

15º Congresso Brasileiro de Polímeros
27 a 31 de outubro de 2019

DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DA BIOMASSA DE MACAÚBA

Luiz F. A. Vieira¹, Mariana M. M. Ramos¹, Breno N. de Melo² e Renata C. S. Araújo^{1*}

1 - Departamento de Química, Universidade federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, MG

renatasa@ufmg.br

2 - Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), São Mateus, ES

Resumo: A produção de biodiesel leva a geração de subprodutos que podem ser reutilizados, agregando valor à cadeia produtiva. A macaúba tem sido estudada como matéria prima para a produção de biodiesel e, neste trabalho, os co-produtos endocarpo de macaúba e glicerol foram usados na liquefação da biomassa obtendo-se polióis e, posteriormente espumas de poliuretano. Reações de liquefação do endocarpo de macaúba foram realizadas usando-se diferentes teores de biomassa, usando-se PEG 400 e glicerol como solvente. O rendimento da liquefação apresentou um decréscimo entre 77 e 41% com o aumento da biomassa. Os biopolióis produzidos mostraram um decréscimo do teor de hidroxilas e da estabilidade térmica com o aumento da biomassa. A síntese das espumas de poliuretano levou à obtenção de espumas rígidas, sendo as mais homogêneas aquelas com uma relação NCO/OH = 1,2.

Palavras-chave: *Espumas de poliuretano, liquefação, macaúba*

Development of polyurethane foams from macaúba biomass

Abstract: The production of biodiesel leads to the generation of by-products that can be reused, adding value to the production chain. Macaúba has been studied as a raw material for the production of biodiesel and in this work, the endocarp co-products of macaúba and glycerol were used in the liquefaction of the biomass obtaining polyols and later in the synthesis of polyurethane foams. Liquefaction reactions of the macaúba endocarp were performed using different biomass contents, using PEG 400 and glycerol as a solvent. The yield of the liquefaction showed a decrease between 77 and 41% with the increase of the biomass. The biopolyols produced were characterized and showed a decrease in hydroxyl content and thermal stability with increasing biomass. The synthesis of the polyurethane foams led to the production of rigid foams, the most homogeneous being those with an NCO / OH ratio of 1.2..

Keywords: *Polyurethane foams, liquefaction, macaúba.*

Introdução

Há uma busca em todo o mundo pela substituição, pelo menos parcial, da matriz energética, hoje fortemente baseada em combustíveis fósseis, por processos sustentáveis e materiais de fontes renováveis. A indústria dos biocombustíveis é uma possível fonte de resíduos, em grandes volumes, que podem ser aproveitados na síntese de biopolímeros utilizando a biomassa residual e o glicerol.

A macaúba tem sido estudada como uma possível matéria prima para a produção de biodiesel [1, 2]. A síntese de polióis verdes tem sido bastante estudada a partir de diversos processos de pré-tratamento da matéria prima. Alguns exemplos das matérias primas reportadas na literatura são o piche de alcatrão vegetal [3], lignina [4,5], glicerol [6] e óleos vegetais funcionalizados como óleo de soja [7], óleo de mamona [8], entre outros.

A liquefação tanto da lignina quanto da própria biomassa vem sendo pesquisada, visando inserir esses resíduos na obtenção de novos polímeros, não como carga, mas sim como reagentes diretos.

Processos de liquefação catalisados por ácidos são possíveis usando glicóis de diferentes massas molares, glicerol e outros [10] que são aquecidos a temperaturas superiores a 130°C, por diferentes tempos de reação, apresentando alto rendimento na reação de liquefação.

Experimental

Materiais

O endocarpo de macaúba foi cedido pela empresa Paradigma Óleos Vegetais Ltda (Patos de Minas - MG), outros reagentes da liquefação foram: glicerol puro (Synth), polietileno glicol 400 (Synth) e o ácido sulfúrico concentrado. Na síntese dos poliuretanos foi usado 4,4 difenilmetano diisocianato (MDI) como reagente, dilaurato de dibutil estanho como catalisador e Tegostab 8460 como surfactante.

