máx.
Tempo de Cura (150°C)	6,00 - 16,00 min.
Teor de Sólidos (2h/105°C)	98,50 - 100,00%
Peso Específico (25°C)	0,940 - 0,970 g/cm ³

Fonte: Adaptado de www.campestre.com.br

4.1.4. Processo de Extração

O LCC é extraído do mesocarpo da castanha de caju onde os processos mais modernos de beneficiamento da castanha de caju que permitem sua obtenção e o seu reaproveitamento. Nos processos manuais as castanhas são assadas sobre uma chapa, até a carbonização da casca, não sendo possível o aproveitamento do LCC (MOTHÉ *at al.*, 2007).

No Brasil, coexistem atualmente dois tipos de processo de beneficiamento: o processo tradicional semi-mecanizado e o processo mecanizado com tecnologia desenvolvida a partir do processo Oltremare como mostra a Figura 8 (MOTHÉ & MILFONT, 1994).

No processo semi-mecanizado, a castanha é cortada em máquina manual, após a autoclavagem com vapor, liberando a amêndoa. As cascas removidas nessa etapa são prensadas para extração do LCC e queimadas como combustível de caldeira, contendo ainda grande quantidade de LCC residual. A amêndoa é submetida à remoção mecânica da película, seguida de acabamento e classificação manuais (MOTHÉ *at al.*, 2007).

O processo Oltremare é feito através das seguintes etapas:

- Limpeza das castanhas: Feita em peneiras vibratórias;
- Calibragem: Classificação pelo tamanho;
- Umidificação: Imersão em água para umidificação até o teor de ótimo de 11 – 12%;
- Cozimento: A retirada do LCC da casca pode se processar pela fritura da castanha num banho de LCC quente (180°C - 200°C) para a retirada da maior parte do líquido contido na estrutura alveolar da casca, com o tempo de exposição ao aquecimento de dois minutos. A casca é submetida a um aquecimento com vapor até uma temperatura de 80 °C. Depois do aquecimento, a casca é submetida à presagem, obtendo-se, na operação, o LCC e uma torta com teor residual de LCC, que é extraído por solventes;
- Tratamento: Consiste na adição de reagentes, tais como sulfatos de alquila e ácido sulfúrico, que têm duas funções importantes: precipitar os sais minerais presentes e diminuir a atividade vesicante, tornando o LCC menos irritante à pele.
- Filtração: O LCC é filtrado, para a retirada de impurezas através de filtro-prensa.
- Armazenagem: Após a filtração, o LCC é armazenado em tambores de 200 litros ou em tanques metálicos com capacidade variada.

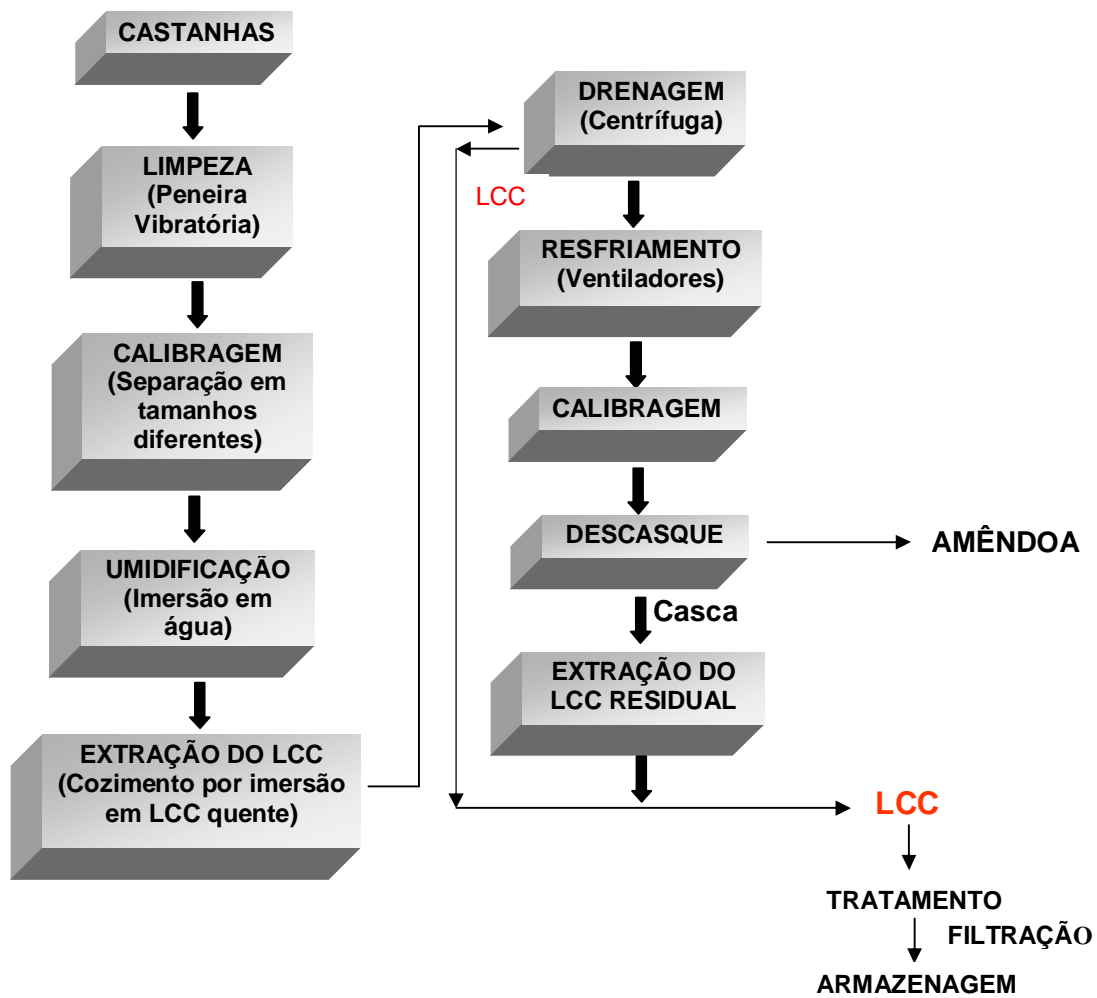


Figura 8. Diagrama de blocos do Beneficiamento mecanizado da castanha de caju e Extração do LCC (Processo Oltremare).

Fonte: Adaptado de MOTHÉ & MILFONT, 1994.

4.1.5. Aplicações

Menciona-se a produção de resinas para indústrias de tintas, vernizes e esmaltes, equipamentos de fricção, plásticos, aditivos, impermeabilizantes, materiais elétricos e isolantes; resinas de troca-iônica; formulações de borracha onde o LCC atua como plastificante e antioxidante; freios, detergentes, anti-sépticos, fungicidas, inseticidas, desinfectantes (MOTHÉ & MILFONT, 1994) e atualmente, vem sendo desenvolvidas várias outras aplicações, como por exemplo:

- Síntese da Lasiodiplodina, que é uma substância conhecida por atuar contra a Leucemia – câncer no sangue, a partir do LCC - Universidade de Brasília. Fonte: www.unb.br;

- Síntese de compostos a partir do LCC que se mostram eficazes na proteção contra raios solares em animais de laboratório - Universidade de Brasília. Fonte: www.unb.br;

- Bioativo para derivados de petróleo, combustíveis e lubrificantes devido a propriedade antioxidante do LCC – Parque de Desenvolvimento Tecnológico (Padetec – Ceará). Fonte: www.padetec.ufc.br;

- Produção de aglomerados a partir do LCC para obtenção de corpos sólidos com excelentes propriedades mecânicas – Padetec). Fonte: www.padetec.ufc.br.

