

Lignina em Espumas Fenólicas.

Gil de Carvalho e Elisabete Frollini

Resumo: A lignina extraída do bagaço de cana de açúcar pode substituir parcialmente o fenol na preparação de resinas fenólicas. Este trabalho aborda a aplicação de pré-polímero resólico, sendo que o fenol foi parcialmente substituído por lignina (25%, massa lignina/massa fenol), visando a obtenção de material com características de plástico celular. No presente trabalho descreve-se a caracterização das espumas obtidas por microscopia eletrônica de varredura, conteúdo de células fechadas, densidade aparente, resistência à compressão e dureza. A espuma lignina-fenol-formaldeído apresentou propriedades mecânicas consideravelmente superiores àquelas da espuma fenólica convencional, caracterizando-se como uma espuma estrutural, com características de isolante térmico.

Palavras-chave: *Lignina, espuma isolante térmica, espuma fenólica, espuma estrutural, resinas lignina-fenol-formaldeído.*

Introdução

Plásticos Celulares

Pode-se definir espuma como um plástico cuja densidade aparente sofreu uma redução significativa pela presença de numerosas células, distribuídas ao longo de sua massa^[1]. As espumas são constituídas por um sistema de duas fases, uma sólida e uma gasosa, em que a fase sólida contínua é um plástico e a fase gasosa está distribuída em vazios, que são as células. Essas células podem estar interconectadas (*células abertas*) ou distribuídas de forma discreta, sendo a fase gasosa de cada célula totalmente independente da outra (*células fechadas*).

Quanto ao tipo de polímero utilizado, as espumas podem ser classificadas como termoplásticas, nas quais utiliza-se um polímero termoplástico, extrudado juntamente com um gás, obtendo-se placas ou filmes,

com a possibilidade de se obter diferentes densidades aparentes^[2], ou como termorrígidas, nas quais as macromoléculas são reticuladas durante o processo de expansão. Neste aspecto reside uma das maiores dificuldades da produção da espuma: o sincronismo do processo químico da reticulação com a expansão^[3].

A espumação ocorre pela volatilização do agente de expansão, como por exemplo, um líquido de baixo ponto de ebulição, que acontece em função do calor produzido pela reação de reticulação do pré-polímero. Nesse caso tem-se um processo físico de expansão e volatilização do líquido de baixo ponto de ebulição. A expansão também pode ser provocada por agentes químicos, os quais são sólidos que se decompõem a uma temperatura elevada formando um gás^[4]. Ainda, os agentes de expansão podem ser formados como subproduto da reação, como ocorre com certas espumas de poliuretano e de PVC, onde o dióxido

de carbono é formado pela reação de isocianato com água^[5].

As propriedades das espumas são consequência da natureza do polímero, da densidade aparente e da morfologia. A densidade aparente determina as propriedades mecânicas. O polímero é responsável pela resistência a altas temperaturas, a agentes químicos e ao fogo. A morfologia é responsável pelas propriedades térmicas e acústicas. Morfologia e polímero respondem pelo comportamento frente à água (absorção e difusão).

A propriedade mecânica mais importante de uma espuma é a resistência à compressão, definida a uma deformação de 10%^[6]. As espumas podem inclusive ser classificadas^[4] segundo essa propriedade em: rígidas - resistência à compressão >0,080 MPa; semirrígidas - resistência à compressão no intervalo de 0,015 MPa - 0,080 MPa; flexíveis - resistência <0,015 MPa. As espumas flexíveis são normalmente constituídas de células abertas, sendo permeáveis ao ar e reversíveis quando deformadas, apresentando limitada resistência quando se aplica um esforço, enquanto que as rígidas normalmente apresentam células fechadas, reduzidíssima permeabilidade a gás e baixa resiliência^[3].

A espuma estrutural consiste de um núcleo com densidade aparente reduzida formado por células fechadas, revestido por uma fina camada do mesmo polímero - *pele* - combinando desta forma isolamento térmico com resistência mecânica. O termo espuma estrutural não tem definição precisa, mas pode-se considerar que são espumas rígidas com densidade superior a 320 kg/m³ ^[2].

Espumas Fenólicas

A partir de resinas fenólicas obtidas por policondensação sob catálise alcalina (resol, o pré-polímero), se produz a espuma, fazendo-se a reticulação na presença de um ácido. A evaporação do agente de expansão, normalmente um hidrocarboneto halogenado, adicionado ao pré-polímero, ocorre em função do calor liberado pela reação de reticulação. A presença de um surfactante na formulação é necessária a fim de promover a emulsificação do agente de expansão e estabilização da espuma formada. A cura da espuma é feita na presença de um ácido, sendo que a reação se completa e a espuma endurece totalmente com o tratamento térmico à temperatura em torno de 70 °C, ou superior em alguns casos.

A espuma fenólica tem a mesma característica da resina: dura e frágil, propriedades essas que são acentuadas em espumas com reduzido tamanho de células (< 80 µm) ou com elevado número de células abertas.

A tecnologia para se obter células fechadas é mais recente, pois inicialmente as espumas fenólicas eram somente de células abertas. As espumas com células fechadas retêm o agente de expansão que, sendo um gás de baixa condutividade térmica, resulta em um material que pode ser usado para isolamento térmico. Espumas com células abertas absorvem água e, naturalmente, quanto maior o número de células abertas maior é a absorção de água. Esse tipo de espuma é conhecido como espuma floral, apresentando densidade aparente em torno de 20 kg/m³.

