

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0801350-0 A2**



* B R P I O 8 0 1 3 5 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 06/05/2008
(43) Data da Publicação: 12/01/2010
(RPI 2036)

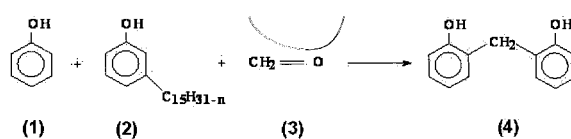
(51) *Int.Cl.:*
C08G 8/08 (2010.01)

(54) Título: **COMPOSIÇÃO E MÉTODO DE OBTENÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS E PROCESSO DE REVESTIMENTO PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio de Janeiro Ufrj

(72) Inventor(es): Cheila Gonçalves Mothé, Cristiane Rocha Vieira, Renata Antoun Simão

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E MÉTODO DE OBTENÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS E PROCESSO DE REVESTIMENTO PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS. A presente invenção proporciona uma composição de resinas fenólicas e um método inovador de cura através da geração de Plasma. O referido método é aplicável na cura de uma resina fenólica anticorrosiva do tipo NOVOLAC, à base de LCC aplicada em uma superfície metálica de aço carbono. Não há interrupção do processo de cura e após essa etapa obtém-se um revestimento de elevada estabilidade térmica e com superfície mais rígida, oriundos de um processo de cura mais eficiente e com tecnologia limpa.





Relatório Descritivo

COMPOSIÇÃO E MÉTODO DE OBTENÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS E PROCESSO DE REVESTIMENTO PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS

Campo da Invenção

5 A presente invenção consiste em uma composição de resinas fenólicas e uma forma inovadora de cura através da geração de Plasma produzido com o uso de um gás ativo hexafluoreto de enxofre, baixa temperatura, baixa pressão e diferença de potencial a uma determinada frequência. Particularmente, o referido método de cura é aplicado na cura de uma resina fenólica anticorrosiva do tipo NOVOLAC, termoplástica, à base de Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) aplicada em uma superfície metálica de aço carbono. Não há interrupção do processo de cura e após essa etapa obtém-se um revestimento de elevada estabilidade térmica e com superfície mais rígida, oriundos de um processo de cura mais eficiente e com tecnologia limpa.

15

Antecedentes da Invenção

As resinas fenólicas líquidas ou sólidas podem ser obtidas através da reação dos fenóis com certos aldeídos. O processo consiste fundamentalmente, no aquecimento dos reagentes até a condensação química, que pode ser acelerada pelo uso de catalisadores ácidos ou alcalinos e, conforme o caso, o produto obtido será diferente. Em ambos os casos, porém, a reação principal é a de adição direta entre o fenol e formol para a obtenção de álcoois o-hidroxibenzílicos. De uma maneira geral, as resinas fenólicas podem ser classificadas em resinas de um estágio e resinas de dois estágios. Sendo a relação molar fenol/formol de 1:1 ou menor (isto é, formol em excesso) e a catálise alcalina, como por exemplo, amônia ou hidróxido de sódio, formar-se-á uma resina de um estágio conhecida como Resol. As resinas, assim formadas, possuem grupos metilol reativos ($-\text{CH}_2\text{OH}$) que, com o aquecimento, causam uma maior condensação entre as moléculas dando origem a um produto termorrígido sem adição de reagente de cura.

30

Caso seja utilizado excesso molar de fenol e um catalisador ácido, será obtida uma resina de dois estágios, dita NOVOLAC e na qual não existem mais grupos metilol reativos. Assim, para obter reações de condensação, empregam-se agentes endurecedores, tais como hexametilenotetramina (HMTA) ou então formaldeído que sob calor e pressão durante a moldagem, são capazes de liberar mais formol.

O Plasma é um gás que tem um número suficientemente grande de partículas, tais como moléculas, átomos, íons e elétrons, carregadas para blindar eletrostaticamente a si mesmo, numa distância que é relativamente pequena a outros comprimentos de interesse físico. Dentre suas características, a mais importante é a tendência que o Plasma tem de permanecer eletricamente neutro, equilibrando sua carga elétrica negativa e positiva em cada porção de volume de matéria. Caso ocorra um desequilíbrio entre as densidades de cargas, estas darão lugar a forças eletrostáticas que, pela alta condutividade elétrica, atuam rapidamente de modo a restaurar o estado inicial de neutralidade.

