

OBTENÇÃO DE ESPUMAS POLIURETANAS RÍGIDAS A PARTIR DO POLI(ÁCIDO LÁTICO) E ÓLEO DE MAMONA

Vinicius Cerveira*, Melissa Heinen¹, Janaina M. Perez¹, Cesar Liberato Petzhold¹

¹Instituto de Química - UFRGS – RS (vinicerveira@gmail.com)

Resumo– Espumas de poliuretano apresentam uma ampla variedade de aplicações no mercado, mas devido a sua difícil reciclagem e degradação representam uma contaminação para o ambiente, na tentativa de amenizar este problema polióis vegetais estão substituindo polióis sintéticos nas sínteses destas espumas. Neste contexto surge o poli(ácido láctico)[PLA], um atraente polímero devido as suas propriedades de biodegradabilidade e biocompatibilidade. Neste trabalho foram preparadas espumas rígidas potencialmente biodegradáveis a partir polióis de fonte renovável, como o PLA e de óleo de mamona, em diferentes proporções. Estas PU's foram caracterizadas quanto suas propriedades mecânicas e estruturais.

Palavras-chave: *Poliuretano, Poli(ácido láctico), Biodegradabilidade, Espuma Rígida, Óleo de Mamona*

Introdução

Os poliuretanos (PU) desempenham um importante papel como isolantes térmicos e sonoros, são materiais com uma ampla variedade de aplicações, no setor mobiliário, automotivo, indústria calçadista, construção civil, embalagens, na agricultura e medicina [1,2,3]. Espumas de PU são geralmente classificadas como flexíveis, semirrígidas e rígidas, sendo aproximadamente iguais em demanda de mercado. As espumas flexíveis são utilizadas em diferentes aplicações comerciais, como colchões, estofados, embalagens, produtos têxteis e fibras. Espumas rígidas são principalmente utilizadas como isolantes térmicos [3]. A PU é obtida por polimerização de poliadição de isocianatos polifuncionais e poliálcool, como poliéteres ou poliésteres-glicóis. A funcionalidade dos monômeros determina a estrutura linear ou reticulada da PU resultante. A produção é feita pela mistura direta dos polióis, catalisadores, surfactantes, agentes de expansão e isocianatos [1].

Espumas de poliuretanos são normalmente descartadas após seu uso e por serem de difícil degradação e reciclagem representam um problema de contaminação para o ambiente. Uma possível solução para amenizar este problema pode ser a introdução de materiais de fonte renovável na estrutura celular da espuma para auxiliar na sua biodegradação [1], como polióis sintetizados a partir de óleos vegetais, tais como soja, mamona, girassol, canola e linhaça [2]. A viabilidade dos processos de produção e a possibilidade de usar esses materiais renováveis como matéria prima faz do poli(ácido láctico) (PLA) um polímero interessante[4], devido a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e propriedades físicas [5]. O PLA é produzido por polimerização por abertura de anel do lactídeo ou polimerização por condensação do monômero ácido láctico. O PLA fornece boa estética, força e mais fácil processabilidade em equipamentos, no entanto ele necessita de modificações para a maior parte das aplicações práticas por causa da sua elevada fragilidade [4] e rigidez [6]. Uma maneira prática e fácil para tentar superar a fragilidade e rigidez do PLA é a combinação deste com polióis vegetais, como o óleo de mamona, na preparação das PU's.

O óleo de mamona é um substituto promissor para os polióis sintéticos, por ser de fonte renovável e pelo caráter hidrofílico que facilita a hidrólise de suas ligações ésteres fazendo ter uma biodegradação acelerada. É obtido a partir das sementes da planta *Ricinus communis* [7] e é composto por 87% de ácido ricinoleico, o qual contém 1 ligação dupla e um grupo hidroxila, os outros 13% são ácidos graxos como o ácido oleico, palmítico e linoleico [8] milhões de toneladas deste óleo são usadas por ano como lubrificante, plastificante, surfactante e tem sido amplamente utilizado como poliálcool para síntese de uretanos, fase inicial da produção de PU [7].

O objetivo deste trabalho foi sintetizar polióis de fonte renovável e biodegradável como poli(ácido láctico) a partir de reações de policondensação do L-ácido láctico e sua posterior aplicação em espumas rígidas de poliuretanas.

