



Polímeros: Ciência e Tecnologia

E-ISSN: 1678-5169

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros
Brasil

de Almeida, Elizabeth Luiza; Soares Goulart, Gilberto Alessandre; Claro Neto, Salvador;
Orivaldo Chierice, Gilberto; Buzutti de Siqueira, Adriano

Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de
baru

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 26, núm. 2, marzo-abril, 2016, pp. 176-184
Associação Brasileira de Polímeros
São Carlos, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47046375011>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru

Preparation and characterization of polyurethane with different quantities of baru oil

Elizabeth Luiza de Almeida¹, Gilberto Alessandre Soares Goulart², Salvador Claro Neto³,
Gilberto Orivaldo Chierice³ e Adriano Buzutti de Siqueira^{1*}

¹Laboratório de Estudos de Materiais – LEMat, Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT,
Cuiabá, MT, Brasil

²Escola de Engenharia de Alimentos – EA, Universidade Federal de Goiás – UFG, Goiânia, GO, Brasil

³Instituto de Química de São Carlos – IQSC, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, SP, Brasil

*buzutti7@hotmail.com

Resumo

O óleo de baru (OB) é uma matéria-prima renovável proveniente do cerrado brasileiro que possui elevado percentual de insaturação. O objetivo principal do trabalho foi o estudo das espumas de poliuretano com diferentes quantidades de óleo de baru saponificado. Os espectros de FTIR mostraram bandas representativas do poliálcool, óleo de baru e do pré-polímero. As curvas TG-DSC nas atmosferas de ar e N₂ apresentaram perfis diferentes, devido à formação de produtos intermediários de oxidação dos materiais na atmosfera de ar. A quantidade de energia liberada pela DSC e as perdas de massa observadas pelas curvas TG indicaram saturação do óleo de baru na quantidade de 24,00% (m/m). Os gases liberados analisados por TG-DSC acoplado ao FTIR, foram: água, CO₂, CO e etanol. Com o aumento do óleo de baru, ocorreu maior absorção de água pelo PU, na proporção de 29,00% (m/m) o índice de intumescimento foi de 91,10%, em 1440 minutos. Assim, pudemos observar a formação do poliuretano com características distintas devido à presença do OB.

Palavras-chave: poliuretano, óleo de baru, TG/DSC, FTIR.

Abstract

The baru oil (OB) is a renewable raw material from the Brazilian cerrado, with high unsaturation percentage. The objective of this work was the study of polyurethane foam with different quantities of baru saponified oil. FTIR spectrum showed the bands of polyol, baru oil and prepolymer. The TG-DSC curves in N₂ and air indicated different profiles, especially the formation of more stable intermediate products on the oxidation of these materials in air atmosphere. The quantity of heat obtained by DSC curves and the weight loss obtained by TG curve, indicates an OB saturation at 24.00% (w/w). The study by FTIR of the volatile products released by TG-DSC were water, CO₂, CO and ethanol. With the increase of OB, higher water absorption of PU, in 29.00% (w/w) of swelling index 91.10% for 1440 minutes. From these results, we observe the formation of polyurethane with different characteristics because of OB presence.

Keywords: polyurethane, baru oil, TG/DSC, FTIR.

1. Introdução

Os óleos vegetais, formados principalmente por triglicerídeos, fornecem uma excelente plataforma para síntese de materiais poliméricos. Devido à sua baixa toxicidade, baixo custo de produção e processamento, e por serem geralmente biodegradáveis. Vários tipos de óleos vegetais estão sendo utilizados para síntese de polímeros, tais como: soja, canola, girassol e linhaça, devido às suas excelentes propriedades^[1,2].

O baru (*Dipteryx alata* Vog.), árvore da família Fabaceae, disseminada no Bioma Cerrado, faz parte do grupo das

espécies nativas usadas pela população regional como fonte de renda familiar^[3]. Apresenta frutos do tipo drupa, ovóides, levemente achatados e de coloração marrom, com uma única semente (amêndoa) comestível e comercializada em empórios nos grandes centros, bastante apreciada pela população local. Se prolifera na região do Planalto Central, precisamente no norte de Minas Gerais, Goiás e centro de Mato Grosso, indo até a costa atlântica do Maranhão^[4-6].

Em estudo realizado por Takemoto et al.^[4], a semente de baru apresentou teores relativamente elevados de lipídios

(38,2g/100g) de proteínas (23,9g/100g) e de calorias (502kcal/100g), além de fibras alimentares (13,4g/100g) e de minerais, como potássio (827mg/10g), fósforo (358mg/100g) e magnésio (178mg/100g). O óleo da semente revelou um elevado grau de insaturação (81,2%), conteúdo de α -tocoferol (5,0mg/100 g) e composição em ácidos graxos semelhantes a do óleo de amendoim, destacando-se os ácidos oléicos (50,4%) e linoléico (28,0%), este considerado essencial, o que favorece seu uso para fins alimentícios e como matéria-prima para as indústrias farmacêutica e oleoquímica.

Poliuretano (PU) é um dos materiais poliméricos mais versáteis, em relação aos seus métodos de processamento e suas propriedades mecânicas, podendo-se obter um plástico rígido cristalino, um elastômero flexível ou um gel viscoelástico^[7,8]. Podendo ainda ser utilizado como espumas (flexíveis, rígidas e semi-rígidas), revestimentos, adesivos e fibras^[9].

O objetivo do trabalho foi preparar e caracterizar os poliuretanos obtidos a partir da mistura do pré-polímero MDI (difenilmetano diisocianato), do polioli de óleo de mamona adicionando óleo de baru em diferentes proporções de massa (5,00%, 15,00%, 24,00% e 29,00%).

2. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico, sendo o NaOH da marca Synth com grau de pureza 99,9% e etanol da marca Synth P.A. A obtenção do óleo de Baru bruto (OBB) ocorreu a partir de extração das amêndoas do baru, armazenadas a -18°C, em hexano. O pré-polímero (PP) e o polioli utilizados na síntese foram desenvolvidos pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros-GQATP, USP de São Carlos-SP e produzidos pela indústria Cequil. O pré-polímero é baseado em difenilmetano diisocianato (MDI) e o polioli de óleo de mamona.

2.1 Preparação dos poliuretanos

O OBB foi saponificado em balão de fundo redondo, foi adicionado 120,0mL de água destilada em mistura contendo OBB(20,0g)/NaOH(4,00g)/CH₃CH₂OH(40,0mL). O balão de fundo redondo foi mantido por 2 horas colocado em rotaevaporador da LOGEN Scientific, modelo LSCS-1/52. A mistura foi transferida para béquer, sendo ajustado para valor de pH igual a 4 com adição de solução aquosa de ácido sulfúrico 30,0% (v/v)^[10].

