



REVESTIMENTOS DE POLIURETANO OBTIDOS A PARTIR DO RESÍDUO DE MACAÚBA DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Rick van Eijk¹, Mariana M. M. Ramos², Pedro H. B. O. Nogueira², Renata C. S. Araújo^{2*}

1 – Chemistry Department, HZ University of Applied Sciences, Vlissingen, The Netherlands

2 - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG
renatas@ufmg.br

Resumo: No Brasil a macaúba tem sido estudada como matéria prima para a produção de biodiesel. Esse processo gera grandes volumes de resíduos de biomassa que podem ser reutilizados na obtenção de novos produtos. Neste trabalho, revestimentos de poliuretano foram sintetizados a partir de biopolióis produzidos com a liquefação da biomassa de macaúba residual. O efeito do uso de glicerol puro e glicerol bruto como solventes de liquefação e o efeito do teor de biomassa foram testados visando obter maior rendimento das reações de liquefação. Os PUs obtidos com glicerol bruto mostraram menor rendimento nas reações de liquefação, mas maior estabilidade térmica nos biopolióis obtidos e maior resistência a corrosão. Nos ensaios de impedância eletroquímica observou-se maior proteção à corrosão no revestimento em que o biopoliol foi obtido com glicerol bruto. No entanto, o aumento do teor de biomassa não mostrou efeito sobre a resistência a corrosão dos revestimentos.

Palavras-chave: *Revestimento poliuretânico, liquefação de biomassa, biopolióis*

Production and characterization of biobased polyurethane coatings with the use of macaúba biomass residue from biodiesel production

Abstract: In Brazil, the macaúba has been studied as raw material for the production of biodiesel. This process generates large volumes of biomass residues that can be reused to obtain new products. In this work, polyurethane coatings were synthesized from biopolyols produced with the liquefaction of residual macauba biomass. The effect of the use of pure glycerol and crude glycerol as liquefying solvents and the effect of the biomass content were tested in order to obtain a higher yield of the liquefaction reactions and later on the coatings obtained. The PUs obtained with crude glycerol as part of the solvent showed lower yield in the liquefaction reactions, but higher thermal stability in the biopolyols obtained and greater resistance to corrosion. In the electrochemical impedance assays, greater corrosion protection was observed in the coating in which the biopolyol was coated with crude glycerol. However, the increase in the biomass content showed no effect on the corrosion resistance of the coatings.

Keywords: *Polyurethane coatings, biomass liquefaction, biopolyols*

Introdução

No Brasil o programa de biodiesel é uma realidade e demanda grandes volumes de biomassa sua produção. Apesar da soja ser o principal precursor, outras matérias primas tem sido estudadas e tem apresentado ótimos resultados, como é o caso da macaúba [1]. Uma forma de agregar valor à cadeia de produção do biodiesel é usar subprodutos que, além de não causarem danos ao meio ambiente, podem se transformar num produto de interesse comercial. Um dos caminhos estudados para se usar materiais lignocelulósicos na síntese de polímeros é a liquefação.

Os resíduos de biomassa são formados por celulose, hemicelulose e lignina que são ricos em hidroxilas e podem ser usados para obtenção de produtos químicos de alto valor, inclusive polióis através da liquefação [2]. Liquefação de biomassas lignocelulósicas como sementes de uva[3],

farelo de milho, madeira, palha de arroz, palha de trigo, lignina e torta de tem sido usados na produção de biopolióis para a síntese de poliuretanos, principalmente espumas [4].

Experimental

Materiais

O endocarpo de macaúba já moído e classificado foi cedido pela empresa Paradigma, o solvente usado na liquefação foi uma mistura de glicerol puro (PA Synth) ou glicerol bruto (Petrobrás biocombustível -Montes Claros) e polietileno glicol 400 (Synth) em diferentes proporções. Ácido sulfúrico concentrado foi usado como catalisador da liquefação.

Na síntese dos poliuretanos foi usado MDI, 4,4 difenilmetano diisocianato como reagente.