4.2. Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas atualmente estão entre os materiais de grande importância pela sua alta seletividade nas aplicações tecnológicas, oferecendo alta confiança sob condições severas. Novos produtos resinosos e aplicações continuam a emergir e demonstram alta versatilidade das resinas fenólicas e seu potencial de ajustar-se a várias mudanças requeridas pela indústria (AMARAL *et al.*, 2000).

As resinas fenol-formaldeído podem ser obtidas através da reação de fenóis e certos aldeídos, que são geralmente classificadas em resina de um estágio (resina do tipo RESOL) e resina de dois estágios (resina do tipo NOVOLAC) (MILLES & BRISTON, 1975) como é apresentado na Figura 9.

A resina do tipo RESOL é formada quando a razão molar fenol/formol é 1:1 ou maior que 1, isto é, o formol em excesso, e nesse caso são utilizados catalisadores alcalinos, como, Hidróxido de sódio e Hidróxido de potássio ou Hidróxido de bário. As resinas assim formadas possuem grupos metilol reativos (-CH₂OH) que, por aquecimento, fazem condensar as moléculas entre si dando lugar a moléculas mais complexas sem a adição de agentes de endurecimento (MILLES & BRISTON, 1975).

A resina do tipo NOVOLAC se caracteriza por apresentar um excesso de fenol na sua formulação em relação ao formol e pela utilização de catalisador ácido, como ácido sulfúrico, ácido oxálico entre outros. Neste caso não existem grupos metilol reativos, e por aquecimento só obtém-se reações de condensação pelo uso de agentes endurecedores (MILLES & BRISTON, 1975). Portanto, para obter ligações cruzadas com este tipo de material e obter resinas insolúveis e infusíveis é necessário misturar, durante a fase de formulação, materiais capazes de liberar mais formol. O hexametileno tetramina (HMTA) é o agente de cura mais empregado o qual pela ação do calor, reage com as moléculas lineares da resina NOVOLAC através das pontes de metileno contidas na sua estrutura química (MILLES & BRISTON, 1975).

Neste trabalho, além da cura usual com HMTA para efeito comparativo, foi testada a cura por Plasma.

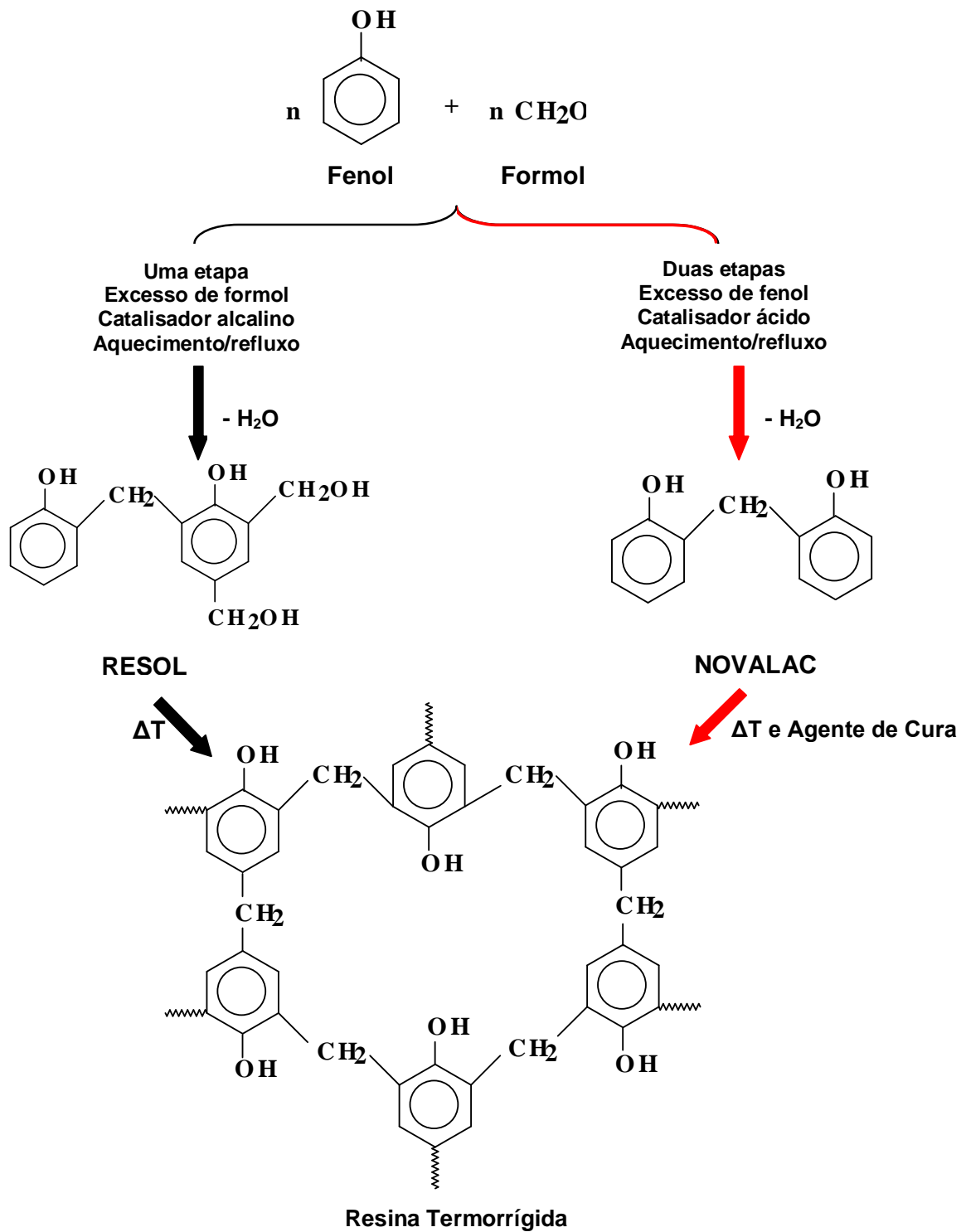


Figura 9. Esquema representativo da síntese das Resinas RESOL e NOVOLAC.

Fonte: Adaptado de MANO, 1985.

4.3. Plasma

O Plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e neutras, elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas (DENES e MANOLACHE, 2004).

