

Avaliação da eficiência de resinas oriundas de fontes renováveis no processo de resinagem de Rochas Ornamentais por Modelagem Molecular

Fernanda Barbosa da Silva

Bolsista Capacitação Institucional, Química Industrial, D.Sc.

Júlio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D. Sc.

Alexandre Carauta

Co-orientador, Químico, D. Sc.

Resumo

O processo de resinagem visa à melhoria no desempenho e durabilidade das rochas ornamentais. Esta técnica utiliza a aplicação de resinas como forma de eliminar algumas imperfeições, rachaduras e trincas presentes nas rochas. Atualmente, a resina epóxi é o principal produto usado para esta finalidade, porém o seu elevado custo, toxicidade inerente e não biodegradabilidade são desfavoráveis para sua aplicação industrial. O novo paradigma de preservação do meio ambiente vem contribuindo para um maior interesse na utilização de materiais oriundos de fontes renováveis. Neste contexto, os óleos vegetais surgem como boa alternativa na obtenção de polímeros/resinas com diversas aplicações. Este trabalho teve como objetivos comparar a eficiência de interação das resinas à base de óleo de mamona e cardanol com a resina epóxi, comercialmente utilizada, por Modelagem Molecular. Outra etapa do trabalho envolveu a síntese de uma resina poliuretana de mamona a fim de validar experimentalmente os dados da Modelagem Molecular. Os resultados obtidos são satisfatórios já que a estrutura das moléculas do óleo de mamona e do cardanol mostraram-se capazes de interagir com a do mineral albita, além de apresentarem capacidade de interação superior a da resina epóxi. A resina poliuretana sintetizada possui as características esperadas e dessa forma, a resinagem e os ensaios de adesividade a serem realizados poderão confirmar o método computacional. Novas simulações e experimentos estão sendo realizados para uma melhor análise dos resultados.

1. Introdução

1.1 Rochas Ornamentais

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define rocha ornamental como uma substância rochosa natural que, submetida a diferentes graus de modelamento ou beneficiamento, pode ser utilizada como uma função estética qualquer (MENEZES e LARIZZATTI, 2005).

Os principais tipos de rochas ornamentais são os granitos e os mármore que podem ser utilizados como peças decorativas, por exemplo, em pisos, revestimentos de balcões, azulejos, calçamento, edificações e estruturas funerárias (CARRISSO *et al*, 2005).

1.2 Resinagem

Esta técnica utiliza a aplicação de resinas como forma de eliminar algumas imperfeições, rachaduras e trincas presentes nas rochas (LOPES, 2003). O uso de resinas também visa proteger a superfície das rochas evitando manchas e retardando o processo de corrosão (RACHELLE, 2009). A resina deve se infiltrar por entre os poros presentes no granito para promover uma vedação, preenchendo, com isso, as cavidades e reforçando a estrutura da chapa de granito e assim, reduzindo a adsorção de água. O principal produto utilizado para esta finalidade é a resina do tipo epóxi (PRATES, 2014), que contém Bisfenol A e Epicloridrina, substâncias tóxicas e com elevado poder carcinogênico (LEITÃO, 2013).

A crescente preocupação com o meio ambiente e a busca por desenvolver produtos e tecnologias mais limpas com o propósito de se alcançar sustentabilidade abrem novas perspectivas ao desenvolvimento de pesquisas a partir de fontes renováveis.

A mamona (*Ricinus communis*) é uma planta de clima tropical de grande potencial oleoquímico que pode fornecer polióis a partir de seus ácidos graxos. O grupo hidroxila confere ao óleo de mamona característica de composto com função álcool e, além disso, é bastante estável em variadas condições de pressão e temperatura (SILVA, 2006). O cardanol é um monofenol com uma cadeia alifática contendo quinze carbonos na posição meta. Esta longa cadeia carbônica é uma mistura de compostos saturados do tipo mono-, di- e tri-saturados, cujo grau de insaturação confere propriedades específicas ao composto, como por exemplo, facilidade em formar polímeros. Por ser um subproduto da indústria de castanha, o seu aproveitamento pode ser considerado uma inovação tecnológica. A principal característica do cardanol puro como matéria-prima renovável e intermediário químico ecológico é a sua não toxicidade (MAZZETTO *et al*, 2009).

O óleo de mamona e o cardanol são substâncias biodegradáveis e menos tóxicas que podem interagir com minerais possibilitando o seu uso como protetivo.

1.3 Modelagem Molecular

A importância da resinagem para o setor industrial mineralógico torna relevante o estudo a nível molecular do processo de aderência. A Modelagem Molecular permite identificar os sítios e tipos de energias que mais contribuem para a interação entre o mineral e a resina. Esta ferramenta é capaz de fornecer modelos de estruturas e dessa forma, facilita a compreensão dos sistemas representados. São realizados cálculos para proposição e otimização das estruturas com o objetivo de se chegar o mais próximo possível do real.