A mistura do óleo de baru saponificado (OBS) com o PP e o polioli foi realizado por agitação manual de 18,00g PP e 2,00g polioli em respectivos 1,00g (5,00%), 3,00g (15,00%), 5,00g (24,00%) e 6,00g (29,00%) de OBS.

2.2 Métodos de caracterização

Os espectros de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no Espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, com resolução 4cm⁻¹, na região compreendida entre 4.000 – 600cm⁻¹, utilizando a técnica de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de diamante/ZnSe.

As curvas TG-DSC foram obtidas no equipamento TG/DSC-1 da Mettler Toledo. O sistema foi calibrado

seguinto as especificações fornecidas pelo fabricante. As curvas foram obtidas em cadinho de α -Al₂O₃ (70 μ L), com massa de amostra de aproximadamente 6 mg, razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹, atmosfera de ar seco e N₂ com vazão de 60mL min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30-1000 °C.

As curvas TG-DSC e os espectros de infravermelho dos produtos gasosos foram obtidas no equipamento TGA/SDTA 851 da Mettler Toledo acoplado ao sistema de espectrometria infravermelha com transformada de Fourier, modelo Nicolet iS10 FTIR.

Para a determinação do percentual de intumescimento (Ii%), os PU's foram cortados em pedaços de 1cm³ e mantidas em dessecador por 7 dias, os testes realizados em triplicata. Os PU's foram submersos em água destilada, e em cada intervalo de tempo (1 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 60 min e 1440 min), as peças eram cuidadosamente removidas, utilizando-se pinça, sendo retirado o excesso de água com papel toalha e, em seguida, as massas dos PU's eram medidas. Este procedimento foi realizado de acordo com Soares^[11] e Pereira et al.^[12].

Foi construído um gráfico de intumescimento gravimétrico, utilizando-se a equação abaixo:

$$Ii\% = \frac{\text{Massa Final} - \text{Massa Inicial} \times 100}{\text{Massa Inicial}} \quad (1)$$

3. Resultados e Discussão

O óleo de baru foi submetido à saponificação para a liberação de hidroxilas nas cadeias, além de tornar o óleo miscível, este processo facilita a reação com o PP e o polioli na reação de polimerização. O aspecto visual dos PUs com OB indicaram tamanho de poros diferentes, indicando a influência da quantidade de OB no processo de polimerização.

3.1 Análise térmica do PP, Polioli, OBB e OBS

3.1.1 TG-DSC do OBB

As curvas TG-DSC do OBB mostram a decomposição térmica em 3 (atmosfera N₂) e 4 (atmosfera de ar) etapas consecutivas, ver Figuras 1 e 2 e Tabelas 1 e 2. A primeira etapa de decomposição térmica são equivalentes à saída de água adsorvida do ambiente, sendo observado perda de massa inferior a 1%, indicando ser material não higroscópico. A segunda etapa de decomposição térmica são referentes a saída de compostos orgânicos voláteis de baixa massa molecular e provavelmente a evaporação do ácido gadolico, presentes no OBB^[4].

Em atmosfera de ar foram observados eventos exotérmicos na terceira etapa de decomposição térmica referentes a oxidação de compostos presentes. A terceira etapa de decomposição térmica, observada em atmosfera de N₂, foi devido a evaporação de compostos com massas molares maiores (C_{16:0}, C_{18:0}, C_{18:1}, C_{18:2}, C_{20:0}, C_{22:0}), ácido lignocérico e compostos de α e γ -tocoferol. A formação de produtos intermediários oxidados em ar, diferente da evaporação, inferiu maior temperatura final (T_f = 647 °C) na decomposição térmica do OBB. Os resíduos estáveis formados até 1000°C, 1,15% (ar) e 1,20% (N₂), são referentes as impurezas (material inorgânico) dos materiais.

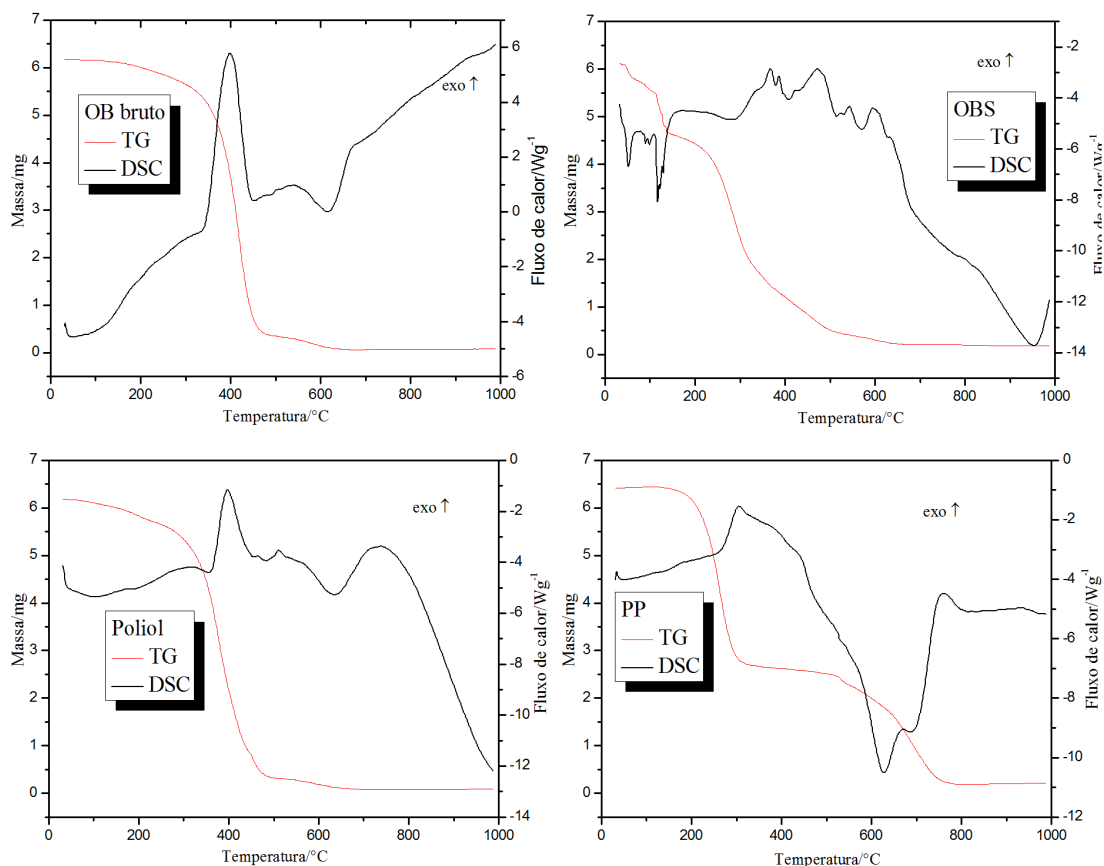


Figura 1. TG-DSC das matérias-primas dos poliuretanos em atmosfera de ar.