Comparando-se com outros materiais orgânicos usados em isolamento térmico, a espuma fenólica tem como vantagens excelente resistência ao fogo assim como o fato de sua combustão gerar fumaça de baixa densidade e gases de baixa toxicidade.

O agente de expansão afeta a densidade da espuma fenólica da mesma maneira que se observa em outra espumas: aumentando-se a concentração, a densidade diminui até um mínimo. Este é o ponto de máxima eficiência, no qual uma espuma de baixa densidade pode ser obtida, com uma estrutura celular uniforme. Um aumento maior da concentração do agente de expansão provoca o colapso da espuma.

A morfologia da espuma é uma função da reatividade do pré-polímero. Para se obter espumas com baixa densidade é necessário que o pré-polímero seja altamente reativo. Adicionalmente, para uma determinada formulação, uma massa grande de material é necessária para espumação a fim de que se obtenha uma espuma de baixa densidade. Ao se espumar uma pequena quantidade de material, em um molde metálico, onde há uma grande eficiência na troca de calor, a espuma obtida terá uma estrutura celular heterogênea com variação na densidade e tamanho de célula. Ou seja, a estrutura celular é função da reatividade do pré-polímero, pois esta condiciona a quantidade de calor liberado, que é fator determinante no processo de espumação, bem como na taxa de reticulação^[5].

A espessura e a porosidade da superfície da espuma podem influenciar as propriedades de barreira e consequentemente a capacidade de isolamento térmico da espuma^[5]. A espessura dessa *pele* formada pode ser controlada pela temperatura do molde. Se o

molde for aquecido na faixa de 60 - 80°C, a *pele* formada é mais fina do que se a espuma for moldada à temperatura ambiente. A espuma assim obtida associa excelentes propriedades térmicas, acústicas e de inflamabilidade, além de leveza, estabilidade dimensional e boa resistência à umidade.

Ligninas em Resinas Fenol- Formaldeído

Graças ao caráter fenólico da estrutura da lignina, ela pode ser utilizada para substituir parcialmente o fenol. As primeiras aplicações para esse uso da lignina foram na produção de adesivos^[7], usados em aglomerados de madeira e similares^[8]. Dentre outras aplicações propostas, pode-se destacar a produção de resinas a partir da reação da lignina com formaldeído e fenol para obtenção de produtos moldados^[9].

O interesse em substituir-se o fenol por lignina reside no fato de que o fenol é hoje obtido a partir de uma fonte não renovável, o petróleo, ao passo que a lignina pode ser obtida a partir de matéria prima renovável como, por exemplo, o bagaço de cana-de-açúcar.

Experimental

Lignina

A lignina foi gentilmente doada pela Usina Dedini (Piracicaba - SP), onde a mesma é extraída do bagaço de cana-de-açúcar em meio ácido pelo método organossolve (extração por solvente orgânico, no caso acetona). A lignina foi purificada fazendo-se uma suspensão em água destilada, a qual foi aquecida a 70°C durante 30 min. com agitação mecânica. Após filtração, a lignina foi seca em estufa a 70°C por 12 horas. Desta forma 11% de impurezas foram eliminadas (correspondem normalmente a polioses, ceras e material inorgânico residual). A massa molar média foi determinada por Cromatografia de Exclusão por Tamanho (THF como solvente, padrões de Poliestireno), obtendo-se $\bar{M}_n = 1600$ g/mol e $\bar{M}_w = 2640$ g/mol.

Síntese

A preparação da espuma pode ser dividida em duas etapas: síntese do pré-polímero e reação de entrecruzamento, com expansão simultânea.

A massa molar do pré-polímero influi na visco-

sidade do mesmo, a qual por sua vez influi na homogeneização da mistura reacional da próxima etapa. O número de grupos hidroximetil introduzidos no anel aromático e disponíveis para a etapa de cura influi na extensão do entrecruzamento. A segunda etapa envolve o controle de vários parâmetros, já que a expansão deve ocorrer simultaneamente ao entrecruzamento, sendo que o agente de expansão deve permanecer majoritariamente no interior de células fechadas, tendo em vista o objetivo de preparação de uma espuma isolante térmica^[10].

No presente trabalho, na primeira etapa o tempo de reação e a razão molar dos reagentes foram diversificados, visando a obtenção de um pré-polímero com massa molar média e grau de hidroximetilação do anel aromático que viabilizasse a formação de uma espuma com as características desejadas na segunda etapa. Na etapa de entrecruzamento, os seguintes parâmetros foram diversificados: massa do pré-polímero (influi na densidade da espuma), do surfactante, do agente de expansão, do catalisador, sequência de adição dos reagentes, tempo de agitação para homogeneização da mistura.