Um breve histórico dos usos de Plasma segue abaixo:

Em 1929, estudos com sondas eletrostáticas, no diagnóstico de plasmas em descargas a baixa pressão, foram precursores dos tubos de descarga com mercúrio gasoso para iluminação originando as futuras lâmpadas fluorescentes. A partir da década de 30, o plasma foi "dissecado" pela ciência e seus fundamentos teóricos foram edificadas. O interesse na obtenção de novas fontes de energia elevou a importância do plasma no processo de fusão nuclear. Em 1961, surgiu o primeiro conceito bem sucedido de confinamento magnético de plasmas. Pouco tempo depois, a União Soviética construiu a primeira máquina capaz de confinar o plasma e obter energia oriunda de fusão nuclear, batizado de Tokamak. O Tokamak é pesquisado até hoje e acredita-se ser, teoricamente, o melhor candidato à nova fonte de energia desse século. Em 1970, foram instauradas as primeiras tecnologias de pesquisa em plasmas, como exemplos, as lâmpadas especiais, arcos de plasma para solda e corte, chaves de alta tensão, implantação de íons, propulsão espacial, laser a plasma

e reações químicas com plasmas reativos. Deixava de ser apenas teórico e passava a ter utilidade prática. Em 1994, vem ao público o uso do plasma em terminais de vídeo plano, em Osaka, no Japão. Era a idéia motriz das TVs de plasma. Em 1999, verificou-se que a utilização de filtros a plasma eliminava 5 90% de gases poluentes de veículos automotores. Em 2000, ocorreu com sucesso a utilização de propulsores iônicos para propulsão primária com xenônio na aeronave Deep Space I.

A cura por Plasma do revestimento anticorrosivo à base de LCC (Líquido da Casca de Castanha de Caju) tem caráter inovador e pode ser aplicada em 10 superfícies metálicas de aço carbono, tais como as utilizadas em perfis estruturais e em placas usadas na fabricação de tubulações de transporte de petróleo, seus derivados (aplicação da resina na parte interna e externa da tubulação), em dutos de saneamento e em estruturas para armação de concreto.

15 O LCC, fonte renovável de compostos fenólicos empregado para substituir parte do fenol petroquímico utilizado na síntese de resina termoplástica (NOVOLAC), possui propriedade anticorrosiva e a cura por plasma confere ao revestimento melhor adesão, significando melhor cura, proporcionando a superfície maior rigidez através de uma tecnologia limpa. 20 Contrastando com o método de cura convencional que utiliza o hexametilenotetramina (HMTA), nocivo a saúde, como agente de cura (composto químico) e aquecimento.

As indústrias de aço, de petróleo e da construção civil seriam beneficiadas pela redução do elevado prejuízo gerado pela corrosão, que no 25 Brasil, chega a um valor anual correspondente a 4% do Produto Interno Bruto, cerca de 18 milhões de reais. Estima-se que a corrosão destrua cerca de 25% da produção mundial de aço por ano. E também seria eliminado o gasto com aquecimento utilizado na reação de cura com hexametilenotetramina (HMTA), já que ao utilizar a cura por Plasma o aquecimento não seria necessário.

30 Sendo assim, a presente invenção visa proporcionar uma composição de resinas fenólicas e um método inovador de cura através da geração de

Plasma. O referido método é aplicável na cura de uma resina fenólica anticorrosiva do tipo NOVOLAC, termoplástica, à base de LCC aplicada em uma superfície metálica de aço carbono. Ainda com relação ao referido método, não há interrupção do processo de cura e após essa etapa obtém-se

5 um revestimento de elevada estabilidade térmica e com superfície mais rígida, oriundos de um processo de cura mais eficiente e com tecnologia limpa. A referida composição visa a substituição de derivados petroquímicos na formulação das resinas fenólicas, a fim de diminuir os custos de produção e diminuir o uso de derivados de combustíveis fósseis buscando componentes de

10 fontes renováveis, como o LCC. Além disso, a presente invenção revela uma forma alternativa de cura através do Plasma a fim proporcionar maior homogeneidade da superfície, maior rigidez, e com menor tempo de reação, diminuindo interações com substâncias existentes no meio que comprometam a resistência mecânica e anticorrosiva. Deste modo, a presente invenção

15 proporciona uma tecnologia limpa para o processo de cura em revestimentos, substituindo compostos químicos nocivos, tais como o HMTA.