Os Plasmas térmicos têm sua produção e propriedades adequadas para a deposição de revestimentos por processos de plasmas por pulverização, e em metalurgia extrativa, para redução ou fusão de minérios (BORGAERTS *et al.*, 2002). Já os plasmas frios são usualmente excitados e sustentados por fontes de corrente contínua, rádio-freqüência ou microondas aplicadas ao gás. A química do plasma é controlada principalmente pelas energias dos elétrons e temperatura do gás. Elétrons acelerados induzem a ionização, a excitação e os processos de fragmentação molecular, formando misturas complexas de espécies ativadas. Estas espécies podem sofrer um processo de recombinação e os mecanismos de reação de recombinação são muito diferentes dos mecanismos de reação dos processos químicos convencionais (BIEDERMAN & OSADA, 1992).

Para a geração do Plasma neste trabalho utilizou-se um equipamento de deposição química na fase vapor assistido por Plasma que emprega um sistema Varian com acoplamento capacitivo a diodo de radiofreqüência (13,56 MHz). Ocorre a introdução de um gás no reator de plasma que pode ser um gás ativo ou inerte com baixa pressão, temperatura e um campo elétrico. Essas condições levam a geração de um ambiente energético dentro do reator de plasma, fazendo com que espécies químicas passem a chocar e aderir na superfície. Há rompimento e rearranjo de ligações podendo haver formação de ligações cruzadas. Ou seja, o efeito do plasma é a incorporação de espécies químicas e reticulação por transferência de energia.

4.4. Métodos de Caracterização

4.4.1. Análise Térmica

Análise Térmica é um conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de propriedades físico-químicas de uma substância ou material, enquanto é submetido a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A Análise Térmica possui vantagens tais como: quantidade muito pequena de amostra, variedade de resultados em um único gráfico e não há necessidade de preparo prévio da amostra. Porém, a técnica é destrutiva.

As técnicas utilizadas nesse trabalho foram Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A Termogravimetria baseia-se no estudo da variação da massa de um material ou substância resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função da variação da temperatura e/ou tempo. Essa técnica é muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de polímeros e de outros materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. Sendo assim, a técnica TG se torna-se extremamente útil na avaliação da estabilidade térmica de resinas após seu processo de cura.

A Termogravimetria fornece a temperatura inicial de cada decomposição, temperatura em que a velocidade de cada decomposição é máxima (máxima de pico da derivada originária do ponto de inflexão da curva TG) e a temperatura final de decomposição, além da massa perdida da amostra que é proporcional à área abaixo de cada pico da derivada.

A Termogravimetria Derivada representa a derivada da curva TG, que auxilia na visualização e no esclarecimento dos passos da curva TG.

As informações da curva de DTG são visualmente mais acessíveis, permitindo uma visualização rápida da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um valor máximo (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser definida como uma técnica que mede as temperaturas e o fluxo de calor associado as transformações dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor) e exotérmicos (evolução de calor) ou mudanças na capacidade caloríficas.

O DSC pode proporcionar informações sobre medidas específicas tais como: transição vítrea, temperatura e tempo de cristalização, ponto de fusão, calor específico, oxidação, pureza, estabilidade térmica, ponto de ebulição, grau de velocidade de cura, cinética de reação e outros (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

4.4.2. Microscopia de Força Atômica

A Microscopia de Força Atômica (AFM “atomic force microscopy”) tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros, devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram possíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura. Por conseguir imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido) se tornou um dos equipamentos mais completos para estudo de materiais em micro e nano escalas. As imagens obtidas com os diferentes tipos de AFM são relacionadas com a natureza das forças envolvidas: repulsão coulômbica (AFM - modo contato), força de van der Waals (AFM modo não contato e contato intermitente), força magnética (MFM), força elétrica (MFE), força de atrito entre outras (FILHO & MATTOSO, 2003).

O uso do AFM para estudo de polímeros tem se difundido bastante, uma vez que, o custo e manutenção do equipamento são bem inferiores ao dos microscópios eletrônicos modernos, além de permitir obter novas informações sobre a superfície de polímeros, tais como: morfologia, distribuição de fases em

blendas e compósitos, dados tribológicos, conformação de cadeias poliméricas entre outras aplicações (Kundu *et al.*, 2003).

Na Microscopia de Força Atômica, uma sonda extremamente fina ($\sim 100 \text{ \AA}$ de diâmetro na extremidade de sonda) varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede cerca de 100 a 200 mm de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detector à medida que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a Figura 10a. Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão de variação do sinal no detector para variação de altura na amostra (NEVES *et al.*, 1998).

Entretanto, este processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detector. O computador, então, durante a varredura ajusta a posição vertical da amostra, através do "scanner" piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no "scanner" corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a Figura 10b. As longas distâncias ($d > 1 \text{ mm}$), praticamente não há qualquer interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra, forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra – tipicamente, forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica ($d \gg 0,5 \text{ nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra (NEVES *et al.*, 1998).

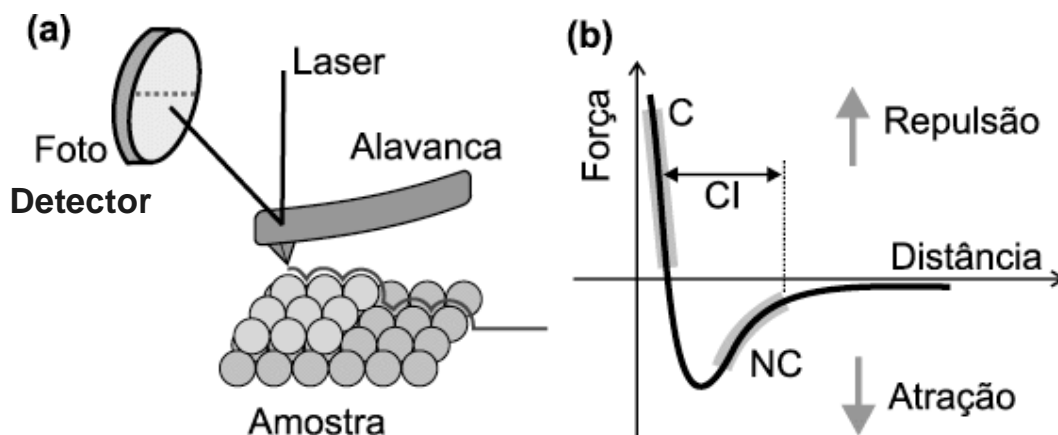


Figura 10. Apresenta (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetector monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente; (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

Fonte: NEVES *et al.*, 1998.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: contato, contato intermitente e não-contato. O modo Contato permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. No Contato Intermitente onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. O modo de Contato Intermitente reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~1nm). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e amostra são grandemente reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. O modo Não-Contato apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois a princípio não há contato físico com a sonda, porém a resolução normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que a é distância sonda-amostra. Vale ressaltar que as forças envolvidas na técnica de AFM não dependem da amostra ser condutora ou não (NEVES *et al.*, 1998).

4.4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para os compostos orgânicos está situada entre 4000 e 400cm^{-1} (BICCA, 1994).

Essa técnica permite caracterizar os componentes poliméricos, devido a presença de bandas características de grupos funcionais, permitindo a obtenção de informações estruturais da molécula.