Tabela 1. Dados termoanalíticos das matérias-primas dos poliuretanos em atmosfera de ar seco.

Amostra	Primeira etapa			Segunda etapa			Terceira etapa			Quarta etapa		
	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C
OB	67-140	0,69	-	140-250	4,37	225(↑)	250-478	88,53	338(↑)	478-647	5,14	616(↑)
OBS	36-85	6,88	52(↓)	85-138	16,52	90, 99, 117, 123 e 128(↓)	138-502	68,20	369, 386, 423, 474(↑)	502-650	4,57	524, 543, 595, 634(↑)
Poliol	47-174	3,93	105(↓)	174-489	90,35	298, 397, 467(↓)	489-685	4,18	635(↓)	-	-	-
PP	135-339	58,32	306(↑)	339-784	38,62	628, 690(↓)	-	-	-	-	-	-

Tabela 2. Dados termoanalíticos das matérias-primas dos poliuretanos em atmosfera de N₂.

Amostra	Primeira etapa			Segunda etapa			Terceira etapa			Quarta etapa		
	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C	T °C	$\Delta m\%$	Pico/°C
OB	70-144	0,84	-	144-250	3,34	185(↑)	250-492	94,26	433(↓)	-	-	-
OBS	51-81	6,10	38,53(↓)	81-143	15,92	108,119, 120 (↓)	143-516	72,35	301,394, 459(↓)	535-800	1,97	726(↓)
Poliol	52-181	3,85	-	181-497	93,72	381,446(↓)	-	-	-	-	-	-
PP	139-354	56,90	278(↓)	354-1000	19,01	542(↓)	-	-	-	-	-	-

3.1.2 TG-DSC do OBS

As curvas TG-DSC do OBS em atmosfera de ar e N₂ apresentaram perfis similares até 350 °C, a distinção das curvas depois desta temperatura é decorrente da maior

estabilidade térmica dos produtos intermediários oxidados formados em atmosfera de ar. As curvas TG do OBS até 138 °C (ar) e 143 °C (N₂) ($\Delta m_{ar}=33,41\%$ e $\Delta m_{N_2}=31,85\%$), estão relacionadas desidratação do óleo (água de hidratação

e constituição) provindas do processo de saponificação do OBB. Os resíduos formados em 650 °C (ar) e em 750 °C (N₂) foram, respectivamente, 3,33%(m/m) e 3,38%(m/m), estes resíduos são maiores do que os observados em OBB, devido a inserção de NaOH.

3.1.3 TG-DSC do Polioli

Apesar da similaridade nas curvas TG-DSC do polioli do óleo de mamona com o OBB, pode ser notado no terceiro evento de decomposição térmica, que a quantidade de calor liberado, obtido pela curva DSC, no OBB ($\Delta H=1,01\text{ kJ g}^{-1}$) foi significativamente maior que a observada na curva DSC do polioli ($\Delta H=0,40\text{ kJ g}^{-1}$), indicando característica intrínseca de cada matéria-prima estudada, e portanto podendo utilizar este parâmetro para distinguir aos dois óleos.

3.1.4 TG-DSC do Pré-polímero

A decomposição térmica do PP anidro, em ambas as atmosferas, ocorreram em duas etapas, com indicação de patamar entre 300-400 °C. Em atmosfera de N₂ houve a formação de resíduo carbonáceo ($\Delta m_{\text{total}}=76,07\%$), e em atmosfera de ar ocorreu a degradação oxidativa da matéria orgânica, com perda de massa igual a 97,18% do pré-polímero. O resíduo estável até 1000 °C, em atmosfera de ar, foi decorrente da presença de impureza de compostos inorgânicos do pré-polímero, podendo ser estimado a sua pureza em no máximo 97% (m/m).

3.2 Análise Térmica do PU, PU-OBS 5,00%, PU-OBS 15,00%, PU-OBS 24,00% e PU-OBS 29,00%

3.2.1 TG-DSC do PU

As curvas TG-DSC da PU em atmosfera de ar seco e N₂ apresentaram perfis distintos, devido as oxidações decorrentes da atmosfera em ar seco, ver Figuras 3 e 4 e as Tabelas 3 e 4. A primeira perda de massa é relativo a saída de água de hidratação da PU, indicando que o material não é higroscópico. Teste qualitativo (visualização do resíduo) e a menor perda de massa ($\Delta m_{\text{ar}}=98,90\%$ e $\Delta m_{\text{N}_2}=90,50\%$), sugere a formação de resíduo carbonáceo em atmosfera de N₂. A massa residual em atmosfera de ar seco retrata a impureza da PU, provavelmente em função do material inorgânico presente nas matérias primas.

3.2.2 TG-DSC do PU-OBS 5,00%, PU-OBS 15,00%, PU-OBS 24,00% e PU-OBS 29,00%

Os eventos observados nas curvas TG-DSC das quatro amostras de PUs contendo OBS (5,00%, 15,00%, 24,00% e 29,00%), em atmosfera de ar seco e N₂, são mostrados nas Figuras 5 e 6 e Tabelas 3 e 4, sendo que os perfis das curvas apresentaram faixas de temperatura semelhantes. Apesar da estabilidade térmica da PU contendo OBS ser maior que a PU sem OBS, foi verificado que a estabilidade térmica das PU-OBS diminuem à medida que a proporção em massa de OBS aumenta.