Liquefação do endocarpo de macaúba

Em trabalho anterior [10] fez-se um estudo das condições da liquefação do endocarpo de macaúba e as seguintes condições foram selecionadas para a produção do biopoliol: mistura de PEG 400/glicerol (80/20) como solvente, ácido sulfúrico (4%*m/m*) como catalisador, temperatura de 130°C e tempo de reação de uma hora.

O rendimento da liquefação foi realizado a partir da quantificação dos sólidos remanescentes após a reação. A figura 1 apresenta a montagem empregada na liquefação da biomassa de macaúba, bem como as equações do rendimento deste processo.



(a)

$$\text{Teor de resíduos (\%)} = \frac{\text{Resíduo após a liquefação (g)} \times 100}{\text{Massa de macaúba inicial (g)}} \quad (1)$$

$$\text{Rendimento da Liquefação (\%)} = 100 - \text{Teor de resíduos (\%)} \quad (2)$$

(b)

Figura 1 - Montagem da reação de liquefação (a) e equações para a determinação do rendimento da reação de liquefação (b)

Número de Hidroxilas

O teor de hidroxilas foi determinado a partir da acetilação das amostras e posterior titulação com NaOH (1,0 M) em titulador potenciométrico. O procedimento foi baseado no trabalho de Hassan e Shukry [5].

Síntese das espumas

A síntese foi realizada em uma etapa, usando-se a razão NCO/OH = 1,2. Após a mistura, as espumas foram vertidas em molde metálico, onde ocorreram a expansão e a cura das espumas.

Caracterização dos biopolióis e das espumas

Os biopolióis e as espumas foram caracterizados por termogravimetria no equipamento TA TGA Q50, fluxo de N₂ a 100 mL/min à taxa de 10°C/min até 850°C.

Foram realizadas análises de DSC das espumas no equipamento TA TGA Q20 de acordo com a norma ASTM D 3418, fluxo de N₂ a 50mL/min à taxa de 10°C/min até 300°C. Foram apresentadas as curvas da segunda corrida.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no equipamento Perkin Elmer FTIR Frontier por ATR numa faixa de 4000 a 550 cm⁻¹.

Determinou-se a densidade das espumas conforme a norma ASTM 1622.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o rendimento da reação e teor de hidroxila dos polióis para os diferentes teores de biomassa empregados na liquefação são mostrados na figura 2. Observou-se um decréscimo do rendimento com o aumento do teor de biomassa desde 77% a 41%. A dosagem de

hidroxilas dos polióis liquefeitos apresentaram valores entre 327 até 121 mg de KOH/g, sendo observada uma redução do número de hidroxilas reativas gradativa com o aumento da introdução da biomassa. Sabe-se que a liquefação de materiais lignocelulósicos pode seguir dois mecanismos: a desidratação de açúcares ou pela recombinação de fragmentos radiculares da lignina [11]. O teor de umidade determinado nos produtos finais pode ser explicado pelo processo de desidratação dos açúcares. Por outro lado, o teor de hidroxilas diminui indicando a recombinação do glicerol como os fragmentos de lignina. Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho de Pedersen e colaboradores [12].