Após a realização de vários experimentos, o procedimento descrito abaixo foi adotado:

a) Preparação do pré-polímero fenol-formaldeído

Após diferentes experimentos nos quais se avaliou os parâmetros que influenciam a cinética da reação - temperatura, razão molar e sequência de adição dos reagentes, adotou-se o seguinte procedimento para elaboração do pré-polímero fenol-formaldeído^[10]: fenol (100 g), solução aquosa de formaldeído a 37% (138 g) e hidróxido de potássio (6 g) foram colocados em um balão de 500 mL com três bocas com agitação mecânica, condensador de refluxo e termômetro. A mistura reacional foi aquecida sob agitação constante a 70 °C por 30 min, sendo então retirado o aquecimento e resfriado em banho de gelo até a temperatura ambiente. Ajustou-se o pH para 7 com HCl, sendo então a água removida usando-se um evaporador rotativo.

b) Preparação do pré-polímero lignina-fenol-formaldeído

A preparação do pré-polímero lignina-fenol-formaldeído ocorreu em três etapas: solubilização da lignina (25 g) em solução de hidróxido de potássio (2 g em 100 mL de água destilada) a 70 °C

por 25 min, com agitação constante em balão de 500 mL com três bocas; hidroximetilação da lignina, adicionando-se 50 g de solução de formaldeído a 37% mantendo-se as condições descritas anteriormente por 45 min; polimerização, adicionando-se 4 g de hidróxido de sódio (puro) e após 5 min, 75 g de fenol (puro). Após 15 min. adicionou-se 112 g de solução de formaldeído a 37%, prosseguindo a reação por 45 min a 70 °C. Após resfriar à temperatura ambiente, o pH foi ajustado para 7 com HCl removendo-se a água usando-se um evaporador rotativo.

O resol assim obtido foi armazenado a 5 °C , até ser utilizado na preparação da espuma.

Preparação de Espumas

A partir do resol obtido da reação de fenol-formaldeído, obteve-se a espuma fenólica convencional e a partir do resol, onde se substituiu parcialmente o fenol por lignina, obteve-se a espuma lignina-fenol-formaldeído.

Espuma Fenólica

Os seguintes componentes foram misturados, com agitação mecânica, vertendo-se a mistura final em dois moldes de alumínio com dimensões 200 x 50 x 25 mm: 100 partes do resol obtido, 1 parte de resorcinol, 2 partes de surfactante (DABCO DC 5604 - Air Products), 10 partes de agentes de expansão (Tricloro-trifluor-etano-“Freon TF” Du Pont), 10 partes de ácido fenol-sulfônico em solução aquosa a 67% (Quirios).

A cura foi feita em estufa a 70 °C por 12 horas, desmoldando-se ao final, sendo usada a cera de carnaúba como agente de desmoldagem.

Espuma Lignina-Fenol-Formaldeído

Nas mesmas condições acima descritas, foram misturados: 100 g de pré-polímero, 1,5 g de surfactante, 10 g de resorcinol, 20 g de agente de expansão, 40 g de ácido fenol-sulfônico (solução aquosa a 67%). O mesmo procedimento descrito anteriormente foi seguido.

Caracterização das Espumas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta análise foi feita utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca ZEISS modelo

DSM 960 e um Microscópio Eletrônico de Varredura marca LEICA/CAMBRIDGE, modelo STEREOSCAN 440 com microanálise por Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), marca LINK/ OXFORD, modelo EXL II.

Conteúdo de Células Fechadas

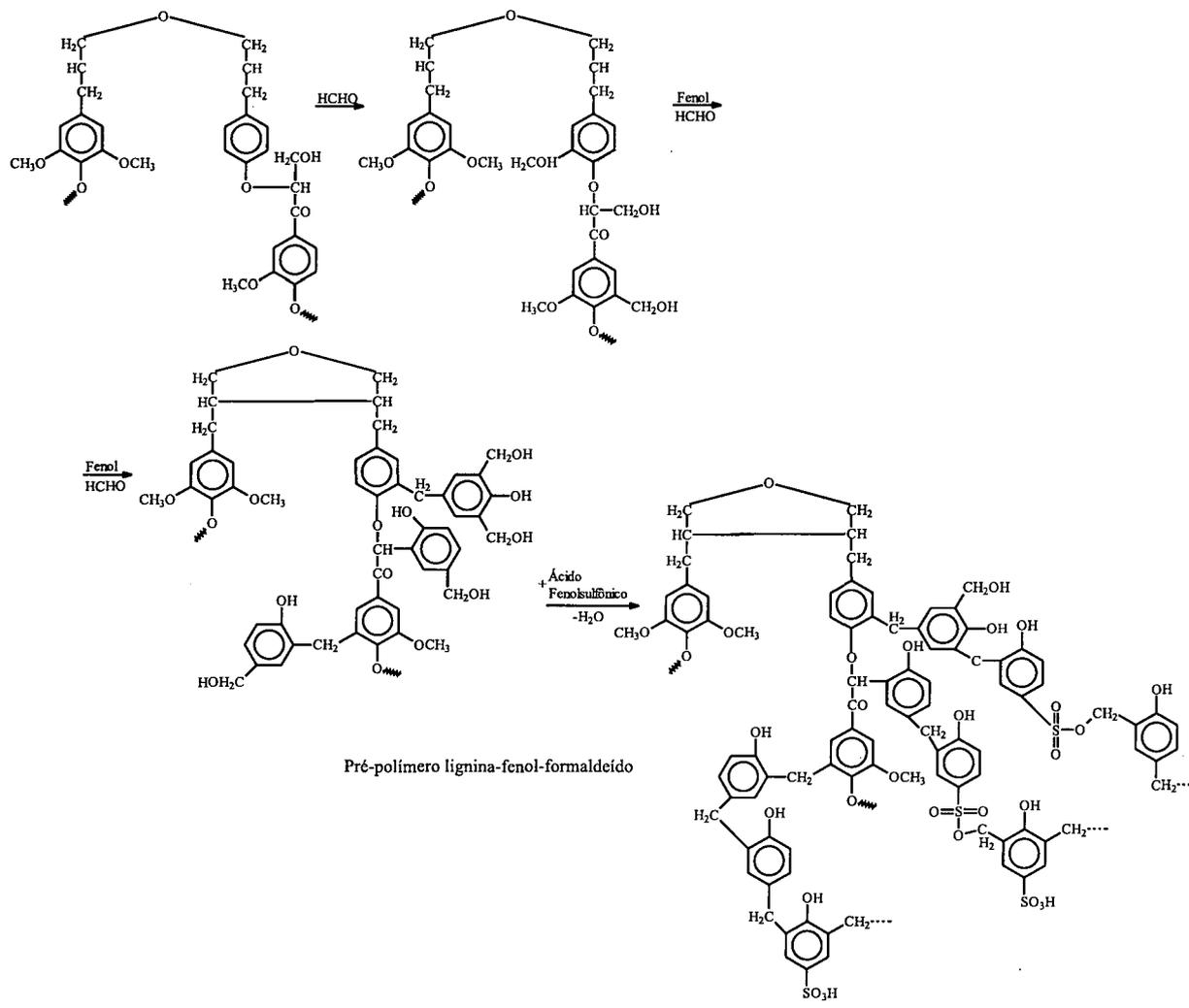
O teste foi realizado conforme a ASTM-D-2856^[11], utilizando-se um picnômetro de ar marca BECKMAN modelo 930. O equipamento possui dois cilindros de igual volume, com uma câmara em um dos cilindros para se colocar a amostra. As câmaras têm um sistema de pistão que permite a variação de volume. As pressões são aumentadas igualmente pela diminuição dos volumes. A variação de volume na câmara onde está a amostra é menor do que na câmara de referência, que está vazia. A diferença entre esse volume e o volume geométrico da amostra é uma medida do volume de células abertas. Foram utilizadas cinco amostras, em forma de cubo de 2,5 cm de lado, para cada tipo de espuma, fazendo-se as medidas à temperatura ambiente.