Na literatura patentária foram encontrados alguns documentos que circunscrevem o tema. O documento PI 8804522-6 refere-se a um processo de obtenção de resina fenólica, composição e processo de obtenção de compósito

20 fenólico com elevada estabilidade térmica. Este documento, cujo um dos inventores faz parte do grupo de inventores da presente invenção, inspirou o desenvolvimento de um revestimento anticorrosivo à base de LCC. Entretanto, a metodologia de cura empregou agentes de cura como Hexametilenotetramina (HMTA) e ácido Bórico, além de temperatura variando entre 128 e 138°C e

25 pressão de 50 Kg/cm² durante cinco minutos.

O documento PI 0108155-1 trata de um processo para produção de revestimentos de superfícies aderentes por enxerto ativado por plasma. No referido documento, o processo de produção de revestimento é tal que o substrato orgânico é submetido à radiação de energia UV alta ou radiação de

30 elétron, porém a descarga é interrompida e um grupo etileno insaturado é aplicado ao substrato.

O documento PI 0309389-1 refere-se a um processo para cura de várias composições polimerizáveis, compreendendo um fotoiniciador apropriado, sendo a cura efetuada por meio de um plasma em uma câmara de descarga de plasma. Entretanto a presente invenção possui diversas diferenças em relação

5 ao referido documento, tais como a utilização de um plasma gerado através de atmosfera compreendendo SF₆, para curar o revestimento fenólico à base de LCC (Líquido da Casca de Castanha de Caju). Além disso, a presente invenção utiliza uma mistura fenólica na composição do revestimento ao invés de polióis alifáticos e aromáticos. Adicionalmente, a presente invenção pode ser aplicada

10 em superfícies metálicas de aço carbono, tais como as utilizadas em perfis estruturais e em placas usadas na fabricação de tubulações de transporte de petróleo, seus derivados (aplicação da resina na parte interna e externa da tubulação), em dutos de saneamento e em estruturas para armação de concreto, enquanto que o referido documento sugere aplicação em materiais

15 do tipo cerâmico, vidro, plástico e metais como Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg e Co.

O documento US 2007148463 refere-se a um método de recobrimento de superfície em um substrato inorgânico. O referido método compreende uma etapa na qual a superfície do substrato é submetida a um plasma originando uma camada na superfície do substrato. Esta camada é formada a partir de um

20 processo de polimerização de um ou mais monômeros em estado gasoso, promovido pelo plasma.

O documento US 2007259173 trata de um método para recobrimento de substrato. No referido método uma cobertura de material cerâmico é formada no substrato em um processo utilizando uma câmara de plasma e utilizando um

25 processo LPPS ou LPPS-TF. A presença de metal no substrato e sob uma temperatura apropriada resulta em uma reação com o metal e formação de uma camada cerâmica intermediária.

O documento US 2007269612 se refere a um método e dispositivo para aplicação de recobrimento em um substrato, no qual correntes de expansão

30 térmica de plasma promovem a formação de uma cobertura sobre a superfície do substrato. O referido método ocorre sob baixa pressão e, adicionalmente, a

cobertura formada possui espessura de acordo com o perfil de deposição, que para este caso pode ser Gaussiano.

5 O documento US 2007202270 trata de um processo para recobrimento de substrato com um material polimérico híbrido (orgânico/inorgânico). O processo gera e mantém um plasma de acordo com uma técnica de barreira de descarga dielétrica. O referido processo compreende os passos de introdução de uma amostra em um espaço entre dois eletrodos, geração de descarga de plasma entre os eletrodos e mistura de aerossóis contendo o pré-polímero híbrido orgânico/inorgânico na descarga de plasma.

10 O documento US 2003148139 se refere a disposição de uma camada de barreira em um substrato metálico ou plástico, para proteção química, mecânica e/ou ótica. A referida camada de barreira consiste de uma matriz orgânica contendo partículas de metal dispersas, sendo polimerizadas por ação de plasma.