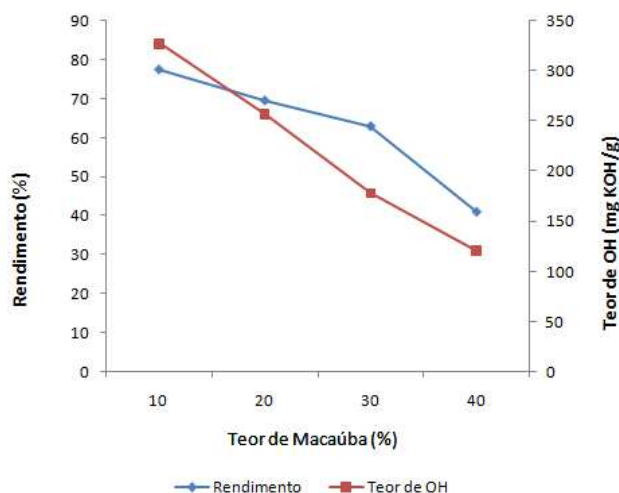


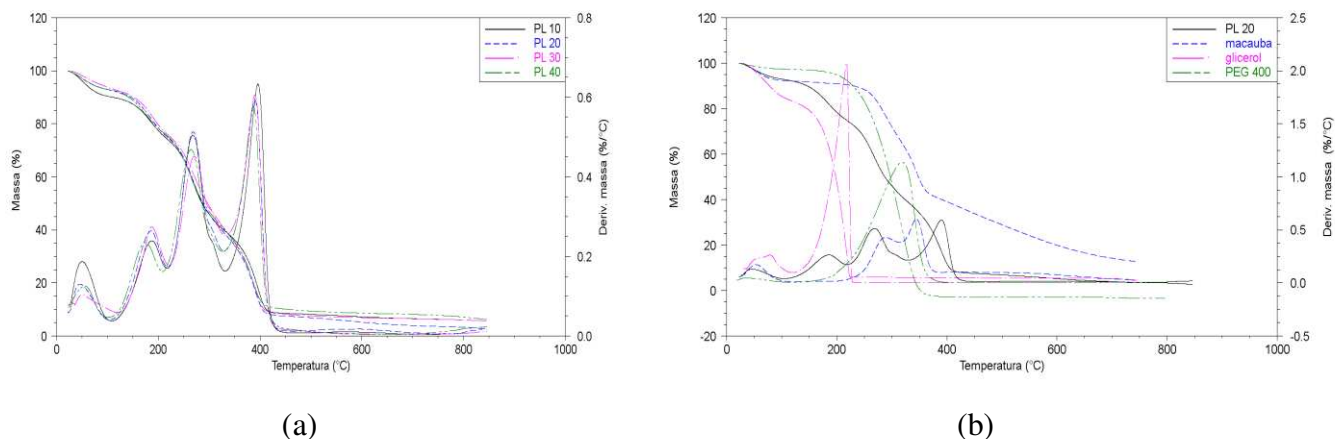
Figura 2 - Rendimento das reações de liquefação e teores de hidroxila determinados para diferentes teores de macaúba.

As análises termogravimétricas dos polióis mostraram que não há alteração significativa para os diferentes teores de biomassa, sendo observados 4 eventos de decomposição principais (Fig 3a). Comparando-se as curvas TG das matérias primas e de um dos polióis liquefeitos (Fig 3b) observa-se o poliól liquefeito possui uma estabilidade térmica intermediária entre as matérias primas.

No desenvolvimento das formulações das espumas partiu-se de uma composição inicial com NCO/OH = 1,1, 1% de catalisador, 1% de surfactante. No entanto, as espumas colapsavam e não apresentavam uma cura completa. As espumas obtidas inicialmente foram semi-rígidas. A composição foi alterada, aumentando-se a razão NCO/OH para 1,2 e os aditivos também foram acrescentados em maior percentual, o que criou maior estabilidade na estrutura da espuma. Também se adicionou mais glicerol, o que gerou a síntese de espumas rígidas. Houve dificuldade de homogeneização durante a síntese, sendo observado em algumas espumas partes não reagidas de poliól.

As análises termogravimétricas das espumas mostraram que suas estabilidades térmicas são similares (Fig 4a), no entanto, o aumento do teor de macaúba elevou da estabilidade térmica a partir de 400°C. Conforme observado na Fig 3b, isso se deve à própria composição da biomassa.