Densidade Aparente

A densidade da amostra foi obtida pela relação entre a massa determinada e o volume, calculado medindo-se com um paquímetro as dimensões da amostra. Foram feitas cinco medidas para cada amostra conforme a ASTM-D-1622^[12], à temperatura ambiente.

Resistência à Compressão

O equipamento utilizado foi um Dinamômetro REGIMED, o qual registra simultaneamente a força aplicada e a deformação, conforme ASTM-D-1621^[6]. A amostra com as faces paralelas foi colocada entre duas placas planas e paralelas, sendo a inferior fixa e a superior móvel. A força requerida para comprimir a amostra a uma razão constante foi medida. A resistência à compressão é o valor da força dividida pela área inicial da amostra, quando a deformação atinge 10%. Inicialmente utilizou-se uma espuma de poliuretano com conhecido valor da resistência à compressão a fim de se ajustar as condições do ensaio. Os corpos de prova tinham dimensão de 50 x 50 x 25 mm. Para cada espuma fenólica preparada foram feitas cinco medidas.



Dureza

O ensaio de dureza foi realizado utilizando-se um durômetro WULTEST, modelo MF2 penetradores para a escala SHORE D, segundo a norma ASTM-D-2240^[13], sendo realizado à temperatura ambiente. Para cada tipo de espuma foram utilizados três corpos de prova, com as seguintes dimensões: 50x50x20 mm. Para cada corpo de prova foram feitas cinco medidas, em diferentes posições, espaçadas entre si de distância maior que 6 mm. O resultado apresentado é o valor médio, com o respectivo desvio padrão.

Resultados e Discussão

Reação de Entrecruzamento

A reação de entrecruzamento dos resóis quando é catalisada, normalmente o é por ácido. A cura

dos resóis é um processo complexo, podendo envolver vários tipos de reações. Simplificadamente pode-se propor que inicialmente ocorre a protonação de alguns grupos hidroximetila (metilol) livres, ocorrendo na seqüência o ataque eletrofílico ao anel aromático de uma cadeia vizinha, provocando o entrecruzamento.

No presente trabalho o ácido utilizado foi o fenolsulfônico, o qual além de ser um acelerador da reação de reticulação, muito provavelmente é incorporado na estrutura do polímero, atuando também como um agente de entrecruzamento, como consequência de conter um anel fenólico em sua estrutura.

A lignina que é extraída do bagaço de cana-de-açúcar é bastante degradada com relação à lignina nativa (protolignina), a qual é impossível de ser extraída, por se tratar de estrutura entrecruzada. Quando a lignina substitui parcial-

mente o fenol ter-se-á a presença dos anéis provenientes da lignina intercalados com aqueles provenientes do fenol. Em trabalho anterior^[14] mostrou-se que a lignina é realmente incorporada à estrutura do polímero, não tendo portanto comportamento de carga.

A espuma com lignina tem todavia uma estrutura ainda mais complexa devido às possíveis reações que ocorrem na presença do ácido fenolsulfônico em quantidades superiores a da espuma fenólica sem lignina. Deve-se salientar que foi necessária a utilização de maior quantidade de ácido fenolsulfônico devido à menor reatividade da lignina, provavelmente causada pelo maior impedimento estérico existente, quando se compara a lignina e o fenol atuando como monômeros. Pode-se propor as reações, vistas acima, considerando-se todas as etapas que levam à formação do polímero termorrígido.