Liquefação do endocarpo de macaúba

A reação de liquefação do endocarpo foi realizada a 130°C por uma hora. O rendimento da liquefação foi realizado a partir da quantificação dos sólidos remanescentes após a reação.

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 dos revestimentos

A síntese foi realizada em uma etapa, sendo a razão NCO/OH = 1,1. Após a mistura os PUs foram aplicados por aspersão em placas de aço carbono sem nenhum tipo de tratamento.

Caracterização dos biopolióis e dos revestimentos

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

Os revestimentos também foram caracterizados por ensaio de imersão em solução de NaCl a 5% m/v por 7 dias e adesão, conforme ASTM D3359-17. A impedância eletroquímica foi realizada de acordo com a ASTM G3-14. Na preparação para o ensaio de impedância, as placas revestidas foram imersas em solução de NaCl a 3,5% m/v por três dias e, posteriormente, as análises foram feitas no Potenciostato Autolab de 0 a 100 kHz e amplitude de 0,03 V.

Resultados e Discussão

Os rendimentos das reações de liquefação usando glicerol puro e glicerol bruto para diferentes teores de biomassa são mostradas na fig. 1. Observou-se que para maiores teores de biomassa ocorreu redução do rendimento da liquefação, provavelmente devido a um menor contato da biomassa com o solvente [3]. Além disso, as reações de recondensação que ocorrem durante a liquefação podem também levar a um decréscimo de rendimento quando a taxa de biomassa/solvente cresce [6, 2].

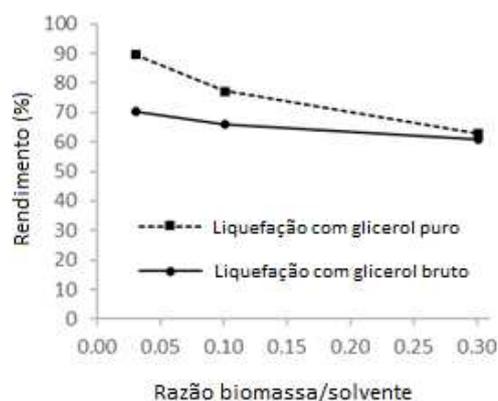


Figura 1 – O efeito do uso de glicerol bruto e glicerol puro para diferentes taxas de biomassa/solvente na reação de liquefação.

O teor de hidroxilas dos biopolióis obtidos com glicerol PA apresentaram um decréscimo do teor de hidroxilas com o aumento da razão biomassa/ solvente de 364,08 a 178,53 mg KOH/g com as taxas de 0,03 e 0,3 respectivamente. Esse comportamento foi similar ao encontrado no estudo de Jo e colaboradores [6]. Usando-se o glicerol bruto observou-se comportamento contrário e o teor de hidroxilas que variou de 273,3 a 354,2 mg KOH/g com o aumento de biomassa, similar ao encontrado por Jin e colaboradores [7]. A diferença desses resultados deve-se às impurezas presentes no glicerol bruto, mas depende de muitos fatores como teor de ácido, temperatura e solventes de liquefação e o tipo de biomassa usado [6].

A análise termogravimétrica mostrou que os biopolióis se decompõem em dois eventos principais (Fig.2) e que o aumento do teor de biomassa aumenta a estabilidade térmica do biopoliol. O polioliol obtido a partir do glicerol bruto apresentou uma estabilidade térmica um pouco mais elevada que usando-se o glicerol PA.