A validação de um método somente é possível quando apoiada em técnicas experimentais (CARVALHO, 2012), ou seja, para que se tenha confiabilidade em uma proposição de alguma propriedade do sistema é necessário que esta seja comprovada na prática.

2. Objetivos

Comparar a eficiência de interação das resinas à base de óleo de mamona e cardanol com a resina epóxi, comercialmente utilizada, por Modelagem Molecular. Paralelamente, sintetizar uma resina poliuretana de óleo mamona a fim de validar experimentalmente os resultados obtidos pelo método computacional.

3. Material e Métodos

3.1 Modelagem Molecular

A construção das estruturas da resina epóxi, do tri-ricinoleil glicerol e do cardanol foram realizadas no software *Materials Visualizer*. Todos os softwares mencionados pertencem ao pacote de programas *Materials Studio* 4.3.0.0.

A Figura 1 representa a metodologia empregada para definição da estrutura mais estável de cada molécula. As que apresentaram menor valor energético foram selecionadas para avaliação da interação do sistema resina-albita.

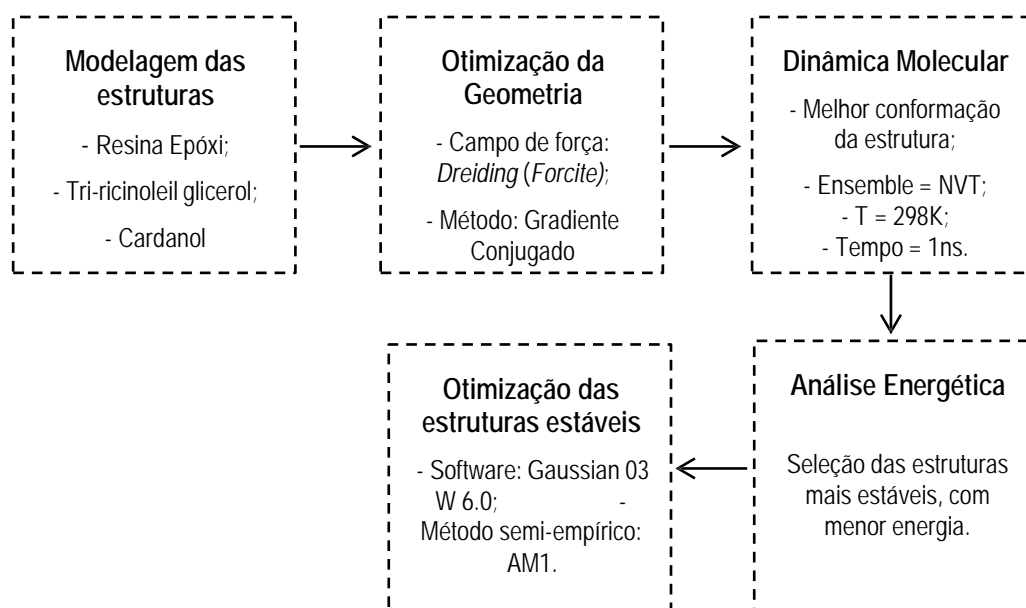


Figura 1. Metodologia empregada para obtenção da estrutura mais estável de cada resina

O mineral albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), pertencente à família dos feldspatos plagioclásios, foi escolhido para a simulação de interação devido à alta proporção encontrada nos granitos. A estrutura deste mineral foi obtida através do banco de dados existente no programa *Materials Studio*.

➤ Avaliação da interação resina-albita

Com a estrutura mais estável de cada resina e o mineral, foi elaborado um sistema em condições periódicas de contorno (PBC) para simular a interação dos sistemas albita-epóxi, albita-mamona e albita-cardanol. Estas interações foram otimizadas utilizando o campo de força *Dreiding* para posterior cálculo de dinâmica molecular.

3.2 Síntese da resina de mamona

Para validação da Modelagem Molecular, estão sendo realizadas sínteses de resinas oriundas de fontes renováveis para posterior comparação com a resina epóxi. Esta etapa encontra-se em andamento.

As resinas sintetizadas serão utilizadas na resinagem de amostras de chapas de granito e submetidas a ensaios de aderência a superfície.

3.2.1 Metodologia experimental

A resina de poliuretano de mamona foi preparada pela mistura de dois componentes, denominados A e B (SILVA *et al*, 2010). As formulações das resinas estão descritas na Tabela 1. As quantidades de óleo de mamona e isocianato foram calculadas de acordo com a razão molar NCO/OH desejada. As diferentes viscosidades serão avaliadas conforme sua adesão e completa adsorção pelos poros da rocha estudada.