Caracterização da Espuma

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O objetivo inicial de se utilizar a MEV foi o de

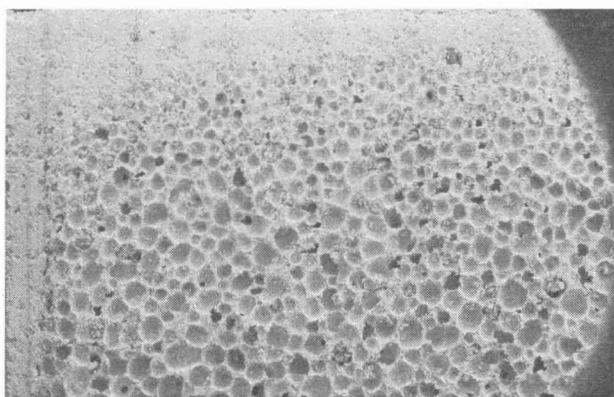


Figura 1. Espuma fenólica com lignina, em corte superficial. (Aumento 13X)

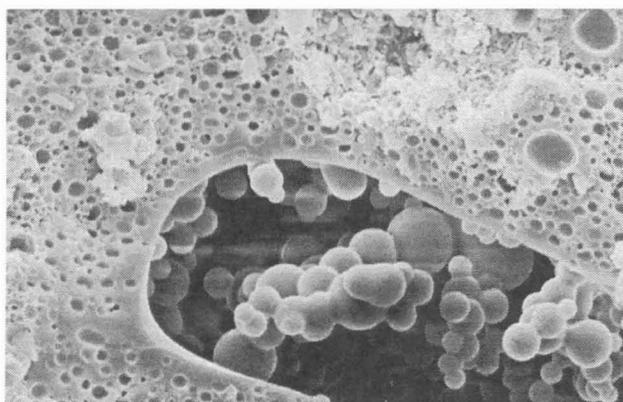


Figura 2. Espuma fenólica com lignina: parede porosa das células. (Aumento 5.000X).

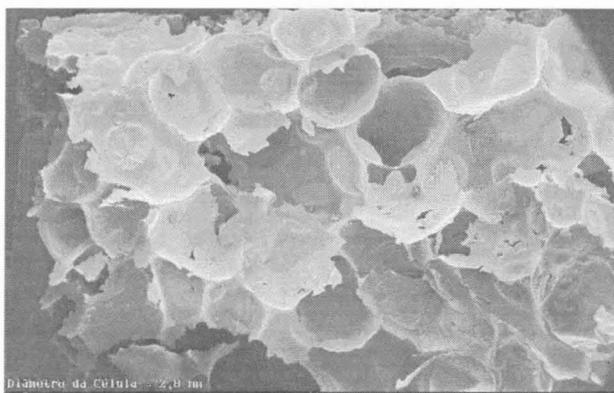


Figura 3. Espuma fenólica: corte superficial mostrando células abertas. (Aumento 15X)

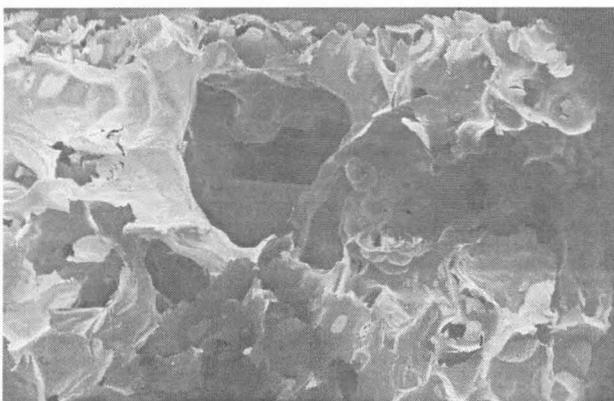


Figura 4. Espuma fenólica. (Aumento 14X).

caracterizar a morfologia da espuma, medindo-se o diâmetro das células e especificando-se a geometria das mesmas.

A Figura 1 mostra a regularidade e uniformidade das células da espuma fenólica com lignina. Evidencia-se ainda a formação de *pele*, camada polimérica não espumada, na região da borda da espuma.

A Figura 2 mostra a parede porosa das células da espuma fenólica com lignina. Destaca-se uma estrutura em forma de esferas no interior da parede das células, que caracteriza a formação de microcélulas^[15] nesta região. Essas microcélulas foram avaliadas isoladamente, identificando-se um diâmetro de aproximadamente 4,7 μm .

A análise via MEV foi bastante detalhada, sendo que foi possível identificar a formação de “vazios” na parede das células da espuma fenólica com lignina, o que é uma característica das espumas fenólicas^[15-17]. Determinou-se ainda o diâmetro dos poros de aproximadamente 1,6 μm para essa espuma fenólica com lignina.

A Figura 3 mostra a morfologia da espuma fenólica, que é diferente da apresentada pela espuma fenólica com lignina, evidenciando a presença

Tabela 1. Análise elementar qualitativa das células das espumas.

Espuma Fenólica	Região	Elementos Químicos*
Sem Lignina	parede de célula	C, O, S, Cl, K
Com Lignina	parede de célula	C, O, Al, S, Cl, K
Com Lignina	esferas (interior da parede da célula)	C, O

* Além de Au e Pd, provenientes da metalização da amostra, necessária para análise de MEV

de células abertas. Foram identificadas também células heterogêneas na espuma fenólica, com um diâmetro de até 4 mm.