As curvas TG-DSC da espuma de PU sem OBS, apresentaram 2 picos exotérmicos em 320 °C e 560 °C, em atmosfera de ar seco, com perda de massa igual a 98,15% (Figura 3). As perdas de massa das PUs com OBS foram 96,16% (5,00% OBS), 96,83% (15,00% OBS), 94,35%

(24,00% OBS) e 94,46 (29,00% OBS), sendo observados nas curvas DSCs 3 picos exotérmicos em aproximadamente 350 °C, 580 °C e 680°C, ocasionados pela decomposição oxidativa dos materiais. Os picos exotérmicos em torno de 680 °C, observados nas curvas TG-DSC dos PUs-OBS, são relativos a decomposição oxidativa dos OBS nas PUs. A observação dos picos exotérmicos em 700 °C (5,00% OBS), 681 °C (15,00% OBS), 680 °C (24,00% OBS) e 678 °C (29,00% OBS), sugere a interação dos OBS durante o processo de polimerização dos PUs. A quantidade de energia

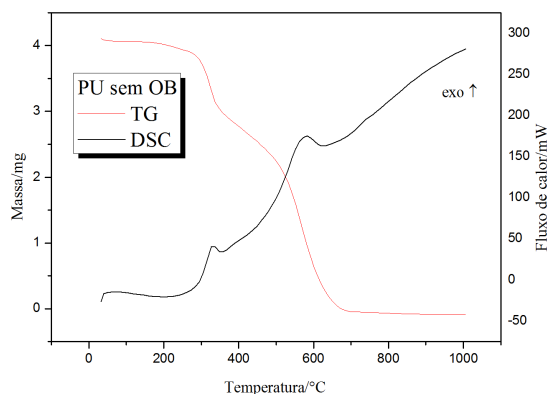


Figura 2. TG-DSC das matérias-primas dos poliuretanos em atmosfera de N₂.

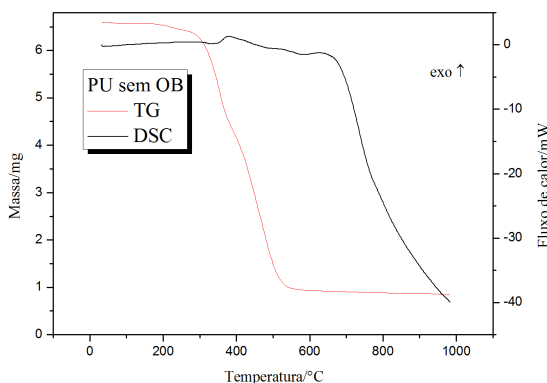


Figura 3. TG-DSC do poliuretano em atmosfera de ar.

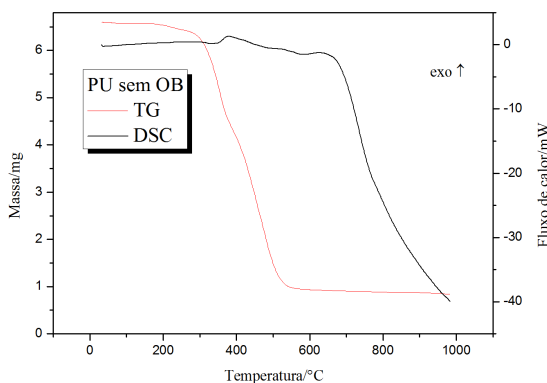


Figura 4. TG-DSC do poliuretano em atmosfera de N₂.

Tabela 3. Dados termoanalíticos dos PU's com diferentes concentrações de OBS em atmosfera de ar seco.

Amostra	Primeiro evento		Segundo evento		Terceiro evento		Quarto evento	
	T °C	Δm%	T °C	Δm%	T °C	Δm%	T °C	Δm%
PU	35-179	0,75	179-356	24,45	356-481	14,53	481-695	59,17
PU-OB-5%	33-108	1,18	250-375	24,19	375-681	69,30	681-700	2,67
PU-OB-15%	36-92	0,73	200-364	23,37	364-650	65,50	650-680	7,23
PU-OB-24%	33-84	0,74	190-359	24,06	359-643	59,98	643-680	10,31
PU-OB-29%	33-92	0,86	180-363	23,68	363-646	60,90	646-693	9,88

Tabela 4. Dados termoanalíticos dos PU's com diferentes concentrações de OBS em atmosfera de N₂.

Amostra	Primeiro evento		Segundo evento		Terceiro evento		Quarto evento	
	T °C	Δm%	T °C	Δm%	T °C	Δm%	T °C	Δm%
PU	34-173	0,65	173-372	29,27	372-540	57,97	540-1000	2,58
PU-OB-5%	33-108	1,04	209-378	38,30	378-553	39,13	553-1000	4,70
PU-OB-15%	34-112	0,80	188-381	38,62	381-551	39,29	551-1000	6,09
PU-OB-24%	33-84	0,52	154-366	33,87	366-541	43,21	541-1000	9,00
PU-OB-29%	29-88	0,55	154-366	33,43	366-542	42,27	542-1000	10,00