15 O documento US 4,804,612 trata da preparação de uma resina NOVOLAC a partir da mistura de duas classes de compostos fenólicos. Uma das classes pode representada por um fenol, cresol e/ou resorcinol e a outra classe poder ser representada por um ou mais compostos fenólicos tendo um grupo nucleotídico selecionado do grupo que compreende aliloximetil, alil dimetil silil, 2-(alil dimetil silil) etoxi, cinamoil, acriloil e metacriloil. A resina NOVOLAC originada dessa mistura proporciona foto-resistência ao substrato.

20 A presente invenção difere dos documentos anteriormente citados por tratar-se de um método de cura com utilização de plasma aplicável em um revestimento fenólico anticorrosivo à base de Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC). Sendo o referido revestimento fenólico aplicável em superfícies metálicas de aço carbono. Adicionalmente, substrato utilizado permanece em contato com o Plasma por um período de tempo que varia de 20 a 30 minutos, sem interrupções e nem adição de outros elementos tais como aditivos químicos.

30 A literatura patentária analisada não antecipa nem sugere, ainda que indiretamente, qualquer dos objetos da presente invenção.

Objetivos da Invenção

É um objetivo da presente invenção proporcionar uma composição de revestimento consistindo de resinas fenólicas com utilização de matéria-prima fenólica biodegradável (LCC), que compreende:

- 5 (a) de 30 a 80% de uma fonte de fenol;
 (b) de 20 a 60% de Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC);
 (c) de 60 a 90% de um aldeído; e
 (d) de 0,3 a 0,7% de um catalisador ácido.

10 É um outro objetivo da presente invenção proporcionar um método de preparo da composição do revestimento, que compreende os seguintes passos:

- (a) Misturar a fonte de fenol com o LCC;
 (b) Adicionar de 0,3 a 0,7% de um catalisador ácido;
15 (c) Adicionar de 60 a 90% de um aldeído à mistura da etapa (b); e
 (d) Separar a resina sintetizada da fase aquosa.

Em uma realização preferencial, a fonte de fenol compreende Fenol petroquímico e o aldeído é formol.

20 Em uma realização preferencial, a concentração do aldeído é menor que a soma das concentrações da fonte de fenol e do LCC.

Em um aspecto, sendo, portanto, outro objeto da presente invenção, é proporcionado um inovador processo de revestimento a partir de cura através da geração de Plasma, que compreende as seguintes etapas:

- 25 (a) revestimento da superfície a ser recoberta com a resina compreendendo uma fonte de fenol, LCC e um aldeído; e
 (b) Cura da superfície com um plasma.

30 Em um outro aspecto da presente invenção é proporcionado um processo de revestimento a partir de cura através da geração de plasma com

uso de um gás ativo que pode ser escolhido, não se limitando apenas ao do grupo que compreende hexafluoreto de enxofre (SF_6), mas também O_2 , Ar, e N_2 .

5 Em especial o referido processo de revestimento é aplicado na cura de uma resina fenólica anticorrosiva do tipo NOVOLAC, termoplástica, à base de LCC aplicada em uma superfície metálica de aço carbono. Podendo ser utilizada também em superfície de cerâmica e madeira.

10 Adicionalmente, no referido processo de revestimento não há interrupção da etapa de cura e após essa etapa obtém-se um revestimento de elevada estabilidade térmica e com superfície mais rígida.

Em especial, em uma das etapas do referido processo de revestimento é adicionado o catalisador ácido que pode ser escolhido, não se limitando apenas ao grupo que compreende ácido sulfúrico, ácido oxálico.

15 Estes e outros objetos da presente invenção ficarão mais evidentes a partir da descrição detalhada da invenção, que permitirá, com o auxílio das Figuras, um melhor entendimento.

Breve Descrição das Figuras

20 Figura 1 – Mostra a reação de síntese da resina fenólica a partir de LCC, sendo (1) Fenol, (2) LCC, (3) Formol e (4) Resina Fenólica do Tipo NOVOLAC. A Blenda Fenólica é composta pelo (1) Fenol e (2) LCC.

25 Figura 2 – Mostra imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (AFM) das amostras das resinas não curada, curada com HMTA e curada por Plasma. Ressaltando a homogeneidade da superfície do revestimento curado por Plasma, em contraste com as outras superfícies não homogêneas. (a) Resina não Curada, (b) Resina cura com HMTA e (c) Resina cura por Plasma.