A Figura 4 mostra a formação irregular das células da espuma fenólica, com relação a tamanho e forma. Na borda da espuma pode-se perceber a presença também de células abertas não ocorrendo a formação de *pele*. A região interna da espuma é formada por células que se intercomunicam. Nessa espuma pode-se também observar a formação de “vazios” na parede das células. Esses “vazios” são formados porque a água residual presente na resina juntamente com a que é produzida durante a reação de reticulação, formam uma fase incompatível com a resina que está curando. O tamanho desta micro região é controlado pela tensão superficial da resina, pela velocidade da reação de cura, assim como pela extensão da mesma^[16].

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise elementar qualitativa das células de espuma fenólica, fenólica com lignina e de esferas do interior da parede da célula da espuma fenólica com lignina, realizada simultaneamente à MEV, via EDS.

A análise das esferas presentes no interior da parede das células da espuma fenólica com lignina mostrou: composição química similar a do polímero da espuma; uma geometria bem definida; esferas unidas entre si. Essas características indicam que a região observada no interior da parede das células deve ser uma região em que a reticulação do polímero ocorreu antes que se completasse a expansão, correspondendo a uma estrutura polimérica contendo gás em seu interior.

A presença de alumínio na espuma fenólica com lignina é proveniente do molde utilizado para a moldagem da espuma. O fato de alumínio só estar presente na espuma com lignina é consequência da utilização de uma quantidade maior de ácido fenolsulfônico na formulação da espuma, o que deve ter permitido ataque ao molde, deixando alumínio como resíduo na espuma. O enxofre é proveniente do ácido fenolsulfônico, o potássio do catalisador

Tabela 2. Conteúdo de células fechadas das espumas fenólicas, onde \bar{x} é o valor médio em %, e s o desvio padrão

Espumas	Corpos de Prova					\bar{x}	s
	1	2	3	4	5		
Com lignina	44	39	42	41	40	41	± 5 %
Sem lignina	11	8	12	10	14	11	± 20 %

usado na síntese do pré-polímero (KOH), e o cloro da neutralização do pré-polímero com HCl.

A técnica EDS utilizada para microanálise elementar não permite a identificação de hidrogênio, embora seja possível assegurar a sua presença, uma vez que o mesmo faz parte da composição dos reagentes utilizados nas sínteses dos polímeros.

Conteúdo de Células Fechadas

O propósito deste teste consiste na análise da estrutura das espumas, que são formadas de membranas ou paredes de polímeros separando pequenas cavidades ou células. Essas células podem ser interligadas (células abertas) ou não (células fechadas), ou ainda uma combinação dos dois tipos. O método determina numericamente o valor de células abertas, fazendo-se uma medida da porosidade. O volume ocupado por células fechadas é considerado incluído na parede das células.

A medida da porosidade é uma aplicação da Lei de Boyle, que estabelece que o decréscimo no volume de um gás confinado resulta em um aumento proporcional na pressão.

A estrutura da parede das células em espumas fenólicas apresenta poros conforme se observou na microscopia eletrônica de varredura. Apesar das células serem fechadas, esses poros permitem a permeabilidade de gás através da parede da célula, mascarando a medida, pois se soma este fator às células abertas. Então, o gradiente de pressão considera a permeabilidade através do corpo de prova como uma somatória das células abertas e dos poros da parede. Conseqüentemente, o resultado deve ser tomado como um valor relativo, que se presta perfeitamente para uma análise comparativa dessa propriedade para as duas espumas.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos com relação ao conteúdo de células fechadas. Apesar das dificuldades experimentais encontradas, em função da estrutura característica das espumas fenólicas – poros nas paredes das células, o resultado obtido mostra que a espuma fenólica com lignina tem um conteúdo de células fechadas bem maior que

Tabela 3. Densidade Aparente das espumas, onde \bar{X} é o valor médio em kg/m^3 e s é desvio padrão.

Espumas	\bar{X}	s
Poliuretano	28	2 %
Fenol-Formaldeído	120	3 %
Lignina-Fenol-Formaldeído	450	3 %

a espuma sem lignina. A análise feita por MEV (Figura 1), indica que na espuma com lignina predominam as células fechadas e o valor que se obteve (41%) não reflete esta observação, o que se justifica pelo erro nesta medida devido à permeabilidade do gás pelas paredes das células conforme citado anteriormente.

Densidade Aparente

A densidade aparente é um parâmetro que caracteriza a razão conteúdo de sólido / conteúdo de gás em um material. Para espumas poliméricas, é um parâmetro fundamental, pois influi nas mais importantes propriedades mecânicas, termofísicas e elétricas. A tecnologia disponível atualmente permite a produção de espumas poliméricas com um largo intervalo de densidade: 3 – 900 kg/m^3 [15].

A densidade aparente na realidade representa uma “média” da propriedade do material, pois as camadas superficiais podem ter densidades de 3 a 10 vezes maiores que o valor médio. Ainda, no interior do material podem ocorrer variações em função, por exemplo, do tamanho de células presentes em cada região [15].

A espuma de poliuretano foi utilizada como referência na medida da resistência à compressão, e portanto é importante se conhecer também sua densidade aparente, uma vez que essas duas propriedades estão correlacionadas.