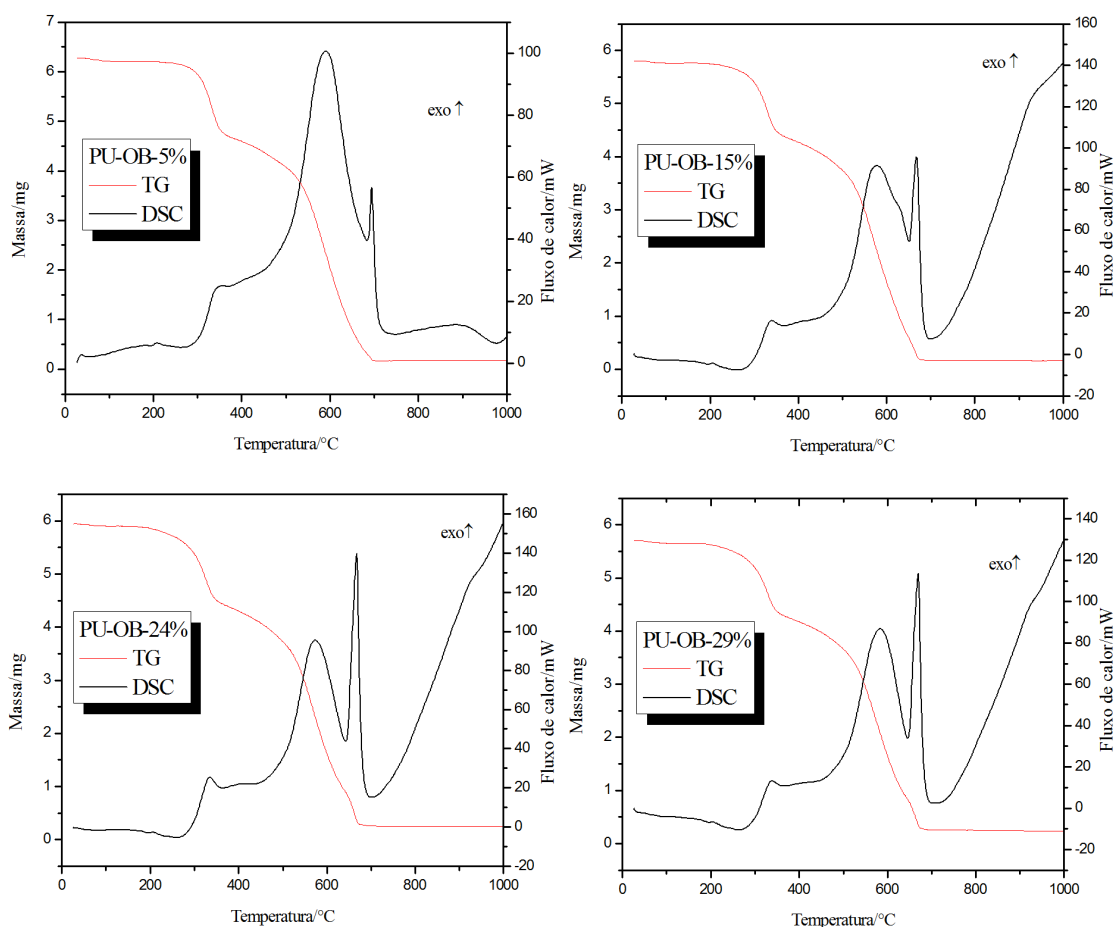


Figura 5. TG-DSC dos poliuretanos em atmosfera de ar.

calculado através das curvas DSC, ($\Delta H_{5\%OBS} = 92 \text{ J g}^{-1}$; $\Delta H_{15\%OBS} = 505 \text{ J g}^{-1}$; $\Delta H_{24\%OBS} = 942 \text{ J g}^{-1}$; $\Delta H_{5\%OBS} = 850 \text{ J g}^{-1}$), assim como as perdas de massa observadas na quarta etapa de decomposição térmica da curva TG, indicam saturação do OBS nas reações de polimerização, quando utilizado 24% (m/m).

Nas amostras em atmosfera de N₂ (Figura 6) foi observado um pico endotérmico em 360 °C ocasionado pela decomposição térmica. O evento exotérmico com grande liberação de energia entre 600 °C e 820 °C, ocorreu devido a formação dos gases liberados na decomposição térmica, gerando reações oxidativas no sistema. Em função das

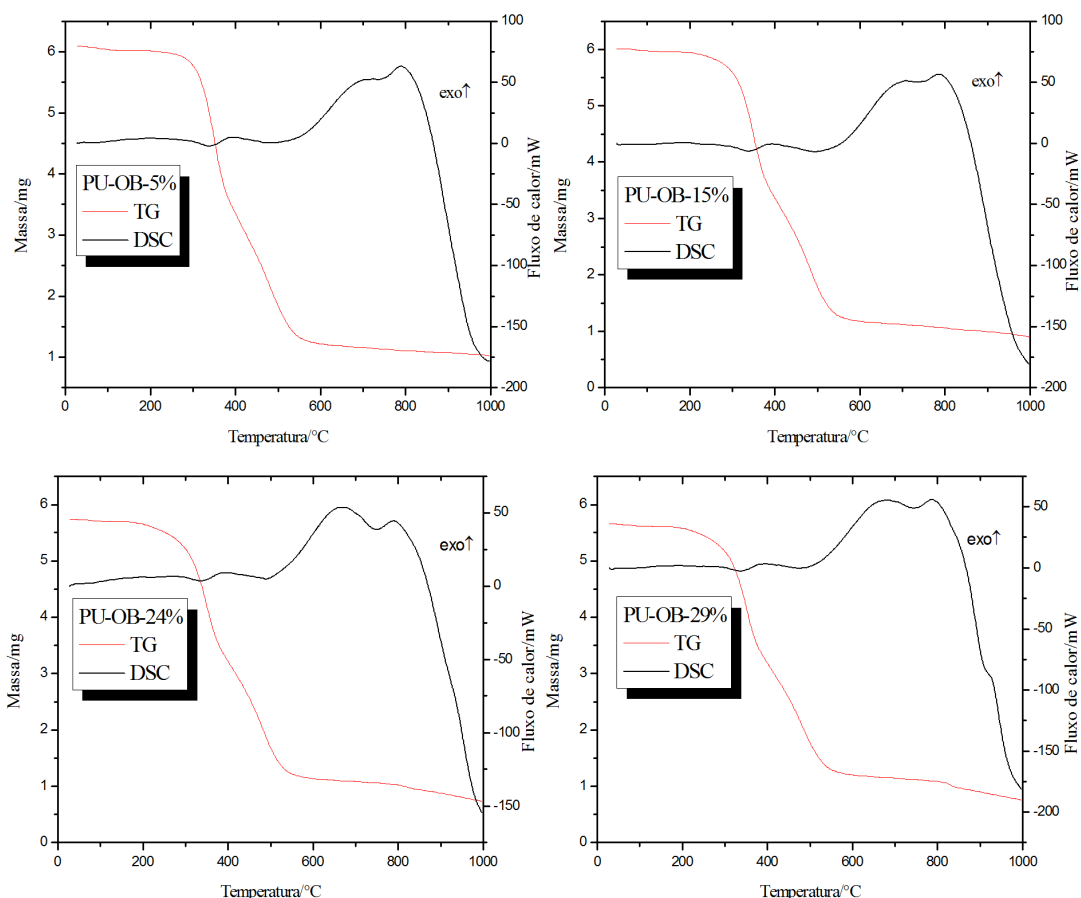


Figura 6. TG-DSC dos poliuretanos em atmosfera de N_2 .

reações de oxidação observadas nas curvas TG-DSC, não houve formação de resíduo carbonáceo.

3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As bandas observadas no espectro FTIR do OBB e OBS (Figura 7), foi verificado algumas semelhanças nas vibrações moleculares, com exceção da banda em 3380cm^{-1} , correspondente as interações de hidrogênio das hidroxilas, relativas ao processo de saponificação. Em comparação com os resultados de Drummond 2008, os picos que aparecem em 2922cm^{-1} e 2853cm^{-1} correspondem aos estiramentos da ligação C-H, atribuídos principalmente aos componentes lipídicos do óleo. Na região de 1744cm^{-1} aparece um estiramento atribuído à ligação C=O, característico do grupo carbonílico do ácido graxo. A banda em 1160cm^{-1} e 721cm^{-1} são atribuídos, respectivamente a ligação C-O e C-H dos ácidos graxos. Na Figura 8 está representado o espectro do polioli, onde pode ser observado as principais bandas em:

- I) 3364cm^{-1} , atribuída a presença de hidroxila no óleo;
- II) 1743cm^{-1} , referente ao grupo C=O;
- III) 2925cm^{-1} e 2845cm^{-1} , atribuídos, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo $-\text{CH}_2$ [2,4,9,11-14].