Descrição Detalhada da Invenção

30 A presente invenção será exposta a seguir em detalhes. Os exemplos descritos a seguir são meras concretizações preferenciais da invenção, não devendo ser compreendidos como limitantes de invenção. Variações ou

concretizações similares devem ser consideradas como dentro do escopo da invenção.

Antes de descrever detalhes da presente invenção é oportuno o desenvolvimento de alguns pontos, tais como:

5

Composição do revestimento

1 – Fonte de fenol: a fonte de fenol adequada para uso na presente invenção pode ser qualquer fonte onde compostos fenólicos estejam presentes. Por compostos fenólicos entende-se qualquer composto compreendendo pelo
10 menos uma hidroxila ligada diretamente a um anel aromático. Em especial, a fonte de fenol preferida é o Fenol Petroquímico, presente em uma concentração que vai de 60 a 90 % p/p.

2 - Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC): é um fluido viscoso, castanho-escuro, constituído de componentes fenólicos, que impregna o
15 mesocarpo esponjoso da castanha de caju, fruto do cajueiro planta nativa do Brasil. É liberado como subproduto do processamento da amêndoa. O LCC é a única fonte renovável e biodegradável 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
20 fontes petroquímicas. O LCC está presente em uma concentração que vai de 20 a 60 % p/p.

3 - Aldeído: o aldeído adequado para uso na presente invenção pode ser qualquer composto que contenha a função aldeído em sua estrutura. Em especial, o aldeído preferido é o formol, presente em uma concentração que vai
25 de 60 a 90 % p/p;

4 – Catalisador ácido: o catalisador ácido da presente invenção compreende qualquer ácido, orgânico ou inorgânico, capaz de acelerar a formação da resina. Em especial, o catalisador é escolhido do grupo que compreende ácido sulfúrico, ácido oxálico e mistura dos mesmos, e está
30 presente em uma concentração de 0,3 a 0,7 % p/p.

Produção da Composição de Revestimento

A produção da composição de revestimento compreende as etapas de:

- (a) Misturar a fonte de fenol com o LCC;
- (b) Adicionar de 0,3 a 0,7 de um catalisador ácido;
- 5 (c) Adicionar de 60 a 90% de um aldeído à mistura da etapa (b); e
- (d) Separar a resina sintetizada da fase aquosa.

Em especial, o processo acima compreende uma etapa preliminar de extração e obtenção do LCC de fontes naturais.

10 Ainda, a concentração do aldeído é menor que a soma das concentrações da fonte de fenol e do LCC.

Processo de Revestimento

O processo de revestimento compreende as etapas de:

- (a) revestimento da superfície a ser recoberta com a resina
- 15 compreendendo uma fonte de fenol, LCC e um aldeído; e
- (b) Cura da superfície com um plasma.

Gás formador do plasma

20 Na presente invenção a atmosfera necessária para gerar o plasma é composta basicamente de hexafluoreto de enxofre (SF₆).

Superfície a ser coberta

25 A presente invenção proporciona aplicação em superfícies metálicas de aço carbono, tais como as utilizadas em perfis estruturais e em placas usadas na fabricação de tubulações de transporte de petróleo, seus derivados (aplicação da resina na parte interna e externa da tubulação), em dutos de saneamento e em estruturas para armação de concreto. Todas as aplicações são práticas e promovem a diminuição dos prejuízos causados pela corrosão em superfícies metálicas.

Os exemplos a seguir ajudarão a compreender o método de preparo da composição do revestimento que consiste na obtenção de resinas fenólicas com utilização de matéria-prima fenólica biodegradável (LCC).

5 **Exemplo 1 – Obtenção do Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC)**

O LCC é extraído durante a fase de grelhação na extração mecanizada da amêndoa no processo industrial. Cerca de 1 Kg de castanha resulta em aproximadamente 220 g de amêndoas e 780 g de cascas. A película da amêndoa serve para a obtenção de alcalóides, taninos e resíduos. Da casca, 10 cerca de 25% representam o líquido residual e o restante é utilizado na fabricação de colas e fertilizantes, além de servir como combustível para as caldeiras das próprias fábricas. A composição química do líquido consiste de 71% em ácido anacárdico, 18% em cardol, 4,7% em cardanol e 2,7% de outros fenóis. As proporções de ácido anacárdico e cardanol podem variar entre si, 15 conforme o processo de extração empregado, já que o cardanol é proveniente da descarboxilação do ácido à temperatura de, aproximadamente, 170°C.