As vantagens apresentadas por esse método são o curto tempo de análise, a facilidade de se trabalhar com os dados e como o resultado é uma combinação de várias varreduras, ocorre a diminuição dos ruídos, resultando em excelentes espectros obtidos com pequenas quantidades de amostra.

A radiação infravermelha causa o aumento da amplitude de vibrações das ligações covalentes, entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos. Com os grupos funcionais da molécula orgânica incluem átomos ligados por arranjos específicos, a absorção da energia infravermelha, por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico dos tipos de ligações e de átomos presentes nos grupos funcionais específicos de cada molécula. Essas vibrações são quantizadas e enquanto ocorrem, os compostos absorvem a energia de Infravermelho em regiões particulares da porção infravermelha do espectro (SOLOMONS & FRYHLE, 2001).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese do revestimento polimérico fenólico à base de LCC foram:

- Agente de Cura
 - ✓ Hexametilenotetramina [(CH₂)₆N₄] P.A. – VETEC (usado como recebido).

- Catalisador
 - ✓ Ácido Oxálico (C₂H₄O₄.H₂O) P.A. – VETEC (usado como recebido).

- Gás utilizado para geração do Plasma
 - ✓ Hexafluoreto de Enxofre (SF₆).

- Reagente Aldeídico
 - ✓ Formol, 34,6% p/p – GRUPO QUÍMICA (usado como recebido).

- Reagentes Fenólicos
 - ✓ Fenol (C₆H₆O) P.A. – VETEC (usado como recebido);
 - ✓ Líquido da Casca de Castanha de Caju (usado como recebido)
 Procedência: Ceará (Doação do Laboratório TPNS CENPES/Petrobras).

5.2. Equipamentos

Foram utilizados, além dos aparelhos e vidrarias comuns de laboratório, os seguintes equipamentos:

- Agitador Mecânico – Eurostar Digital – Ika Labortechnik, Tipo Hélice, 0 – 2000 rpm, 220V ⁽¹⁾;
- Aquecedor à água – Fisatom, 0 – 150 °C, Potência 1200W, 115V ⁽¹⁾;
- Analisador Térmogravimétrico – TA instruments, modelo SDT 2960 Simultaneous DTA – TGA ⁽¹⁾;
- Espectrofotômetro de Infravermelho – Perkin Elmer System, modelo 2000 FT-IR ⁽¹⁾;
- Equipamento de deposição química na fase vapor assistido por Plasma, Sistema Varian com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência (13,56 MHz) ⁽²⁾;
- Microscópio Topometrix Accurex IIL (Topometrix, Santa Clara, USA), em contato intermitente ⁽²⁾;

A autora agradece às unidades abaixo pela colaboração para realização deste trabalho:

⁽¹⁾ Departamento de Processos Orgânicos (EQ/UFRJ);

⁽²⁾ Laboratório de Microscopia de Ultra Alta Resolução (COPPE/UFRJ).

5.3. Síntese da Resina Fenólica à base de LCC

Para o preparo da resina fenólica à base de LCC, utilizou-se um balão de 500 mL de três bocas. Em cada uma delas foi conectado, respectivamente, um condensador de refluxo, um agitador mecânico do tipo hélice e um termômetro. O balão ficou com a metade do seu volume submerso num banho de água com temperatura controlada. Um esquema da aparelhagem é apresentado na Figura 10.



Figura 11. Foto da aparelhagem utilizada na síntese da Resina Fenólica à base de LCC.

Ao balão foi introduzida uma quantidade adequada de uma mistura fenólica (matéria-prima, excesso em relação ao formol), de fenol petroquímico e LCC. Essa mistura foi agitada e aquecida até 70 °C, quando, então, foi adicionado o catalisador, Ácido Oxálico 0,5% p/p. E por último foi adicionado o reagente formol. Essa mistura teve um tempo de reação de 90 minutos.

Transferiu-se o produto, já na temperatura ambiente, para um frasco de vidro que permaneceu vedado até seu uso. A reação é demonstrada na Figura 11. A Tabela 3 apresenta as razões molares testadas para síntese fenólica do tipo NOVOLAC.

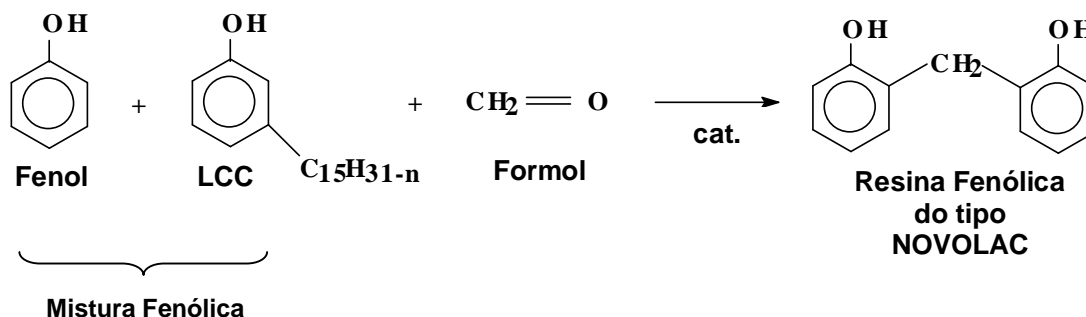


Figura 12. Esquema da síntese da resina fenólica a partir de LCC.

Tabela 3: Razões molares utilizadas na síntese fenólica do tipo NOVOLAC.

Razão Molar			
Matéria – Prima Fenólica (Excesso)		Reagente (Limitante)	Catalisador
Fenol	LCC	Formol	Ácido Oxálico
1	0	0,8	0,5% p/p
0,8	0,2	0,8	0,5% p/p
0,6	0,4	0,8	0,5% p/p
0,5	0,5	0,8	0,5% p/p
0,4	0,6	0,8	0,5% p/p
0	1	0,8	0,5% p/p

5.4. Aplicação na superfície metálica

Os corpos de prova com dimensões de 5,5 x 5,5 cm de aço carbono 1020, foram jateados antes de cada aplicação de resina para remoção da camada de óxidos. A aplicação da resina nos corpos de prova foi feita com auxílio de um pincel.

5.5. Cura com HMTA

Foram preparados corpos de prova com aplicação somente da resina à base de LCC que não foram curados (sem HMTA) e curados com HMTA para efeito comparativo.

A resina fenólica sintetizada acrescida de HMTA (0,5% p/p), à base de LCC, foi aplicada em corpos de prova de Aço Carbono 1020, para avaliar aparência, coloração, brilho. Os corpos de prova aplicados com resina fenólica com HMTA foram aquecidos na estufa a uma temperatura superior a 130 °C por 24 horas.

5.6. Cura por Plasma

O sistema para deposição utilizado é constituído de um reator de plasma com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência que consiste basicamente de uma câmara de vácuo do tipo campânula, em cujo interior estão montados dois eletrodos circulares de aço inoxidável, planos e paralelos, de aproximadamente 370 cm² de área e espaçados de 3,5 cm. O eletrodo inferior (catodo) é alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz. A conexão da fonte ao eletrodo dá-se por meio de um circuito causador de impedâncias, enquanto que o eletrodo superior (anodo) é aterrado. No catodo, desenvolve-se uma tensão de autopolarização negativa DC (V_b) que varia dependendo da potência de radiofrequência aplicada e da pressão de operação. Esta tensão de autopolarização, em conjunto com a pressão, determina a energia dos íons positivos que bombardeiam a superfície do substrato durante a deposição. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica de alto vácuo e de uma bomba difusora a óleo.