O espectro de FTIR do pré-polímero (Figura 8), o mesmo material utilizado por Trovati et al., 2010 na caracterização do poliuretano de óleo de mamona, apresentou perfil semelhante ao encontrado neste trabalho, com banda característica do grupo isocianato em 2241cm^{-1} , e bandas indicando grupos uretanos polimerizados em 1718cm^{-1} , 1608cm^{-1} , 1577cm^{-1} e 1520cm^{-1} , bandas típicas de estiramentos C=O e ligações N-H.

As principais bandas características de poliuretanos são as indicativas pela presença dos ésteres (C=O) do polioli, que estão em 1728cm^{-1} e 1124cm^{-1} e ainda em 814cm^{-1} e 1598cm^{-1} referentes aos isocianatos da estrutura do uretano [15,16]. A diminuição da intensidade da banda em 2250cm^{-1} e a formação da banda característica de grupos uretanos polimerizados evidenciam a formação do poliuretano, tais como bandas intensas na região de $3421\text{--}3447$ e 1721cm^{-1} , referentes às ligações uretano, demonstrando consistência nas interações NCO-OH [17,18].

Para todos os PUs-OBS (Figura 8) foi observado a banda em 1738cm^{-1} , característico do polioli referente ao grupo carbonila, sendo que ocorreu diminuição em sua intensidade relativa, à medida que a proporção de OBS aumenta, nas proporções de 15,00%, 24,00% e 29,00%, indicando a inserção do OBS no PU. As bandas observadas em 3320cm^{-1} são referentes aos grupos hidroxilas presentes no polioli e no OBS.

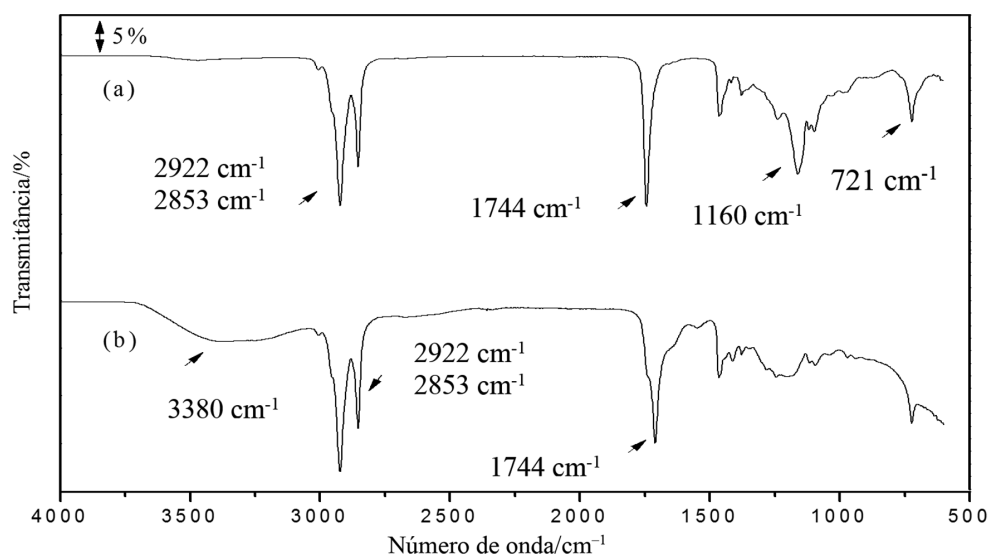


Figura 7. Espectros FTIR do (a) OBB e (b) OBS.

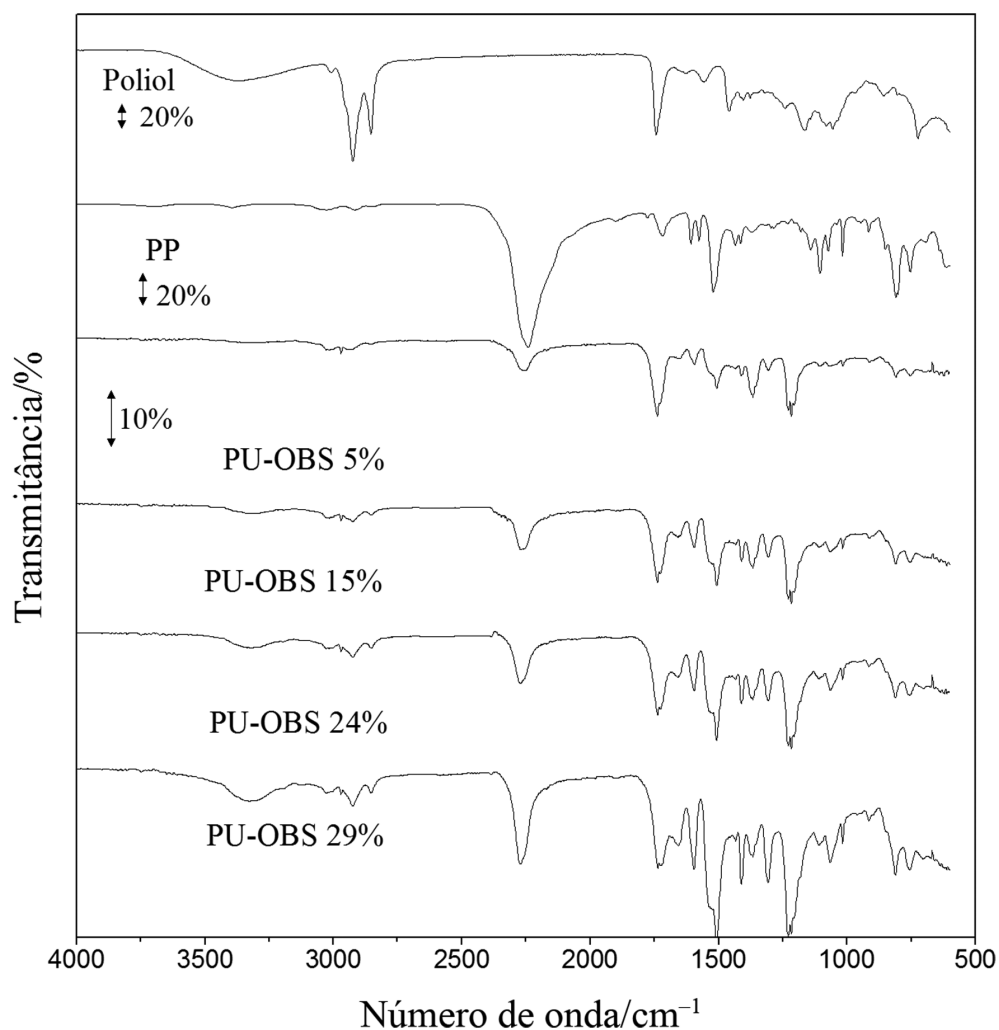


Figura 8. Espectros FTIR do: Poliol, PP, PU-OBS 5%, PU-OBS 15%, PU-OBS 24% e PU-OBS 29%.