A obtenção de espuma lignina-fenol-formaldeído só foi possível com o pré-polímero obtido a partir da substituição do fenol por 25% de lignina (massa lignina/massa fenol). Com quantidades de lignina superiores a 25%, como utilizado na produção de termorrígidos [18, 19], problemas ocorreram já na etapa de eliminação de água, após a preparação de pré-polímeros. Parte da lignina pode ter permanecido na forma de um sólido disperso no meio, modificando a tensão superficial, dificultando a evaporação de água sob pressão reduzida. A presença de água é incompatível com o objetivo de preparar uma espuma com alto conteúdo de células fechadas. Por ou-

tro lado, quando se conseguia eliminar a água, através de uma etapa excessivamente lenta, a maior quantidade de lignina presente exigia a adição de uma quantidade de ácido fenolsulfônico que tornava a relação custo – benefício desvantajosa. Após a realização de várias reações, em que proporções variadas de lignina foram utilizadas, foi constatado que a maior proporção de lignina com relação ao fenol, que levaria a obtenção de um material com as propriedades desejadas, era de 25%.

A densidade encontrada para a espuma contendo lignina (450 kg/m^3) faz com que a mesma esteja inserida na classe de espumas estruturais [20], enquanto que a espuma fenólica não apresenta essa característica (densidade = 120 kg/m^3). A diferença entre a densidade de espumas está relacionada a vários fatores: diferenças estruturais, conteúdo de células fechadas, diâmetro das células, espessura das paredes das células. Por sua vez, todos esses fatores estão relacionados ao fato de que, a presença da lignina diminui sensivelmente a exotermia da reação de entrecruzamento, o que tornou necessário a utilização de uma quantidade substancialmente maior de ácido fenolsulfônico, quando comparado com a reação de obtenção de espuma fenólica. A presença do ácido fenolsulfônico somado à presença da lignina tornou possível a obtenção de uma matriz extensivamente entrecruzada e a modificação da cinética da reação permitiu que um número significativamente maior de células fechadas fosse produzido. Deve-se salientar que na ausência de lignina, a adição de ácido fenolsulfônico, mesmo em quantidades catalíticas, consiste em uma etapa difícil, tendo que ocorrer em temperaturas inferiores a 0 °C e a mistura tendo que ser vertida rapidamente no molde (previamente resfriado), pois caso contrário a espumação ocorre de forma descontrolada, antes da mistura ser vertida no molde.

Resistência à Compressão

Os resultados das medidas de resistência à compressão estão descritos na Tabela 4. A espuma

Tabela 4. Resistência à compressão das espumas, onde \bar{X} é o valor médio em kPa e s o desvio padrão.

Espumas	\bar{X}	s
Poliuretano*	120	5 %
Fenol-Formaldeído	800	5 %
Lignina-Fenol-Formaldeído	10.000	5 %

* A espuma de poliuretano foi utilizada para ajuste das condições de ensaio

Tabela 5. Valores da Resistência à Compressão (RC) das espumas em kPa com o correspondente valor de Densidade Aparente (δ) em kg/m³ [2].

Espumas	RC	δ
Poliuretano	138 - 344	32 - 48
Fenólica	138 - 620	32 - 64
Estrutural de Poliuretano	5.500 - 12.400	400 - 500

lignina-fenol-formaldeído obtida tem as características de uma espuma fenólica estrutural, com resistência à compressão muito superior à citada na literatura para uma espuma fenólica convencional^[2].

A espuma fenólica, sem lignina, também apresentou resistência à compressão superior à encontrada na literatura, pois sua densidade está acima do intervalo encontrado na literatura^[2], conforme mostra a Tabela 5.

A espuma fenólica estrutural obtida, além de não apresentar a friabilidade (capacidade de redução a pó) característica das espumas fenólicas, possui elevada resistência mecânica ampliando significativamente seu potencial de aplicação. Pode-se afirmar que a lignina conferiu maior resiliência à espuma e, promovendo ao mesmo tempo a diminuição da reatividade do pré-polímero, permitiu a obtenção de uma espuma com tamanho de poro reduzido e alta densidade, por viabilizar a utilização do ácido fenol-sulfônico em quantidade muito maior que aquela utilizada para o polímero fenólico. Como já discutido anteriormente, a estrutura da matriz, densidade e características das células influem intensivamente na resistência à compressão de espumas poliméricas^[20].

Dureza

O resultado obtido, em Shore D, para a espuma fenólica com lignina está apresentado na Tabela 6. Desta forma, obtem-se o valor médio de $66 \pm 1\%$ Shore D. Para a espuma fenólica sem lignina a dureza se encontra abaixo do limite de escala, não sendo possível então realizar a medida.

Pode-se entender a dureza como uma resistência localizada à deformação, envolvendo uma complexa combinação de propriedades mecânicas, tendo uma

relação inversa com a penetração, e no caso de polímeros é dependente do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico. No presente ensaio de dureza ficou caracterizada a importância da formação de *pele*, que é uma camada externa de aproximadamente 2 mm, constituindo-se de um termorrígido com a mesma composição química da espuma. Na espuma fenólica com lignina, podemos atribuir à presença da *pele* ao valor obtido de dureza.

Fazendo-se um corte superficial para remoção da *pele* dos corpos de prova ensaiados anteriormente, repetiu-se o mesmo procedimento realizando-se o ensaio no núcleo da espuma com lignina. Ao medir-se então a dureza no núcleo de espuma com lignina, o comportamento observado foi similar ao que ocorreu na espuma sem lignina, ou seja, o valor de dureza se encontra abaixo do limite da escala de dureza Shore D.