Parte Experimental

Síntese do Poli(ácido lático) (PLA):

A técnica adotada consiste na polimerização por condensação do monômero ácido lático. Para isto é utilizada uma solução aquosa de L-ácido lático 85 %, na presença de 0,2% do catalisador de Lewis. Primeiro é realizada a síntese do pré-polímero através da retirada de água produzida durante a policondensação com sistema de destilação simples. Depois é utilizada pressão reduzida para a retirada do residual de água através de vácuo.

Caracterização do PLA:

O índice de acidez (IA) foi obtido por análise titulométrica. A massa molar média foi calculada a partir do grau de polimerização da reação e este é obtido determinando o índice de acidez inicial e final da reação. O valor de hidroxilas (OH) foi obtido teoricamente a partir da massa molar média obtida pelo grau de polimerização.

Preparação das espumas rígidas de PU:

As PU's foram preparadas utilizando como polióis o poli(ácido lático), óleo de mamona (MM=1900g/mol, 180mgKOH/g e $f=2,7$) poliol comercial (Voranol) (MM=1400g/mol, 330mgKOH/g e $f=5,9$) [8], e isocianato polimérico (difetilmetano diisocianato)[MDI], Desmodur 44V 20L (NCO =31,3%) fornecido por Bayer S.A. As espumas foram preparadas pelo método *Hand Mix*. Os polióis foram previamente misturados à temperatura ambiente em uma vasilha com surfactante, água, catalisador e agente expensor. Em uma segunda etapa, foi misturado um excesso de MDI por 1 min sob a razão constante de (1,2:1) NCO/OH para garantir que todas as hidroxilas dos polióis reagissem. Em seguida, verteu-se a mistura total em uma caixa de aço inox (10,5 x 10,5 x 12,0cm). As espumas foram curadas por 30 minutos à 100°C em estufa. As quantidades dos reagentes utilizados nas formulações das espumas rígidas de PU descritas na tabela I tomaram por base 30 partes de poliol.

Tabela I. Formulações das espumas rígidas das PU's.

PU	Poliol (% em massa)			Silicone (g)	Água (g)	Catalisador (g)	Expensor (g)	MDI (g)
	OM	PLA	Voranol					
ESP1	-	-	(100)	1,2	0,42	0,6	4,5	36,2
ESP2	-	(100)	-	1,2	0,42	0,6	4,5	37,2
ESP3	(30)	(70)	-	1,2	0,42	0,6	4,5	32,5
ESP4	(50)	(50)	-	1,2	0,42	0,6	4,5	29,5
ESP5	(70)	(30)	-	1,2	0,42	0,6	4,5	26,1

Caracterização das PU's:

As espumas rígidas de poliuretano foram caracterizadas através dos seguintes métodos:

- A densidade aparente das espumas foi determinada pela razão massa/volume das amostras em triplicatas.
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para comparar os tamanhos e formas das células. Foram realizadas fraturas criogênicas com as amostras em nitrogênio líquido. Em seguida as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro e as micrografias obtidas com o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060
- A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada em um equipamento DMTA Q800 da TA instruments utilizando um dispositivo de compressão com taxa de 0,5N/min até 18N a temperatura de 25±2°C. As medidas utilizadas foram baseadas em um corpo de prova cilíndrico com 12±0,9mm de diâmetro e 4±1mm de espessura.

Resultados e Discussão

O PLA apresentou um índice de acidez final de 149,8 mg de KOH/g, correspondendo a uma conversão final de 69 % e uma massa molar teórica de 289 g/mol, segundo Equação de Carothers. Estudo preliminar mostrou que o uso de PLA de maior massa molar (até 2000 g/mol) não levou a formação de espumas com estabilidade dimensional.

As PU's preparadas com óleo de mamona e PLA em diferentes proporções apresentaram as densidades aparentes apresentadas na tabela II. A espuma ESP1 foi preparada com o poliol comercial VORANOL, normalmente empregado na preparação de espumas rígidas, para fins de comparação. Para a ESP2 não foi possível determinar a densidade aparente, pois esta espuma apresentou elevada fragilidade não sendo possível o preparo dos corpos de prova para esta análise. Estudo pre e no caso da ESP5, a espuma não teve um bom crescimento e apresentou uma retração acentuada comparada às demais espumas.