Para obtenção do componente A, o óleo de mamona e o tolueno diisocianato foram adicionados em um balão de três bocas acoplado a um agitador mecânico, sob agitação de 500 rpm, a temperatura ambiente (25°C) e em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). O tempo reacional de mistura do poliol com o isocianato foi de 1 hora.

O componente B foi obtido pela mistura, em um béquer, do óleo de mamona restante com os catalisadores. Em seguida, os componentes A e B foram adicionados no balão de três bocas, sob agitação, por 5 minutos em atmosfera de N₂.

Tabela 1. Formulação das resinas sintetizadas.

Resina	Componente A			Componente B		
	NCO/OH	Óleo de mamona (g)	TDI ¹ (g)	Óleo de mamona (g)	DBTL ² (g)	TEDA ³ (g)
PU-1	1	5	2,5	5	0,05	0,009
PU-2	2	5	5	5	0,05	0,009
PU-3	3	9	7,5	1	0,05	0,009

¹TDI -2,4 - Tolueno diisocianato; ²DBTL - Dibutil dilaurato de Estanho; ³TEDA - Trietileno Diamina.

3.2.2 Caracterização das resinas

- Espectroscopia de Infravermelho

As análises de Infravermelho foram realizadas em um Espectrofotometro Perkin Elmer Modelo Spectrum 400 e analisados sob forma de pastilhas KBr.

4. Resultados e Discussão

4.1 Modelagem molecular

Os valores de energia obtidos para os sistemas resina-albita são mostrados na Tabela 2. A energia de estabilização pôde ser calculada através da Equação 1.

$$\Delta E = E_{\text{ligado}} - E_{\text{não-ligado}} \quad \text{Equação 1}$$

Os valores encontrados para ΔE apenas indicam que as interações são favoráveis, podendo informar qual estrutura é a mais estável, mas não fornecem os valores realistas das energias de interação. Estes dados só são possíveis a partir de cálculos quânticos, os quais encontram-se em curso.

De acordo com os valores de energia encontrados na Tabela 2, as interações albita- tricinoil glicerol do óleo de mamona e albita-cardanol mostraram-se superiores a interação albita-epóxi devido ao valor mais baixo apresentado pela diferença de energia do sistema ligado e não-ligado. O valor negativo é indicativo de estabilidade para a interação, visto que quanto mais negativa for esta energia, mais estável ou mais favorecida tende a ser esta interação.

Tabela 2. Diferença de energia de interação das resinas com a albita

Sistema resina-albita	ΔE (kcal/mol)
Albita-Epóxi	-486,51
Albita-Mamona	-1406,23
Albita-cardanol	-20830,83

4.2 Síntese da resina de mamona

As resinas de óleo de mamona sintetizadas apresentam aspecto de um líquido viscoso com coloração amarelada, como podem ser visto na Figura 2. A resina PU-2 é visualmente mais viscosa que PU-1.

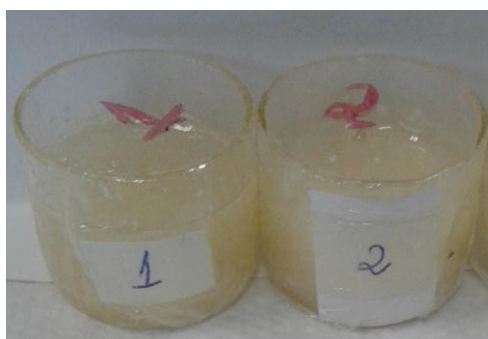


Figura 2. Resinas de óleo de mamona sintetizadas.

4.2.1 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 2 apresenta os espectros de FTIR das resinas PU-1 e PU-2 obtidos em diferentes razões molares NCO/OH. Nota-se que o perfil dos espectros PU-1 e PU-2 são similares.

Na Figura 2, observa-se ausência da larga banda na região de 3400 cm^{-1} , relacionada à ligação de estiramento O-H que está presente no óleo de mamona e surgimento da absorção de estiramento axial - NH do grupo uretano próxima a região de 3300 cm^{-1} . A resina PU-2 apresentou maior intensidade de formação de - NH. A absorção típica de NCO livre ainda é notada em 2270 cm^{-1} , o que pode ter ocorrido devido ao excesso de NCO utilizado na formulação ou então que não houve completa reação com os grupos OH do óleo de mamona. Pretende-se avaliar se o NCO residual pode representar uma melhoria na adesividade entre a resina e a superfície da rocha.