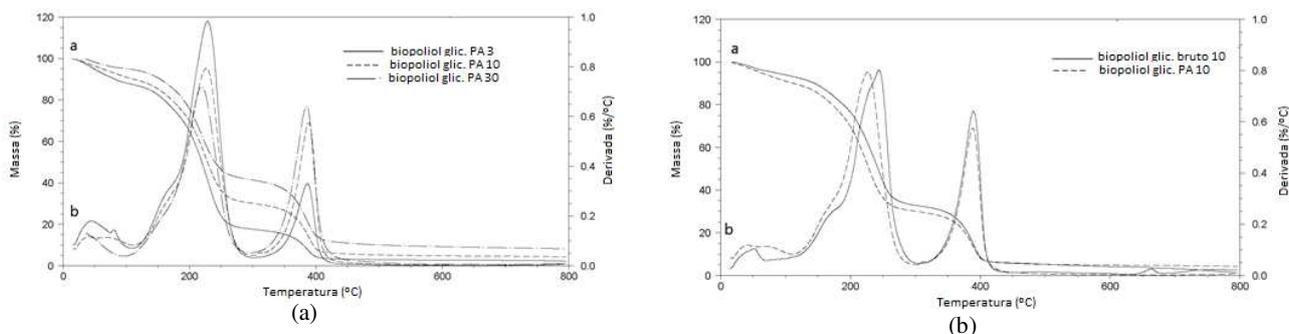


Figura 2 – Curvas TG para os biopolióis com diferentes teores de biomassa (a) e comparando-se os polióis obtidos com glicerol bruto e PA (b).

Na caracterização dos revestimentos, a espectroscopia de absorção de infravermelho (Fig. 3) mostrou absorções típicas de poliuretanos como 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.

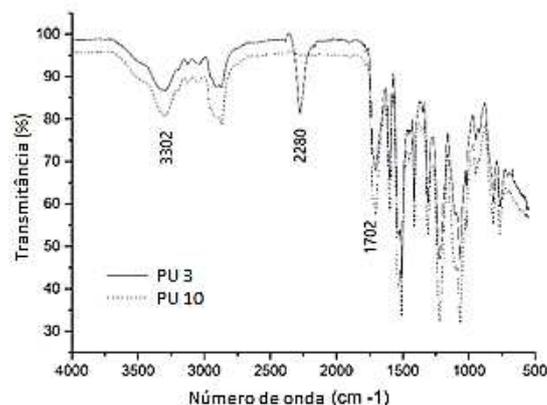


Figura 3 - Espectros de absorção de infravermelho (ATR) dos PUs com taxa biomassa/ solvente 0,03 e 0,10 obtidos com glicerol PA.

Os revestimentos obtidos foram imersos em solução salina por 7 dias e a resistência a corrosão aumentou com o crescimento da taxa de biomassa/solvente. No entanto, todos os revestimentos apresentaram alguma progressão da corrosão, muito provavelmente devido a bolhas formadas no revestimento durante a síntese.

Fez-se o teste de adesão resultando nas classificações 3B, 4B, 4B e 5B para os PUs com razão biomassa/solvente 0,03; 0,10; 0,30 com glicerol PA e PU 0,10 com glicerol bruto, respectivamente. Após a imersão, todos os revestimentos perderam a adesão e destacaram completamente, o que pode ser explicado pela extensão da corrosão após a imersão.

As análises termogravimétricas dos revestimentos mostraram que após a perda de voláteis (~5%), os PUs mantiveram uma estabilidade térmica até 200°C, maior que os biopolióis de partida. A decomposição ocorreu em três eventos principais e a variação do teor de biomassa não mostrou variação significativa na estabilidade térmica dos polímeros.

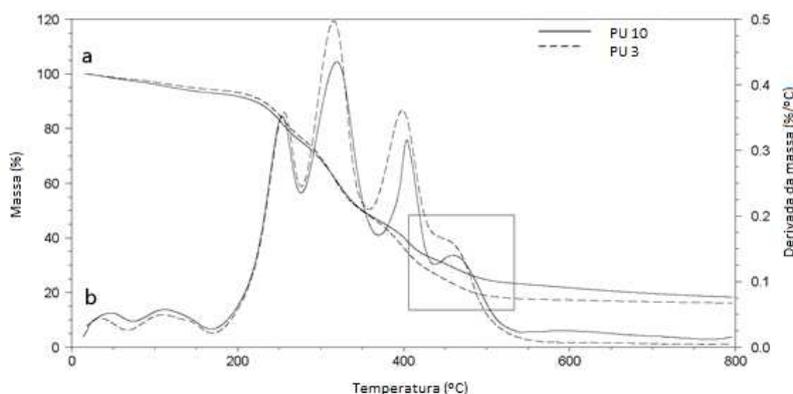


Figura 4 - Curvas TG dos PUs obtidos com glicerol PA nas razões biomassa solvente 0,03 e 0,10.