Exemplo 2 – Preparo da resina fenólica

Para o preparo da resina fenólica à base de LCC, utilizou-se um balão 20 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.

Ao balão foi introduzida uma razão molar entre fenol petroquímico e o 25 LCC de 0,2 – 1,0. Essa mistura deve ser agitada e aquecida numa faixa de temperatura que varia entre 60 e 90°C, quando, então, adiciona-se o catalisador, Ácido Oxálico numa faixa de 0,3 a 0,7% p/p. E por último adiciona-se o reagente formol. Utilizou-se uma razão molar entre os componentes aldeídicos e fenólicos de 0,5 – 1,2 com excesso de componentes fenólicos no 30 meio reacional. Essa mistura tem um tempo de reação entre 60-100 minutos. Em seguida transfere-se o produto, já na temperatura ambiente, para um frasco

de vidro que deve permanecer vedado até seu uso. A Figura 1 mostra a reação de síntese da resina fenólica a partir de LCC.

Os exemplos a seguir permitirão uma melhor compreensão do processo de revestimento através da geração de Plasma.

Exemplo 3 – Geração do Plasma

Para a geração do Plasma utiliza-se um equipamento de deposição química na fase vapor assistido 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 de 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 casador de impedâncias, enquanto que o eletrodo superior (anodo) é aterrado. No catodo, desenvolve-se uma tensão de autopolarização negativa DC (Vb) 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. É introduzido no reator de plasma o gás ativo hexafluoreto de enxofre (SF₆) com baixa pressão por volta de 10 Pa, temperatura menor que 60°C e um campo elétrico. Essas condições levam a geração de um ambiente energético dentro do reator de plasma, fazendo com que moléculas 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.

30

Exemplo 4 – Cura em superfícies metálicas

Para realização da cura em superfícies metálicas, utiliza-se corpos de prova de aço carbono 1020. O processo tem início com a remoção da camada de óxido dos corpos de prova de aço carbono 1020 através de jateamento e aplica-se a resina sintetizada com LCC aguardando secagem de 10 – 20 horas à temperatura ambiente. Estes corpos de prova são introduzidos no reator de Plasma em atmosfera de hexafluoreto de enxofre (SF_6) com baixa pressão por volta de 10 Pa, temperatura menor que $60^\circ C$ e um campo elétrico. A superfície metálica revestida com a resina orgânica deve permanecer em contato com o plasma por aproximadamente 25 minutos, emitindo uma coloração lilás característica deste tratamento para essa superfície.

Os exemplos que seguem procuram comprovar o desempenho do método e do processo anteriormente revelados.

Exemplo 5 – Teste de cura com resina sintetizada à base de LCC com HTMA

Foi realizada em paralelo a cura da resina sintetizada à base de LCC com HMTA na proporção de 0,1 a 0,6% p/p e aquecimento numa faixa de temperatura de 100 a $130^\circ C$ durante uma faixa de tempo de 20 a 30 horas.

Exemplo 6 – Teste comparativo das resinas contendo HTMA e LCC

Foram testadas, paralelamente, a cura da resina reproduzida com Hexametilenotetramina (HMTA) e cura da resina por Plasma. Foram feitas Análises Térmicas onde se utilizou técnicas como Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e também a Microscopia de Força Atômica (AFM).

As curvas de Termogravimetria (TG) da resina curada por Plasma e curda por HMTA apresentaram dois estágios de decomposição, confirmados pelas curvas de DTG. O primeiro refere-se à perda de fenóis do LCC à $250^\circ C$ com 12,5% de perda de massa. O segundo estágio de decomposição está relacionado à decomposição da resina em $450^\circ C$ apresentando 77,5% de

perda de massa. Obteve-se um resíduo de 18% para cura por Plasma e 10% para cura com HMTA à 800°C.