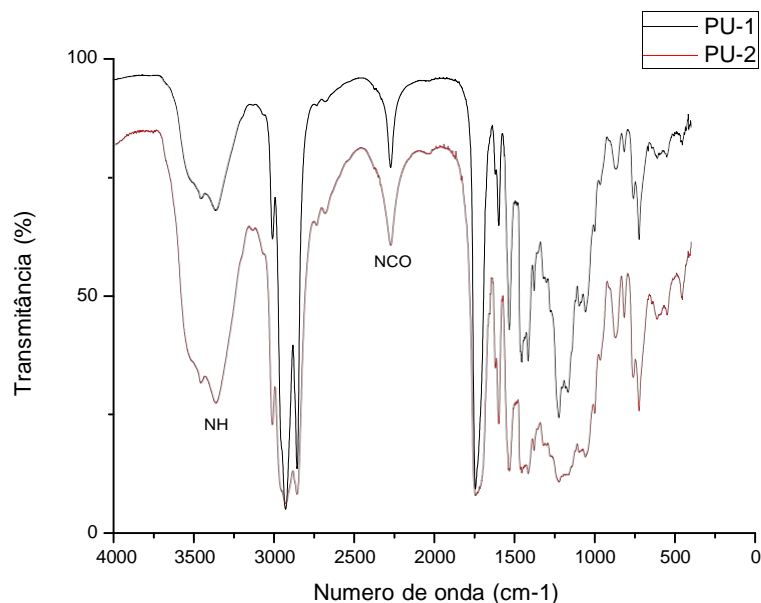


Figura 2. Espectros de FTIR para as resinas PU-1 e PU-2.

4. Conclusões

Os ensaios de Modelagem Molecular mostraram que as interações sugeridas com resinas oriundas de fonte renovável apresentam potencial para substituir a resina epóxi, atualmente comercializada. O conhecimento dos processos que levaram a esta interação é de extrema importância para o setor mineral, já que a partir da padronização do método pode-se progredir na criação de novos produtos, aprimorando as técnicas de resinagem. Ressalta-se que serão realizadas novas simulações e experimentos para melhor avaliação e conclusão.

As resinas poliuretanas de óleo de mamona sintetizadas tiveram suas viscosidades variadas para verificar a capacidade de se infiltrarem por entre os poros da superfície do mineral e promover uma vedação, levando a redução da adsorção de água. Estas resinas terão sua eficiência comparada com a resina epóxi. Também pretende-se utilizá-las como padrão na próxima etapa do trabalho que consiste na síntese de uma resinas com óleo de mamona hidrogenado, que apresente propriedades similares, porém com possível remoção da coloração amarelada.

A análise de Infravermelho mostrou que as resinas apresentaram a composição esperada, com redução da banda de OH e formação de grupo NCO. A resina PU-2 por apresentar maior razão molar NCO/OH tornou-se mais viscosa e provavelmente sofrerá menor deformação.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura oferecida, a CATE, a Profa. Dra. Elaine Maia da UnB pelo programa *Materials Studio*, ao professor Peter Seidl (Escola de Química) pela colaboração e ao Dr. Jurgen Schnellrath pelas análises de Infravermelho.

6. Referências Bibliográficas

- CARRISSO, R.C.C., CARVALHO, M.R.C. e VIDAL, F.W.A. **Avaliação de Granitos Ornamentais do Sudeste Através de suas Características Tecnológicas**, CETEM, Vº Simpósio de Rochas Ornamentais, Natal, 2005.
- CARVALHO, M. C. N. de. **Estudo da interação asfalteno-inibidor de agregação por métodos de dinâmica molecular e funcional de densidade**. 2012. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.
- LEITÃO, V. M. F. **Ecoabrasivo: uma nova perspectiva para o Setor de Rochas Ornamentais**. XXI Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2013.
- LOPES, L., **Resinagem em Chapas de Granito**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UFCE, 2003.
- MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, 2009.
- MENEZES, R. G.; LARIZZATTI, J. H. **Rochas ornamentais e de revestimento: conceitos, tipos e caracterização tecnológica**. Rio de Janeiro: UFRJ, p.14, 2005.
- PRATES, L. M. **Estudo da Interação entre Resinas e a Albita componente de Rochas Ornamentais**. XXII Jornada de Iniciação Científica, CETEM, Rio de Janeiro, 2014.
- RACHELE, K.G.; RIBEIRO, R. C. C.; CORREIA, J.C.G.; COELHO, R.R. **Modelagem Molecular como Ferramenta de Avaliação do Pavimento Asfáltico**. XV Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 2008.
- SILVA, B. B.R. **Desenvolvimento de Adesivos de Poliuretano a Base de Óleo de Mamona**. 2006. 67p. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil).
- SILVA, B. B.R.; SANTANA, R. M.C., FORTE, M, M.C. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v.30, p.559–565, 2010.