Uma análise comparativa dos espectros das matérias primas, do PU e so PU-OBS sugerem ocorrência de polimerização com o OBS. Esta sugestão é devido ao deslocamento das bandas do espectro FTIR de 3354 cm^{-1} (OBS e polioli) para 3351 cm^{-1} (PU) e 3333 cm^{-1} (PUs-OBS-5%/15%/24%/29%), referentes aos estiramentos das hidroxilas. Os valores relativos de transmitância das PUs sugerem pouca alteração na quantidade de hidroxilas presentes na PU com as PUs-OBS, sendo que o valor observado no PU-OBS 29,00% é similar ao observado no PU.

3.4 Análise por FTIR dos gases liberados, acoplado ao TG-DSC

Os produtos gasosos detectados por FTIR na decomposição térmica dos poliuretanos, com ou sem OBS, foram CO_2 , H_2O , etanol e CO , em ambas as atmosferas, ver Figura 9, com exceção do PU-OB-5% que apresentou liberação somente de CO_2 , característica dos grupos isocianato, entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ até $370\text{ }^\circ\text{C}$. Nas análises dos gases do PU, PU-OBS 15%, PU-OBS 24%, e PU-OBS 29%, ocorreu a liberação de CO_2 na faixa de temperatura entre $30\text{ }^\circ\text{C}$ até $410\text{ }^\circ\text{C}$, H_2O com formação de uma banda em 3500 cm^{-1} , indicativo de

hidroxila, banda em 1500 cm^{-1} , típico de estiramento $\text{C}=\text{O}$ e ligações $\text{N}-\text{H}$ dos uretanos.

Na atmosfera de ar seco, todos os poliuretanos mostraram comportamento semelhante na liberação de produtos gasosos, com exceção do PU-OB-5% que não apresentou liberação de etanol na faixa de $230\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, os demais tratamentos apresentaram além do etanol, CO_2 na faixa de temperatura entre $300\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. A saída de H_2O pode ser observada em dois momentos, no início do processo de degradação entre $100\text{--}370\text{ }^\circ\text{C}$ e nos momentos finais de $550\text{--}590\text{ }^\circ\text{C}$. A saída de CO pode ser observado entre $390\text{--}630\text{ }^\circ\text{C}$.

3.5 Índice de intumescimento

A capacidade de adsorção de água nos PUs, com e sem OBS, foi avaliado pelo índice de intumescimento, ver Tabela 5. Somente o sistema PU-OBS 15,00% apresentou ponto máximo de absorção de água aos 20 minutos (42,80%), nos outros sistemas estudados houve aumento no percentual do índice de intumescimento com o aumento da massa do OBS, ao final das 24 horas de imersão. O aumento no índice de intumescimento pode ser explicado pelo aumento da hidrofilicidade do sistema, pois a difusão de água é

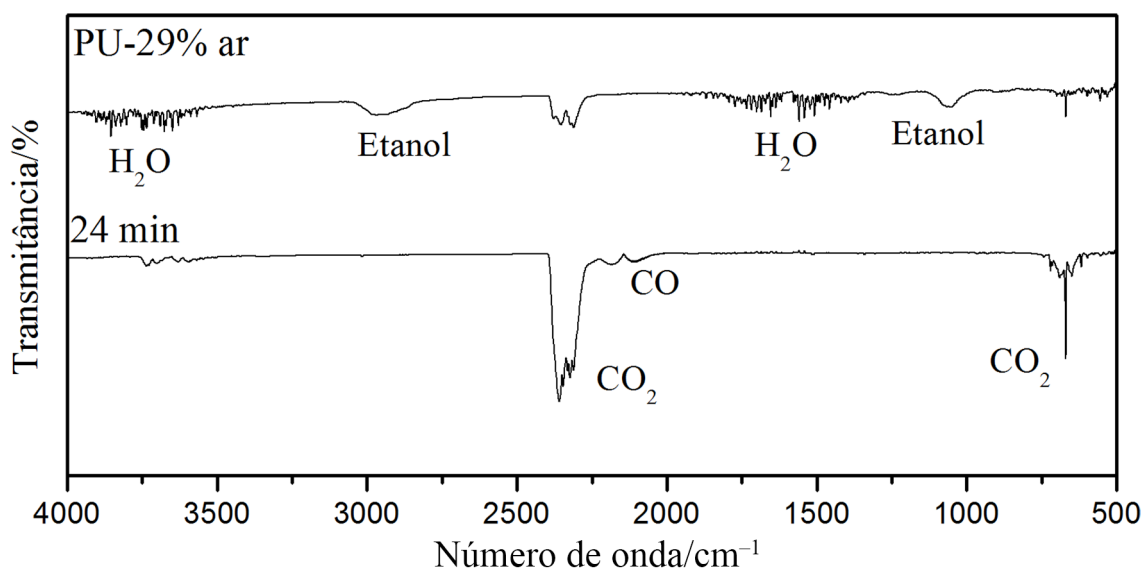


Figura 9. Espectros FTIR dos gases liberados do PU-OB 29%, representativo a todos os PU-OBS.

Tabela 5. Índice de Intumescimento dos poliuretanos com diferentes concentrações do óleo de baru.

Tempo (min)	Índice de Intumescimento %			
	PU-OB-5,00%	PU-OB-15,00%	PU-OB-24,00%	PU-OB-29,00%
1	11,2	9,5	41,0	39,9
3	15,8	15,7	45,3	23,5
5	23,7	14,6	38,6	39,7
7	27,9	20,4	30,4	41,3
10	31,9	18,9	34,3	28,7
15	32,9	11,8	44,8	22,7
20	25,7	42,8	47,9	24,3
30	25,1	32,2	46,5	21,2
60	25,1	32,9	45,9	21,7
1440	34,9	25,4	50,4	91,1

determinada pela microestrutura do material e a afinidade dos componentes poliméricos pela água.