Foi introduzido no reator de plasma o gás ativo hexafluoreto de enxofre (SF_6) com baixa pressão (10Pa), temperatura e um campo elétrico. No tratamento da superfície com SF_6 pretende-se promover a incorporação de átomos de flúor no substrato.

A resina à base de LCC foi aplicada em corpos de prova de aço carbono 1020 e esses foram inseridos no reator de Plasma para o processo de cura. Os corpos de prova ficaram em contato com o Plasma durante 20 minutos.

5.7. Métodos de Caracterização

5.7.1. Análise Térmica

Para as técnicas de TG e DTG foi utilizado um analisador termogravimétrico da TA Instruments, modelo SDT 2960 e as condições de análise para essas técnicas foram:

- ✓ Tipo de Atmosfera: N₂ ∴ Vazão: 120mL/min.
- ✓ Faixa de Temperatura: 30 – 800°C ∴ Razão de Aquecimento: 10°C/min.
- ✓ Cadinho: Platina
- ✓ Massa de amostra: Aproximadamente 5 mg

Para a técnica de DSC foi utilizado um analisador térmico da TA Instruments, modelo DSC 2010 e as condições de análise para essa técnica foram:

- ✓ Tipo de Atmosfera: N₂ ∴ Vazão: 80mL/min.
- ✓ Faixa de Temperatura: -50 – 200°C ∴ Razão de Aquecimento: 10°C/min.
- ✓ Cadinho: Alumínio
- ✓ Massa de amostra: Aproximadamente 5 mg

5.7.2. Microscopia de Força Atômica

Pa as análises de AFM foi utilizado um Microscópio Topometrix Accurex IIL (Topometrix, Santa Clara, USA), em contato intermitente. Através de dados computacionais obtidos, foi possível a obtenção de informações sobre adesão, módulo de elasticidade e ainda imagens das resinas não curada, curada com HMTA e curada por Plasma.

5.7.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As resinas fenólicas à base de LCC não curada, curada com HMTA e curada por Plasma foram submetidas à análise de espectroscopia na região do infravermelho. As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro de Infravermelho Perkin Elmer System, modelo 2000 FT-IR, com resolução de 4 cm^{-1} com faixa de número de onda de $4000\text{ a }550\text{ cm}^{-1}$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6. Resultados e Discussão

6.1. Síntese da Resina Fenólica à base de LCC

A Figura 13 apresenta a resina fenólica sintetizada à base de LCC do tipo NOVOLAC.



Figura 13. Foto a Resina fenólica sintetizada à base de LCC.

6.2. Corpos de Prova

A Figura 14 apresenta os corpos de prova utilizados, onde (a) refere-se ao aço carbono sem qualquer tipo de tratamento. Já (b) apresenta um exemplo de aço carbono limpo através do jateamento. O corpo de prova (c) foi apenas revestido com a resina fenólica sintetizada que não foi curada. O corpo de prova (d) apresenta a cura da resina com HMTA. Finalmente (e) apresenta a cura da resina fenólica por Plasma evidenciando o aspecto liso, brilhoso e de melhor cura (confirmado por gráficos de AFM) da superfície gerada pelo tratamento com Plasma.

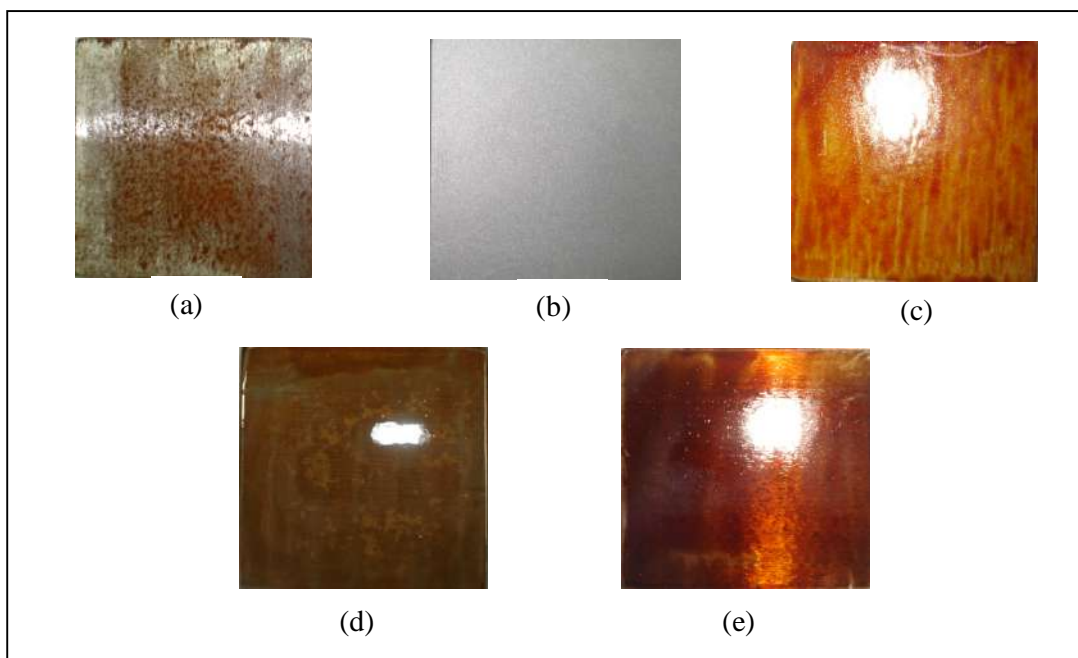


Figura 14. Corpos de Prova de Aço Carbono 1020: (a) Sem tratamento; (b) Jateado; (c) Revestido com resina sintetizada; (d) Revestido com resina curada com HMTA e (e) Revestido com resina curada por Plasma.

6.3. Métodos de Caracterização

6.3.1. Análise Térmica

A Figura 15 apresenta as curvas TG da resina sintetizada, curada com HMTA e curada por Plasma. A curva TG da resina sintetizada apresentou três estágios de decomposição. O primeiro refere-se a 25% de perda de umidade a 100°C. O segundo a 270°C a perda dos fenóis do LCC e, finalmente, o terceiro estágio de decomposição que ocorreu em 450°C revelando a decomposição dos compostos mais pesados com 57,5% de perda de massa e apresentando um resíduo de 2,5% em 800°C.

As curvas TG das resinas curada com HMTA e por Plasma foi possível perceber dois estágios de decomposição, confirmados pelas curvas de DTG. O primeiro refere-se à perda de fenóis do LCC à 250°C com 12,5% de perda de massa. O segundo estágio de decomposição está relacionado à decomposição da

resina em 450°C apresentando 77,5% de perda de massa. A cura com HMTA apresentou um resíduo de 10% e a por Plasma 18%, ambos a 800°C.