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados após imersão dos revestimentos por 3 dias em solução de NaCl 3,5% m/v. Na fig. 5 é mostrada a célula utilizada e o diagrama de Bode para os revestimentos. Apesar de estudos mostrarem que componentes da biomassa podem atuar como anticorrosivos [8], os resultados não foram conclusivos quanto à variação teor de biomassa. Houve um aumento na resistência à corrosão do revestimento contendo razão biomassa / solvente 0,10 com glicerol bruto em relação àquele no qual usou-se glicerol PA como solvente.

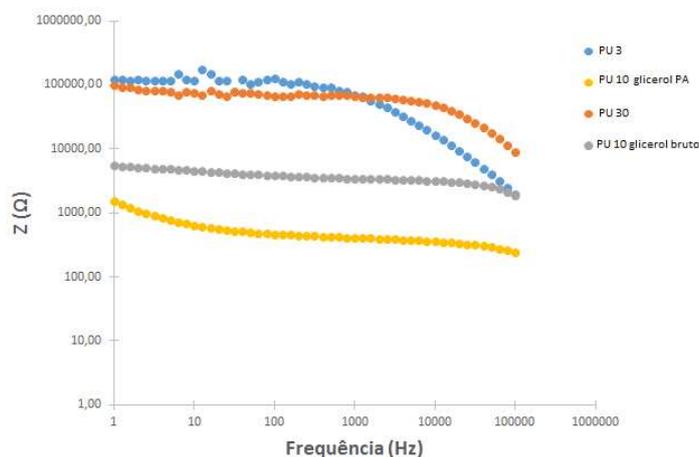


Figura 5 - Testes de impedância eletroquímica.

Conclusões

Biopolióis obtidos com a liquefação do endocarpo de macaúba foram utilizados na síntese de revestimentos poliuretânicos. Na etapa de liquefação usou-se diferentes proporções de biomassa e uma mistura de PEG 400 e glicerol, sendo algumas com glicerol PA (puro) e outras com glicerol bruto. O uso do glicerol bruto reduziu o rendimento das reações de liquefação, no entanto, mostrou maior estabilidade térmica e efeito anticorrosivo comparando-se aos PUs com glicerol bruto.

Deve-se otimizar a síntese dos PUs, pois os revestimentos apresentaram poros devido à presença de umidade e da liberação de calor durante a cura.

Agradecimentos

Ao projeto Living Lab Biobased Economy (Brasil - Holanda) que propiciou o estágio do aluno Rick van Eijk no Departamento de Química da UFMG.

Referências

1. L. Silva; C. Cardoso; V. Pasa, *Biore. Ene.*, 2016, 9 (3), 864.
2. R. Briones; L. Serrano; R. Llano -Ponte; J. Labidi, *Chem. Eng. J.* 2011, 175, 169.
3. Q. Shao; H. Q. Li; C. P. Huang, *J. Appl. Pol. Sci.*, 2016, 133 (34).
4. P. Cinelli; I. Anguillesi; A. Lazzeri, *Eur. Pol. J.*, 2013, 49(6), 1174.
5. E. B. M. Hassan; N. Shukry, *Ind. Crop. Prod.*, 2008, 27(1), 33.
6. Y. J. Jo; H. V. Ly; J. Kim; S. S. Kim; E. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2015, 29, 304.
7. Y. Jin; X. Ruan; X. Cheng; L. Qiufeng, *Biores. Tech*, 2011, 102(3), 3581.
8. E. Sharmin; F. Zafar *Polyurethane: an introduction*, Intech, New Delhi, India, 2012, 3-16.