Tabela II. Caracterização das PU's.

PU	Poliol (% em peso)			Densidade (Kg/m ³)
	OM	PLA	Voranol	
ESP1	-	-	(100)	53,4
ESP2	-	(100)	-	-
ESP3	(30)	(70)	-	60,2
ESP4	(50)	(50)	-	46,6
ESP5	(70)	(30)	-	-

Como as espumas foram preparadas em caixa de aço fechada, as células das espumas ESP1, ESP2 e ESP3 apresentaram forma poligonal e elíptica devido às forças de compressão exercidas pela caixa, como mostrado na figura 1. Através da análise das micrografias das espumas, observa-se a presença de células fechadas e abertas, geralmente alinhadas no sentido do crescimento da espuma e, portanto, apresentam geometria anisotrópica. Comparando as espumas ESP1 (100% Voranol) e a ESP2 (100% PLA), observa-se maior tamanho de células e fratura frágil (quebra das paredes), o que está relacionada ao estado vítreo ($T_g = 60^\circ\text{C}$) do PLA a temperatura ambiente, assim como ao fato do mesmo ser bifuncional, não levando a formação de um polímero reticulado. Com a introdução do óleo de mamona (ESP3), observa-se que as células ficam mais elípticas e no caso das espumas ESP4 e ESP5 não há um formato específico.

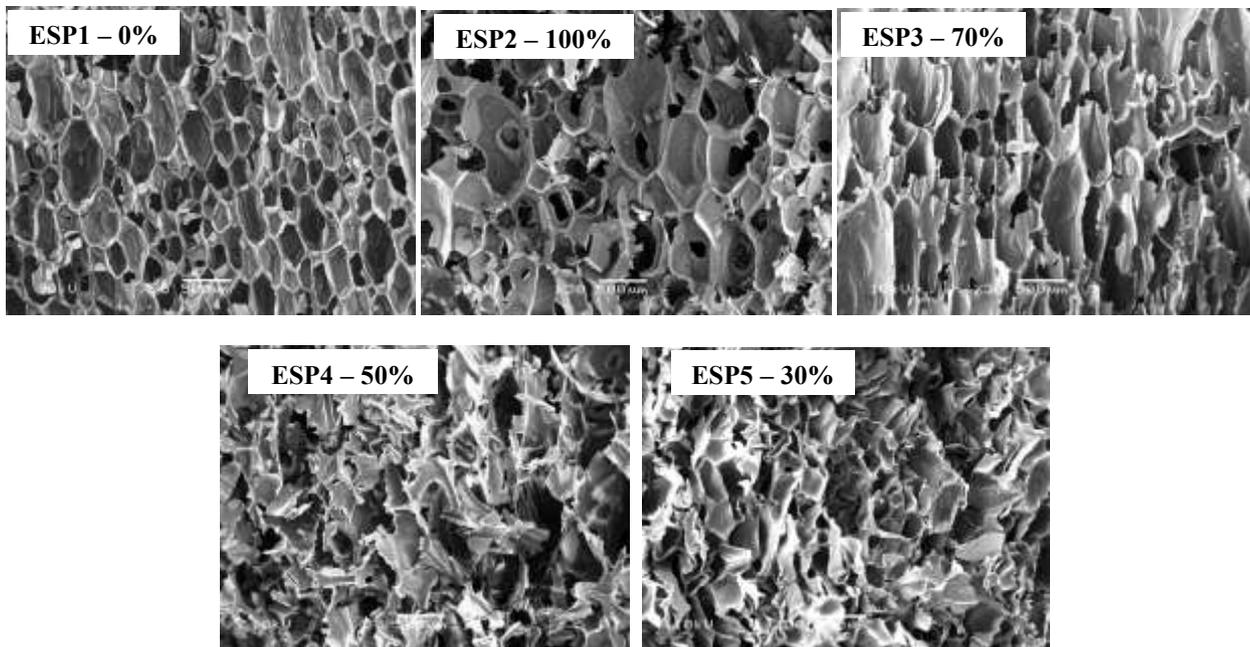


Fig. 1. Micrografias das espumas de PU, com diferentes percentuais de PLA, na direção perpendicular ao crescimento.