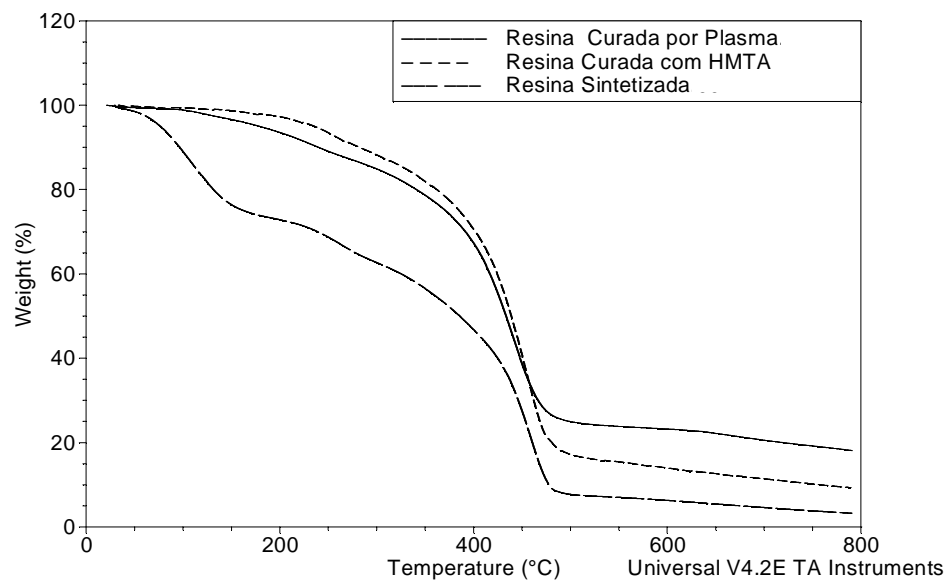


Figura 15. Curvas de TG das resinas sintetizada, curada com HMTA e por Plasma.

A Figura 16 mostra as curvas DTG das resinas não curada, curada com HMTA e curada por Plasma. Essas curvas apresentam o máximo de velocidade de decomposição da resina por volta de 450°C para as três amostras.

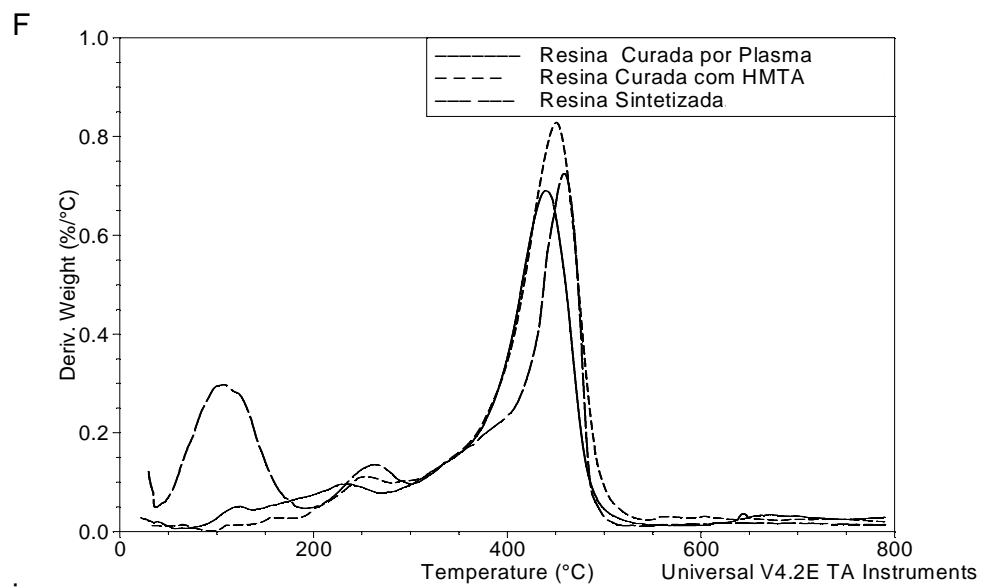


Figura 16. Curvas de DTG das resinas sintetizada, curada com HMTA e por Plasma.

A Figura 17 apresenta a curva de DSC da resina curada com HMTA, onde foi possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g) em 18°C. Não apresentando outra transição até a temperatura de análise (200°C), sugerindo que a resina é predominantemente amorfa, como esperado.

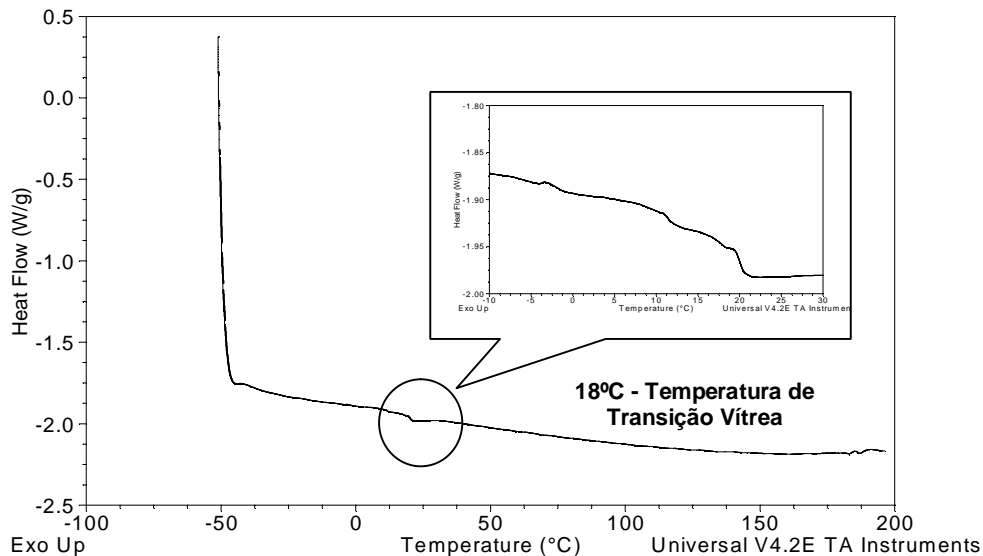


Figura 17. Curva de DSC da resina curada com HMTA.

Já na Figura 18, curva de DSC da resina curada por Plasma, onde é visualizada a temperatura de transição vítrea em 19°C. Essa curva da resina curada por Plasma apresentou um evento exotérmico, referente à cura da resina.