5 As curvas de Termogravimetria Derivada (DTG) da resina curada por Plasma e por HMTA mostram o máximo de velocidade de decomposição da resina em 450°C.

10 Observa-se na curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) da resina curada por Plasma, a temperatura de transição vítrea em 19°C, considerada predominantemente amorfa, já que não foi possível verificar o ponto de fusão até a temperatura de análise (200°C). A temperatura de transição vítrea da resina cura com HMTA ocorreu em 18°C. Através da análise de DSC pode-se comprovar uma maior eficiência da cura da resina feita por Plasma.

15 Através da análise térmica foi possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos dois métodos de cura. Observou-se que a resina curada por Plasma obteve uma estabilidade térmica semelhante quando comparada com a resina curada com HMTA. Através da AFM foi possível obter imagens das superfícies das amostras e informações sobre adesão do revestimento conforme Figura 3. De acordo com as imagens obtidas, a resina curada por plasma apresentou uma superfície mais homogênea do que a resina curada por HMTA. A resina curada por Plasma apresentou 7,8 nanonewton de adesão contra 27,8 nanonewton da resina curada por HTMA. Ou seja, quanto menor a adesão entre a superfície do revestimento e o analisador melhor é a cura. Isso porque ocorre a diminuição de forças que atuam entre a superfície do revestimento e o analisador, devido a melhor reticulação e estabilidade do mesmo.

20 O fato inovador refere-se à utilização de matéria-prima fenólica biodegradável (LCC) de fonte renovável, na formulação de um revestimento anticorrosivo conjuntamente com o uso de tecnologia limpa e mais eficiente processo de cura através do Plasma, proporcionando a superfície metálica
30 proteção contra corrosão e maior durabilidade.

A utilização de matéria-prima fenólica biodegradável (LCC) na formulação de um revestimento anticorrosivo, conjuntamente com o uso de tecnologia limpa e mais eficiente de cura (Plasma) proporcionou à superfície metálica, conforme exemplo anterior, maior resistência à corrosão. Essa maior
5 resistência, em decorrência do uso da resina, leva à diminuição de prejuízos causados pela corrosão, que no Brasil, chega a um valor anual correspondente a 18 milhões de Reais.

O uso da presente invenção proporciona diversas vantagens tais como: utilização de Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC) de baixíssimo custo
10 (cerca de US\$ 0,25/Kg), agregando valor a essa matéria-prima; Uso do LCC que é matéria-prima renovável (biodegradável), menos tóxico e da cura através de uma tecnologia limpa; O aumento da produção de LCC dinamizaria toda região Nordeste do país, já que o caju é o agronegócio mais importante dessa região, levando a geração de empregos e fixando o homem no campo.

15 Os versados na arte valorizarão imediatamente os importantes benefícios decorrentes do uso da presente invenção. Variações nas formas de concretizar o conceito inventivo aqui exemplificado devem ser compreendidas como dentro do espírito da invenção e das reivindicações anexas.

Reivindicações**COMPOSIÇÃO E MÉTODO DE OBTENÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS E
PROCESSO DE REVESTIMENTO PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS**

- 5 1) Composição de resinas fenólicas caracterizada por compreender:
- (a) de 30 a 80% de uma fonte de fenol;
 - (b) de 20 a 80% de Líquido da Casca de Castanha de Caju (LCC);
 - (c) de 60 a 90% de um aldeído; e
 - (d) de 0,3 a 0,7 de um catalisador ácido.
- 10 2) Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato da fonte de fenol compreender Fenol petroquímico.
- 3) Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do aldeído ser formol.
- 4) Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato do
- 15 catalisador ácido ser escolhido do grupo que compreende ácido sulfúrico, ácido oxálico e mistura dos mesmos.
- 5) Método de obtenção de resinas fenólicas caracterizado por compreender as etapas de:
- (a) Misturar a fonte de fenol com o LCC;
 - (b) Adicionar de 0,3 a 0,7% de um catalisador ácido;
 - (c) Adicionar de 60 a 90% de um aldeído à mistura da etapa (b); e
 - (d) Separar a resina sintetizada da fase aquosa.
- 20 6) Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato da fonte de fenol compreender Fenol petroquímico e estar presente em
- 25 uma concentração de 30 a 80% p/p.
- 7) Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do aldeído ser formol.
- 8) Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato do
- 30 catalisador ácido ser escolhido do grupo que compreende ácido sulfúrico, ácido oxálico e mistura dos mesmos.