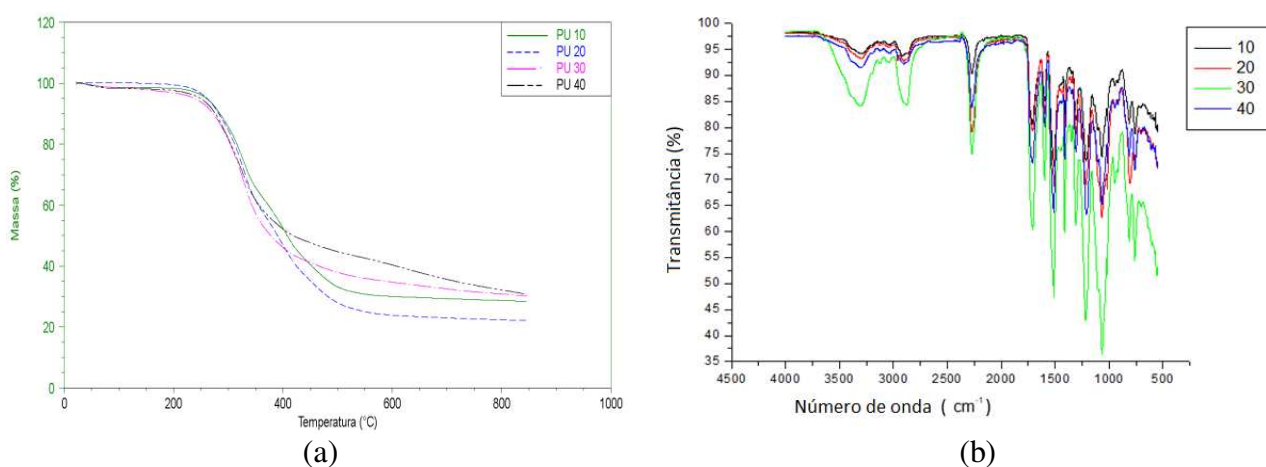
Nos espectros de absorção no infravermelho (Fig 4b) foi possível observar absorções de ligações típicas de PUs: estiramento da ligação N-H a 3302 cm^{-1} e carbonila de uretano a 1702 cm^{-1} . No entanto pode-se observar também a absorção a 2280 cm^{-1} referente a ligação -NCO indicando que nem todo isocianato reagiu, o que poderia ser previsto já que a relação usada foi NCO/OH = 1,2. As bandas mais intensas são aquelas referentes à ligação C-O a 1110 cm^{-1} , principalmente devido ao uso do PEG.



(a)

(b)

Figura 3 - Curvas TG dos polióis liquefeitos (a) e das matérias primas comparadas ao produto da liquefação (b).



(a)

(b)

Figura 4 - Curvas TG (a) e espectros de absorção de infravermelho (b) das espumas de poliuretanos obtidas com diferentes teores de macaúba.

As curvas DSC das espumas são mostradas na Fig 5. Foi possível observar uma temperatura de transição vítrea de segmentos flexíveis para as amostras contendo teores de 10, 20 e 40%. À medida que aumentou-se o teor de biomassa ocorreu uma redução da temperatura de transição vítrea. Para a amostra de 20% observou-se dois pico endotérmicos, provavelmente devido a perda de material volátil não reagido.

Uma foto das espumas é apresentada na Fig. 6a e é possível observar que aquelas com 10 e 20% de macaúba mostraram maior uniformidade e estabilidade dimensional. A densidade das espumas apresentaram valores elevados, todos acima de 60 kg/m^3 (Fig. 6b).

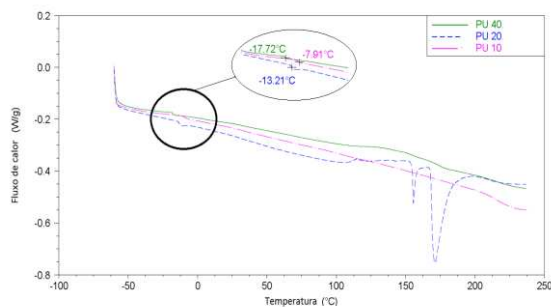
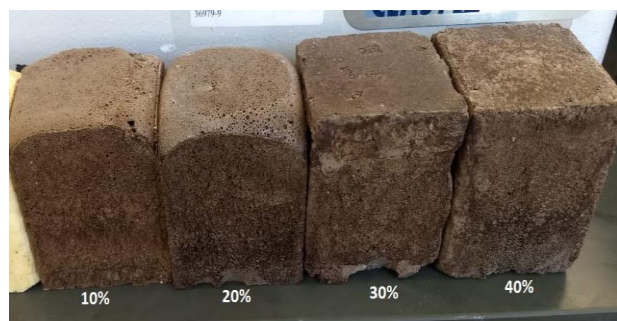
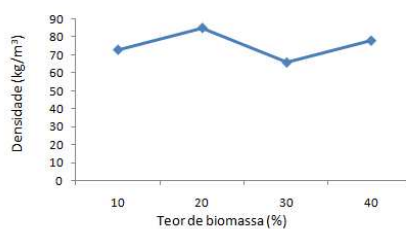