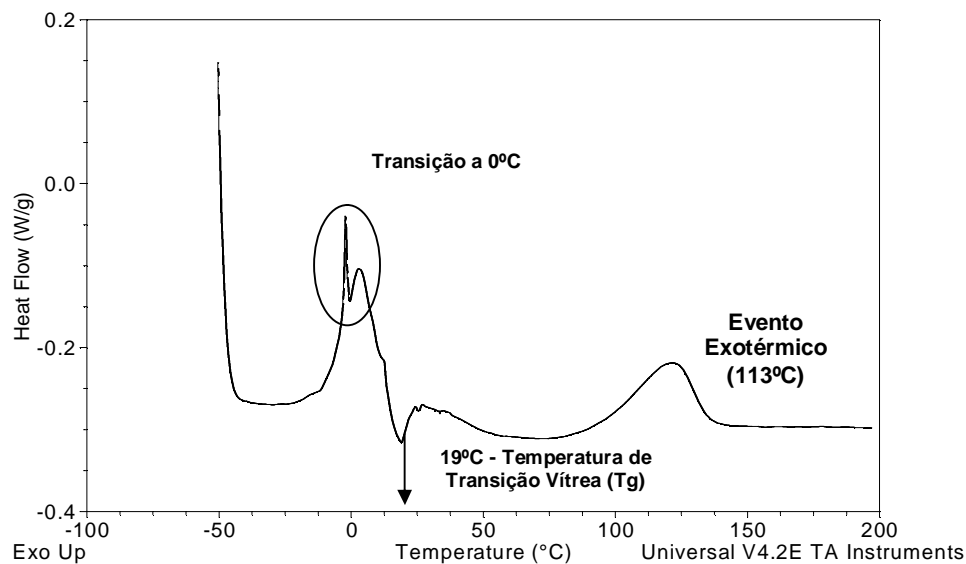


Figura 18. Curva de DSC da resina curada por Plasma.

6.3.2. Microscopia de Força Atômica

A Figura 19 apresenta as imagens geradas por recursos computacionais fornecidos por AFM, onde (A) apresenta a imagem da resina sintetizada demonstrando uma superfície pouco homogênea. Já (B) apresenta a imagem da resina curada com HMTA, mostrando estruturas menores e uma homogeneidade maior do que a resina não curada. Finalmente (C) revela a resina curada por Plasma demonstrando melhor homogeneidade da superfície quando comparada com a resina curada com HMTA.

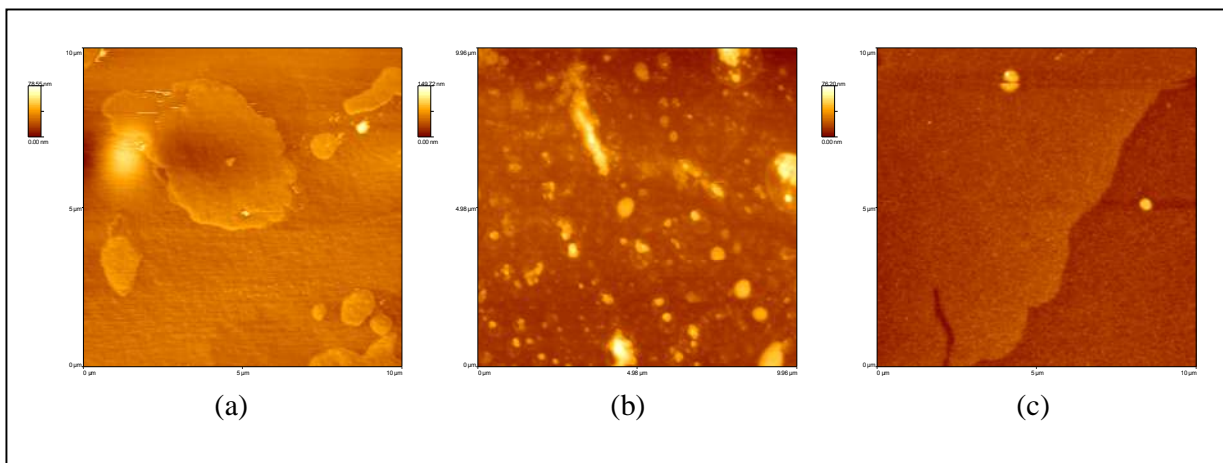


Figura 19. Imagens geradas pela Microscopia de Força Atômica: (a) Resina sintetizada; (b) Resina curada com HMTA e (c) Resina curada por Plasma.

As Figuras 20 e 21 apresentam gráficos que foram gerados através de dados computacionais fornecidos por AFM. O gráfico 20 apresenta dados sobre as forças de adesão ocorridas entre o cantilever e as superfícies das amostras da resina sintetizada, curadas com HMTA e curada por Plasma. Onde o menor valor (7,8 nN) de adesão encontrado na cura por Plasma revela melhor cura.

O gráfico 21 mostra dados sobre o módulo de elasticidade das mesmas amostras onde não houve diferença significativa entre as curas com HMTA (2,7N/m) e por Plasma (2,8 N/m), evidenciando semelhança na rigidez da superfície de ambas as amostras.

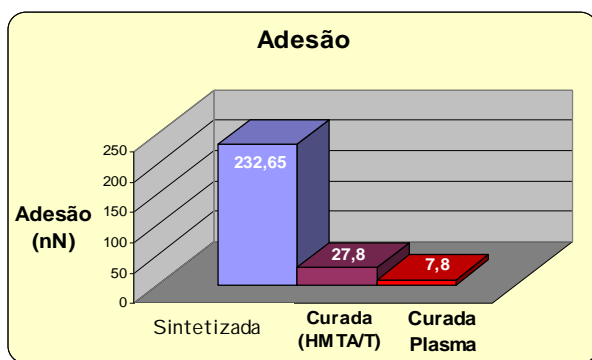


Figura 20. Gráfico de Adesão das resinas sintetizada, curada com HMTA e curada por Plasma.

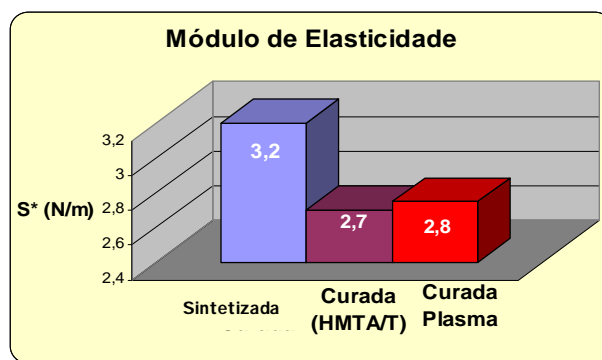


Figura 21. Gráfico de Módulo de Elasticidade das resinas sintetizada, curada com HMTA e curada por Plasma.

6.3.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Na Figura 22 é apresentado os espectros obtidos com a resina sintetizada, resina curada com HMTA e curada por Plasma. A Tabela 4 apresenta as atribuições prováveis dos grupos funcionais comuns nas três amostras de resina sintetizada, curada com HMTA e por Plasma.

Tabela 4. Principais atribuições dos grupos funcionais comuns nas três amostras (resina sintetizada, curada com HMTA e por Plasma).