9) Método de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato da concentração do aldeído ser menor que a soma das concentrações da fonte de fenol e de LCC.

10) Processo de revestimento para superfícies metálicas caracterizado por compreender as seguintes etapas:

(a) Revestimento da superfície metálica a ser recoberta com uma resina cuja composição compreende uma fonte de fenol, LCC e um aldeído; e

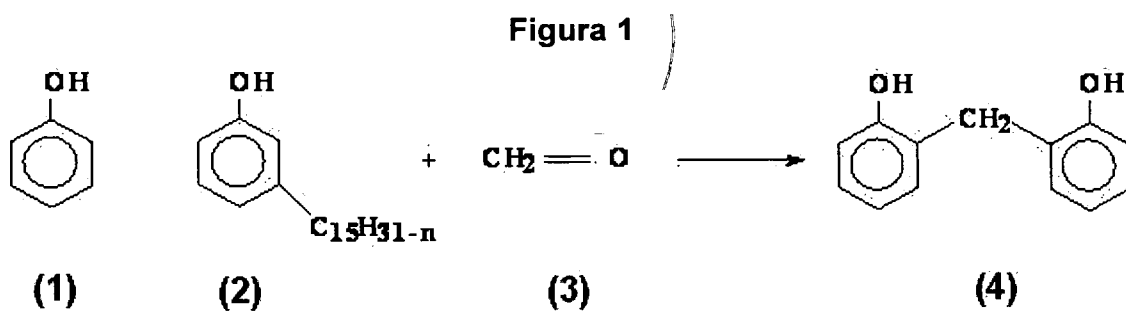
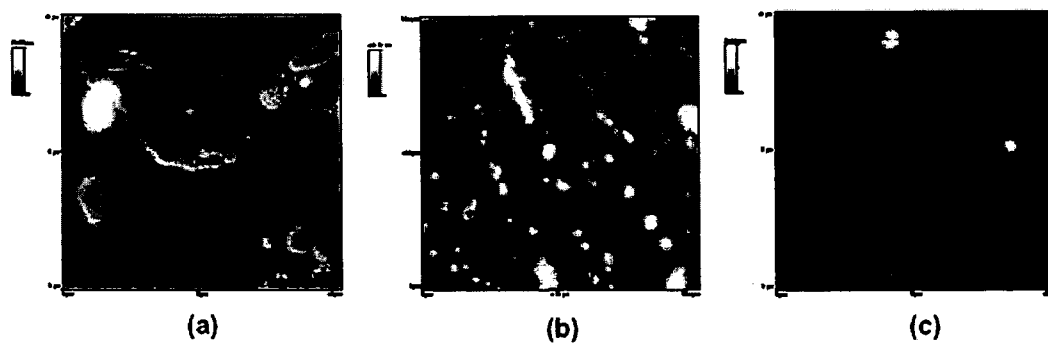
(b) Cura da superfície a ser recoberta com um plasma.

11) Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela superfície metálica ser uma superfície metálica de aço carbono.

12) Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela fonte de fenol compreender Fenol petroquímico e estar presente em uma concentração de 30 a 80% p/p.

13) Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo aldeído ser formol e estar presente em uma concentração de 60 a 90% p/p.

14) Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo plasma ser formado por uma atmosfera compreendendo hexafluoreto de enxofre (SF_6).

Figuras**Figura 2**

Resumo**COMPOSIÇÃO E MÉTODO DE OBTENÇÃO DE RESINAS FENÓLICAS E
PROCESSO DE REVESTIMENTO PARA SUPERFÍCIES METÁLICAS**

5 A presente invenção proporciona uma composição de resinas fenólicas e
um método inovador de cura através da geração de Plasma. O referido método
é aplicável na cura de uma resina fenólica anticorrosiva do tipo NOVOLAC,
termoplástica, à base de LCC aplicada em uma superfície metálica de aço
carbono. Não há interrupção do processo de cura e após essa etapa obtém-se
10 um revestimento de elevada estabilidade térmica e com superfície mais rígida,
oriundos de um processo de cura mais eficiente e com tecnologia limpa.