Figura 5- Curvas DSC das espumas com diferentes teores de macaúba, segunda corrida à razão de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de N₂.



(a)



(b)

Figura 6 - Foto das espumas de poliuretanos baseadas nos polióis liquefeitos de macaúba (a) e densidades (b).

Conclusões

Este foi um primeiro estudo prospectivo da síntese das espumas de poliuretano baseadas em poliól liquefeito do endocarpo de macaúba. Após a obtenção das espumas, observou-se a necessidade de melhoria na síntese para obtenção de materiais mais homogêneos e com maior repetibilidade.

O rendimento das reações de liquefação e o teor de hidroxila dos polióis obtidos mostraram uma redução proporcional com aumento do teor de endocarpo de macaúba.

Na síntese das espumas observou-se uma dificuldade de homogeneização da reação, mostrando partes não reagidas de poliól, o que pode ser observado tanto visivelmente, quanto na análise de DSC.

As espumas de poliuretano baseadas em endocarpo de macaúba liquefeito foram obtidas com um teor relativamente alto de biomassa e possuem estabilidade térmica até 200°C e elevada densidade (acima de 60 kg/m³).

Referências

1. Cruz, R. P.; Ferreira, F. B.; Rodrigues, F. A., *J. Eng. Ex. Sci.*, 2017, 3 (3), 533.
2. Prado, R.G.; Almeida, G.D.; De Oliveira, A.R.; De Souza, P.M.T.G.; Cardoso, C.C.; Constantino, V.R.-L.; Pinto, F.G.; Tronto, J.; Pasa, V.M.D., *Ener. Fuels*, 2016, 30(8), 6662.
3. Araújo, R. C. S.; Melo, B. N.; Pasa, V. M. D. *Eur. Pol. J.*, 2005, 41, 1420.
4. Hatakeyama, H.; Kosugi, R.; Hatakeyama, T., *J. Th. Anal. Calo.*, 2008, 4, 19.
5. Belgacem, M. N. & Gandini, A. *Materials from Vegetable Oils: Major Sources, Properties and Applications, In Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Chap.3, Elsevier, Amsterdam, 2008, 39-66
6. Hu, S.; Wan, C.; Li, Y. *Bior. Tech.*, 2012, 103, 227.
7. Luo, X.; Mohanty, A.; Misra, M., *Ind. Cro. Prod.*, 2013, 13.
8. Hatakeyama, H.; Matsumura, H.; Hatakeyama, T., *J. Therm. Anal. Cal.*, 2013, 111, 1545.
9. Jin, Y.; Ruan, X.; Cheng, X.; Lü, Q., *Biores. Tech.*, 2011, 102, 3581.
10. Mermet, H.; Lacerda, K. A.; Araújo, R. C. S. In: *Fifth International Conference on Natural Polymers, Biopolymers and biomaterials: Applications from macro to nanoscale.*, Rio de Janeiro, 2017. Vol. 1, 123.
11. *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications*, Ed. Lasse Rosendahl, Woodhead Publishing, 2018.
12. Pedersen, T.H.; Jasiūnas, L.; Casamassima L.; Singh, S.; Jensen, T.; Rosendahl, L. A., *Energ Conver Manage* 2015; 106, 886.