Como o poliol favorece naturalmente a solubilidade em água devido a presença da hidroxila no carbono 12 da cadeia lipofílica, a adição do OBS no PU faz aumentar a absorção de água pelo poliuretano.

4. Conclusão

Através das curvas termoanalíticas, termogravimetria-calorimetria exploratória diferencial simultâneo (TG-DSC) podemos estudar as relações proporcionais das espumas formadas, estudar a estabilidade térmica e as etapas de decomposição térmica dos mesmos, assim como identificar a presença de impurezas nos materiais.

Apesar das curvas TG-DSC indicarem similaridades do OBB com o poliol, houve necessidade de saponificar o OBB para que o mesmo pudesse reagir na polimerização.

Os espectros de FTIR puderam confirmar a polimerização do PU, mesmo com a inserção de OBS, seugeringo inclusive grande similaridade nas propriedades dos mesmos.

O índice de intumescimento mostrou que o OBS aumenta a absorção de água pelo PU.

Tendo em vista a afinidade da PU-OBS por água, e sendo esta associação ocasionada pelas interações de hidrogênio água-OB, portanto, é provável que o sistema PU-OBS venha a interagir com metanol e etanol. Caso ocorra adsorção metanol e etanol, de forma seletiva, este sistema poderá ser utilizado na purificação do biodiesel.

5. Agradecimentos

A FAPEMAT e CNPq pelo suporte financeiro e Bolsa de mestrado concedido pela CAPES. A Engenheira de Alimentos Tatiane R. Silva por auxiliar na preparação do óleo de Baru bruto, utilizado neste trabalho.

6. Referências

- Lopes, R. V. V. (2009). *Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça (Linum usitatissimum L.) e maracujá (Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener): preparação e caracterização* (Tese de Doutorado). Universidade de Brasília, Brasília.
- Spontón, N., Casis, N., Mazo, P., Raud, B., Simonetta, A., Ríos, L., & Estenoz, D. (2013). Biodegradation study by *Pseudomonas* sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 85-94. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.019>.
- Corrêa, G. C., Naves, R. V., Rocha, M. R., Chaves, L. J., & Borges, J. D. (2008). Determinações físicas em frutos e sementes de baru (*Dipteryx alata* Vog.), cajuzinho (*Anacardium othonianum* Rizz.) e pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.), visando melhoramento genético. *Jornal Biosciencia*, 24(4), 42-47. Recuperado em 03 de Jun. de 2015, de <http://www.seer.ufu.br>.
- Takemoto, E., Okada, I. A., Garbelotti, M. L., Tavares, M., & Pimentel, S. A. (2001). Composição química da semente e do óleo de baru (*Dipteryx alata* Vog.) nativo do Município de Pirenópolis, Estado de Goiás. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 60(2), 113-117. Recuperado em 03 de Jun. de 2015, de <http://www.bioflorestal.com/baru.pdf>
- Sano, S. M., Ribeiro, J. F., & Brito, M. A. (2004). *Baru: biologia e uso*. Planaltina: Embrapa Cerrados.
- Vera, R., Soares, M., Naves, R. V., Souza, E. R. B., Fernandes, E. P., Caliar, M., & Leandro, W. M. (2009). Características químicas de amêndoas de barueiros (*dipteryx alata* vog.) de ocorrência natural no cerrado do estado de Goiás, Brasil. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 31(1), 118-112. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-29452009000100017>.
- Zhang, L., Jeon, H. K., Malsam, J., Herrington, R., & Macosko, C. W. (2007). Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. *Polymer*, 48(22), 6656-6667. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.016>.
- Ferrer, M. C. C., Babb, D., & Ryan, A. J. (2008). Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol. *Polymer*, 49(15), 3279-3287. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.05.017>.
- Kong, X., Liu, G., Qi, H., & Curtis, J. M. (2013). Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Progress in Organic Coatings*, 76(9), 1151-1160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.03.019>.
- Pinheiro, A. P. S., Andrade, J. M., Melo, M. A. F., & Araújo, D. M. (2006). *Influência da hidroxila da cadeia lipofílica na formação e estabilidade da espuma do tensoativo ricinoleato de sódio proveniente do óleo de mamona*. In *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Mamona* (pp. 1-6). Aracaju: Embrapa.
- Soares, M. S. (2012). *Síntese e caracterização de espumas de poliuretanos para imobilização de células integras e aplicação na síntese de biodiesel* (Dissertação de Mestrado). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Pereira, V. A. Jr, Arruda, I. N. Q., & Stefani, R. (2014). Active chitosan/PVA films with anthocyanins from Brassica oleraceae (Red Cabbage) as time-temperature Indicators for application in intelligent food packaging. *Food Hydrocolloids*, 2014, 1-9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.014>.
- Drummond, A. L. (2008). *Compósitos poliméricos obtidos a partir do óleo de Baru: síntese e caracterização* (Dissertação de Mestrado). Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
- Trovati, G., Sanches, E. A., Claro, S. No., Mascarenhas, Y. P., & Chierice, G. O. (2010). Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*, 115(1), 263-268. <http://dx.doi.org/10.1002/app.31096>.
- Cangemi, J. M., Claro, S. No., Chierice, G. O., & Santos, A. M. (2006). Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 16(2), 129-135. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000200013>.
- Pellizzi, E., Derieux, A. L., Lavédrine, B., & Cheradame, H. (2013). Degradation of polyurethane ester foam artifacts: chemical properties, mechanical properties and comparison between accelerated and natural degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.018>.
- Ismail, E. A., Motawie, A. M., & Sadek, E. M. (2011). Synthesis and characterization of polyurethane coatings based on soybean oil-polyester polyols. *Egyptian Journal of Petroleum*, 20(2), 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2011.06.009>.
- Paiva, G. M. S., Borges, F. D. M., Batista, N. C., Lima, S. G. D., & Matos, J. M. E. D. (2010). *Síntese de poliuretano obtida do óleo de mamona (ricinus communis) na ausência de solventes*. In *Anais do 62º Congresso Brasileiro para o Progresso da Ciência* (pp. 1). Natal: SBPC.

Enviado: Jun. 03, 2015

Revisado: Ago. 03, 2015

Aceito: Set. 17, 2015