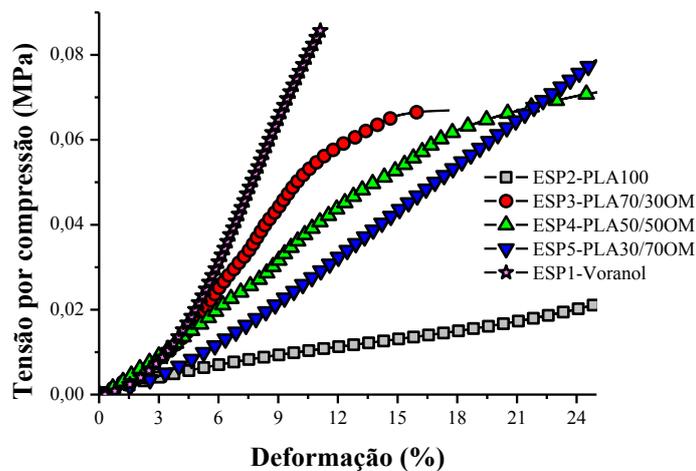


Fig. 2 Curvas de tensão-deformação das espumas sobre compressão no sentido perpendicular ao crescimento.

A análise de compressão foi realizada no sentido paralelo ao crescimento da espuma e o método utilizado foi de compressão linear a temperatura ambiente. A figura 2 apresenta as curvas de tensão x deformação para as respectivas amostras.

As espumas de PU's apresentaram uma resposta inicial elástica enquanto a tensão sobre o material aumentava, entretanto somente para ESP3 e ESP4 até atingiu-se a tensão de escoamento, obtendo-se um platô de deformação plástica. As espumas ESP1 e ESP5 não colapsaram durante o tempo de análise, porém a resistência à deformação é maior para a espuma sintetizada com 100% de Voranol (ESP1). A ESP2 colapsou logo após aplicação da tensão, isto é, apresentou comportamento frágil indicando baixa resistência à compressão.

Conclusão

A bifuncionalidade e a rigidez da cadeia do PLA tornam a PU extremamente frágil. Para diminuir esta fragilidade utilizou-se o óleo de mamona, em diferentes proporções nas formulações das espumas. No entanto, tanto no MEV quanto no DMA foi possível observar uma tendência. Com o aumento do teor de OM observou-se uma retração na espuma, diminuição da densidade e da resistência à deformação por compressão.

Pela análise de DMA foi possível constatar que a espuma que apresentou o melhor resultado quando comparada a espuma preparada com o polioliol comercial (ESP1) foi a ESP5, entretanto a formulações ainda deve ser avaliada para minimizar o efeito de retração da espuma. A ESP2 apresentou elevada fragilidade dificultando sua caracterização. Portanto conclui-se que o PLA pode ser utilizado em espumas rígidas se outro polioliol mais flexível for adicionado.

Agradecimentos

FAPERGS, UFRGS, CNPq

Referências

1. J. David; L. Vojtová; K. Bednarík; J. Kucerik; J. Vávrová; J. Jacar *Environ Chem Lett* 2010, 8, 381.
2. A. Campanella; L.M. Bonnaille; R.P. Wool *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112, 2567.
3. J. Wu; Y. Wang; Y. Wna; H. Lei; F. Yu; Y. Liu; P. Chen; L. Yang; R. Ruan *Int J Agric & Biol Eng*, 2009, 2, 41.
4. T. Yua; J. Ren; S. Gua; M. Yanga *Polym. Adv. Technol.*, 2010, 21, 183.
5. Z. Xing; J.B. Zeng; X.L. Xang; Y.R. Zhang; L.L. Li; Y.Z. Wang *Polym. Adv. Technol.*, 2010, 21, 183.
6. G. F. Brito; P. Agrawal; E. M. Araújo; T. J. A. De Melo. *Polímeros* 2012, 22, 164.
7. H. Hatakeyama; H. Matsumura; T. Hatakeyama *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, 111, 1545.
8. V. B. Veronese, Tese de Doutorado, Universidade Federal d Rio Grande do Sul, 2009.