Comprimentos de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3334 - 3369	O-H (Estiramento)
3007	C-H de anel aromático (Estiramento)
2922 e 2852	C-H alifático (Estiramento)
1585	C=C do anel aromático (Estiramento)
1455 - 1435	C-H do anel aromático (Deformação angular)
1152	C-O do fenol (Estiramento)

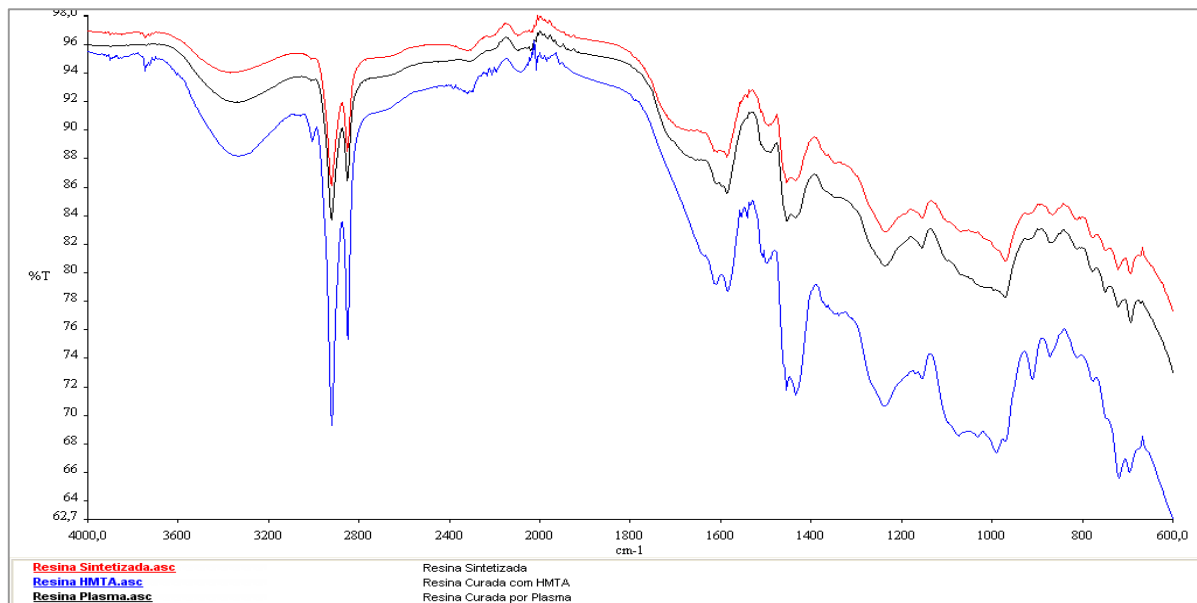


Figura 22. Espectros de FTIR das amostras de resina sintetizada, resina curada com HMTA e curada por Plasma.

7. CONCLUSÕES

7. CONCLUSÕES

A Substituição ou a redução do uso de derivados petroquímicos na formulação das resinas diminuiria os custos de produção dessas resinas e aumentaria a utilização de matéria-prima de fontes renováveis e biodegradáveis, como o LCC.

Pode-se concluir pelas curvas TG/DTG que a estabilidade térmica da resina curada com HMTA foi ligeiramente superior à curada por Plasma. As resinas curada com HMTA e curada por Plasma apresentam as velocidades máximas de decomposição de 450°C e 430°C, respectivamente.

As imagens geradas por dados computacionais fornecidos por AFM das superfícies das amostras não curada, curada com HMTA e curada por Plasma auxiliaram na avaliação do processo de cura das resinas, evidenciando a melhor homogeneidade da superfície do revestimento curado por Plasma.

Mediante aos resultados obtidos, a cura por Plasma representa uma alternativa viável para a modificação de material polimérico, conferindo ao revestimento à base de LCC elevada estabilidade térmica. Além de utilizar uma tecnologia limpa para o processo de cura em revestimentos, substituindo compostos químicos nocivos como o HMTA.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BHUNIA H.P.; NANDO G.B.; CHAKI T. K.; BASAK A.; LENKAS S.; NAYAK P. L.; **Synthesis and characterization of polymers from cashew nut shell liquid (CNLS), a renewable resource II**. Synthesis of polyurethanes. European Polymer journal, v. 35, p. 1381 – 1391, 1999.
- BICCA, R. A. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Editora LTC, 1994.
- BRISTON, C. Tecnologia dos Polímeros. Editora Polígono S.A. São Paulo, 1965.
- DENES, F.S., MANOLACHE, S. **Macromolecular Plasma-Chemistry: an Emerging Field of Polymer Science** – Progress in Polymer Science, 1-71, 2004.
- FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C. **Estudo de Polímeros por Microscopia Atômica**. Comunicado Técnico – Embrapa. INSS 1517-4786. São Carlos, SP. Setembro, 2003.
- MANO, E. B. Introdução a Polímeros. Editora Edgard Blücher LTDA. São Paulo, 1985.
- MOTHÉ, C. G.; MILFONT, W. **Aplicações do LCC (Líquido da Casca da Castanha de Caju)**. Revista de química Industrial, ano 62 – nº 695 – Janeiro/Março, 1994, págs. 15 -19.
- MOTHÉ, C. G.; CASTRO, S. M.; GANEM, M. e SILVA, T. C. **Potencialidades e Perspectivas do LCC obtido na Agroindústria do Caju**. Revista de Química Industrial, ano 62 – nº 708/709 – SET/DEZ 1996, págs. 19 -23.

- MOTHÉ, C. G.; AMARAL, P. **Revestimento Fenólico de Blendas LCC/Poliéster para cerâmicos: Parâmetros Cinéticos**. Revista Analytica, nº 11 Junho/Julho 2004, págs. 40 – 45.

- MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. e SILVA, T. C. **Potencialidades do Cajueiro: Caracterização Tecnológica e Aplicação**. Publit Soluções Editoriais. RJ.2007.

- NEVES, B. R. A.; VILELA, J. M. C.; ANDRADE, M. S. **Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução**. Cerâmica, vol. 44 n.290 São Paulo Nov/Dec. 1998.

- PAULA, P.S.T. A., 2004. **Revestimento fenólico a partir de LCC para cerâmicos: síntese e caracterização**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, R.J. Orientação: Cheila Mothé.

- SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. Vol. 2. Editora LTC, 2001.

- VILANI, C. 2006. **Modificação Superficial por Plasma de Rádio-Frequência de Membranas de Poliuretano para pervaporação de misturas Metanol/MTBE**. Dissertação de Doutorado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Orientação: Alberto Cláudio Habert e Carlos Alberto Achete.

Sites visitados:

- <http://cienciahoje.uol.com.br>, 26/07/2006.
- www.reciclaveis.com.br/oport.htm, 26/07/2006.
- www.campestre.com.br (30/10/2006).
- www.unb.br, 26/10/2006.
- www.padetec.ufc.br, 26/10/2006
- www.transpetro.com.br, 16/10/2006.
- www.abraco.com.br, 28/10/2006.
- www.confab.com.br, 28/10/2006.
- www.campestre.com.br, 30/10/2006.
- www.infomet.com.br, 07/11/2006.
- www.sbrt.ibict.br, 07/11/2006.
- www.embrapa.com.br – 12/11/2006.
- www.mecol.com.br, 12/11/2006.
- www.embrapa.com.br, 12/11/2006.
- www.abief.com.br, 30/07/2007.
- <http://page.esec-aquilino-ribeiro.rcts.pt/quimica/album/osmetais.pdf>,
25/02/2008.