Além do comportamento mecânico, ou seja dureza mais elevada da espuma com lignina, pode-se ressaltar a não friabilidade da mesma. A característica friável observada nas espumas fenólicas convencionais, que facilmente se fragmentam reduzindo-se a pó, se constitui muitas vezes em fator limitante para sua aplicação.

O resultado do ensaio de dureza realizado evidencia uma melhora do comportamento mecânico da espuma devido à presença da *pele*. Vale lembrar que a existência de "pele" na espuma com lignina também melhora o comportamento térmico, o que é de fundamental importância no presente caso, considerando a aplicação final pretendida.

Conclusão

A análise de microscopia eletrônica de varredura para as espumas indica que na espuma fenólica com lignina predominam células fechadas, de tamanho uniforme e diâmetro menor. A espuma fenólica com lignina apresenta no interior da parede das células uma estrutura esférica, cuja microanálise elementar feita por Espectrometria de

Tabela 6. Medidas de Dureza Shore D para a espuma fenólica com lignina, onde \bar{x} é o valor médio para cada corpo de prova e s é o desvio padrão.

Corpo de Prova	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	\bar{X}	s
1	68	66	66	66	66	66	1,3 %
2	66	68	66	66	68	67	1,6 %
3	66	66	66	68	66	66	1,3 %

Energia de Raios-X (EDS) mostra que é constituída de carbono e oxigênio. Essa estrutura provavelmente representa uma etapa inicial da formação das células, sendo que o gás contido no interior das esferas, ao se expandir faz com que essas mesmas esferas se rompam formando a parede da célula.

A espuma obtida nestas condições apresenta importantes propriedades mecânicas, como elevada resistência à compressão e dureza, que a diferencia das espumas fenólicas convencionais. Associado a esse comportamento mecânico, é relevante o fato ainda que essa espuma não apresenta friabilidade própria das espumas fenólicas.

Embora o objetivo inicial fosse a substituição de uma porcentagem maior de fenol por lignina, do que aquela que se mostrou viável (25%) para a preparação de espumas, o material obtido apresentou propriedades mecânicas excelentes, superiores às correspondentes a espuma fenólica sem lignina, indicando que dependendo da aplicação final pretendida a substituição de parte do fenol por lignina pode trazer vantagens consideráveis. Destaca-se ainda que, resultados não descritos no presente trabalho mostram que essa espuma apresenta condutividade térmica típica de isolantes térmicos^[21], somando-se portanto esta propriedade ao excelente comportamento mecânico.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP

Referências Bibliográficas

1. ASTM D 883-80C, Definitions of Terms Relating to Plastics.
2. Suh, K. W.; Webb, D. D. - "Cellular Materials", In : Ency. of Polym. Sci. and Eng., 2.ed., 3, p. 1 - 59, John Wiley, New York (1989).
3. Oertel, G. - Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, Munich (1985).
4. Weber, H. - "Foamed Plastics". In : Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. A 11, p. 435 - 463, VHC, Wiesbaden (1985).
5. Benning, C. J. - Plastic Foam. 1, p. 425, John Wiley, New York (1969).
6. ASTM D 1621, "Compressive Strength at 10 %".
7. Pizzi, A - "Wood Adhesives : Chemistry and Technology", Marcel Dekker, New York (1983).
8. Zimmerman, W. - The lignin Biopolymer - Chimia. 43, p. 389 (1989).
9. Piccolo, R. S. J.; Santos, F.; Frollini, E. - J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A 34, p. 153 (1997).
10. Saeki, Y.; Hirano, K.; Kobayashi, T. - Manufacture of Resin Foam, Japan, Kokai Tokkyo Koho, JP 01 297 436 (1989).
11. ASTM D 2856-87 - "Open Cell Content of Rigid Cellular Plastics by the Air Pycnometer".
12. ASTM 1622 - "Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics".
13. ASTM D 2240-86 - "Rubber Property - Durometer Hardness".
14. Frollini, E.; Piccolo, R. S. J.; Cerne, J. L.; De Groote, A. M. C. - J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A 31, p. 1209 (1994).
15. Shutov, F. A. - "Cellular Structure and Thermal Conductivity of Foamed Polymers", In : Polymeric Foams. cap. 3, p. 17 - 46 Ed. by D. Kempner and K. C. Frisch, Munich, Hanser Publishers, (1991).
16. Knop, A.; Pilato, L. A. - "Phenolic Resins". Springer - Verlag, Berlin (1985).
17. Brown, J. R.; ST John, N. A. - "Fire-retardant Low-temperature-cured Phenolic Resins and Composites". TRIP. 4, p. 416 (1996).
18. Carvalho, G. de, Frollini, E.; Santos, W. N. dos. - J. Appl. Polym. Sci. 62, p. 2281 - 2285 (1996).
19. Paiva, J. M. F., Frollini, E. - "Sugar Cane Bagasse Fiber as Reinforcement in Phenolic-matrix Composites", p.143-148, in : Proceedings - Second International Symposium on Natural Polymers and Composites, Atibaia, Brazil, May 10-13 (1998).
20. Suh K. W. - "Polystyrene and Structural Foam", In : Polymeric Foams. cap. 8, p. 156 - 186 ed. by D. Kempner and K. C. Frisch, Hanser Publishers, Munich (1991).
21. De Carvalho, G.; Dos Santos, W.; Frollini, E. - Ligninas em espumas Fenólicas, in:, 4º. Congresso Brasileiro de Polímeros, p.49-50, Salvador, BA (1997).

Recebido: 17/09/98

Aprovado: 22/01/99