



# CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO DE POLIURETANO DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA (PUR) COM SÍLICA OBTIDA DA PLANTA “CAVALINHA”.

William F. Alves<sup>1,4</sup>, Edson N. Ito<sup>1,4</sup>, José A. Malmonge<sup>2</sup>, W.L.E. Magalhães<sup>3</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos – [ferreira@cnpdia.embrapa.br](mailto:ferreira@cnpdia.embrapa.br), [ito@cnpdia.embrapa.br](mailto:ito@cnpdia.embrapa.br); <sup>2</sup>Universidade Estadual Paulista - [mal@dfq.feis.unesp.br](mailto:mal@dfq.feis.unesp.br); <sup>3</sup>Embrapa Florestas - [vmagalha@cnpf.embrapa.br](mailto:vmagalha@cnpf.embrapa.br); <sup>4\*</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio – LNNA, Embrapa Instrumentação Agropecuária, Caixa Postal 741, 13560-970, São Carlos/SP - [mattoso@cnpdia.embrapa.br](mailto:mattoso@cnpdia.embrapa.br).

*Characterization of composites of polyurethane based on castor oil and silica obtained from "cavalinha" plants.*

The use of natural sources to produce composites has generated much interest due to the possibility of producing environmentally friendly composites and the use of locally available renewable resources. In this work, composites from Polyurethane based on castor oil (PUR) and silica particles obtained from burned *Equisetum arvense L* were produced by casting. The composites with different proportions of silica (1, 5 and 10% w/w) were prepared and characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and tensile tests. The addition of silica improves the thermal stability and tensile strength properties of the PUR/Si composites.

## Introdução

Compósitos constituídos por materiais poliméricos derivados de fontes renováveis e de compostos inorgânicos derivadas de fontes vegetais constituem na atualidade, uma das maiores áreas de interesse na pesquisa de materiais compósitos. Este interesse surgiu com mais intensidade no início da década de 90 devido à exigência das autoridades legislativas quanto ao uso e destino final de fibras sintéticas e resinas derivadas do petróleo e a maior conscientização dos consumidores, da necessidade de preservação do ambiente e de fontes naturais [1].

Nesse sentido, os materiais derivados de fontes renováveis, como os poliuretanos derivados do óleo de mamona, mostram-se promissor no desenvolvimento de compósitos para aplicação como material de engenharia, devido à sua densidade e capacidade de isolamento térmico serem compatíveis com as encontradas nos poliuretanos derivados do petróleo [2, 3].

Uma outra característica destes materiais é o aspecto de sua matéria prima ser proveniente de recursos naturais renováveis, como os óleos vegetais. Estes óleos derivam de um número de vegetais, tais como soja, milho, girassol e mamona. O poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR) possui as vantagens como: manipulação em temperatura ambiente, grande resistência à ação da água e de raios ultravioleta, grande resistência mecânica [4].

A planta “cavalinha”, cujo nome científico é *Equisetum arvense L* da família Equisetophyta, é um vegetal natural de determinadas regiões do Brasil e de fácil cultivo [5]. O extrato do caule da

“cavalinha” é utilizado como diurético em fitoterapia, e o resíduo desse caule queimado possui em torno de 9% de sílica (% em peso seco) [6].

Neste trabalho tem como objetivo principal o estudo e a caracterização de compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR) com sílica de origem vegetal, que são fundamentais para a sua introdução como material de engenharia, com grande potencial de aplicação. Para este estudo, o processo de preparação do compósito foi realizado por *casting* e a caracterização por meio das técnicas de: termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) e ensaios de resistência à tração.

## **Experimental**

### *Materiais*

O poliuretano usado neste trabalho é de origem vegetal e foi fornecida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos – USP, na forma de pré-polímero (F – 329) e polioliol (P21 – L). As partículas de sílica foram obtidas da queima de compostos orgânicos da *Equisetum arvense L*, em condições controladas, utilizando condições semelhantes a utilizado na obtenção da sílica da queima da casca de arroz descrito por Sousa et al. [7, 8].

### *Filme de poliuretano puro (PUR)*

O pré-polímero e o polioliol foram previamente pesados obedecendo à proporção em massa de 10/7 (10g de pré-polímero para 7g de polioliol). Em seguida submeteu-se primeiramente o pré-polímero a vácuo dinâmico por aproximadamente 20 minutos e depois, a mistura pré-polímero e polioliol por mais 5 minutos, para eliminação de bolhas.

### *Preparação do compósito (PUR/Sílica)*

O polioliol previamente pesado foi misturado com a sílica até a homogeneização. E em seguida, a solução, de sílica e polioliol, foi misturada ao pré-polímero e submetido a um vácuo dinâmico por aproximadamente 20 minutos, sempre obedecendo a proporção em massa 10/7 de pré-polímero/polioliol. Essas soluções foram derramadas na superfície de lâminas de vidro e após 15 dias de cura o material foi retirado da lamina.

### *Análise termogravimétrica (TG)*

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento da *TA Instruments* modelo TGA Q500, no intervalo de temperatura de 25°C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, usando ar, vazão de 60 mL min<sup>-1</sup> e cadinho de platina como porta-amostra.

### *Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

As medidas de DSC foram realizadas utilizando um equipamento da *TA Instruments* modelo DSC Q100, utilizando-se cadinhos de alumínio, colocadas em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) a um intervalo de temperatura de -50°C a 150°C em uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### *Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)*

As análises de DMTA foram realizadas no DMA da *TA Instruments* modelo DMA Q800, na faixa de temperatura de -50°C a 120°C com a taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, a uma frequência de 1 Hz e espessuras dos filmes de aproximadamente 1,5 mm.

### *Resistência à tração uniaxial*

As análises de resistência a tração uniaxial foi realizada em filmes com dimensões de 0,20 x 5 x 50mm, utilizando uma máquina universal de teste da empresa EMIC modelo DL3000 com célula de carga de 50kgf utilizando velocidade do travessão de 5mm min<sup>-1</sup>.

## **Resultados e Discussão**

### *Termogravimetria (TG)*

A Figura 1 apresenta os resultados das análises de TG para o poliuretano puro (PUR) e dos compósitos PUR/Silica com 1, 5 e 10% em massa de sílica. Nenhuma perda de massa significativa foi observada na faixa da temperatura ambiente até 240°C. Analisando a quantidade de perda de massa na faixa de temperatura de 240 a 800°C, para as composições estudadas, observou-se que: os compósitos PUR/Silica apresentaram maior estabilidade térmica em relação ao poliuretano puro. O aumento da estabilidade térmica esta relacionada com aumento de conteúdo de sílica no poliuretano, no qual se pode observar que o compósito com 1% de sílica obteve uma melhor estabilidade do que com concentrações maiores de sílica. Isto sugere que existe uma composição otimizada no qual poderá se obter um melhor sinergismo de propriedade, desta forma, o aumento da concentração de partículas de sílica levará a redução da propriedade.

Observou no final do processo de degradação do polímero a 800°C que as quantidades de resíduos estão de acordo com a relação de concentração em massa de sílica adicionada ao PUR.

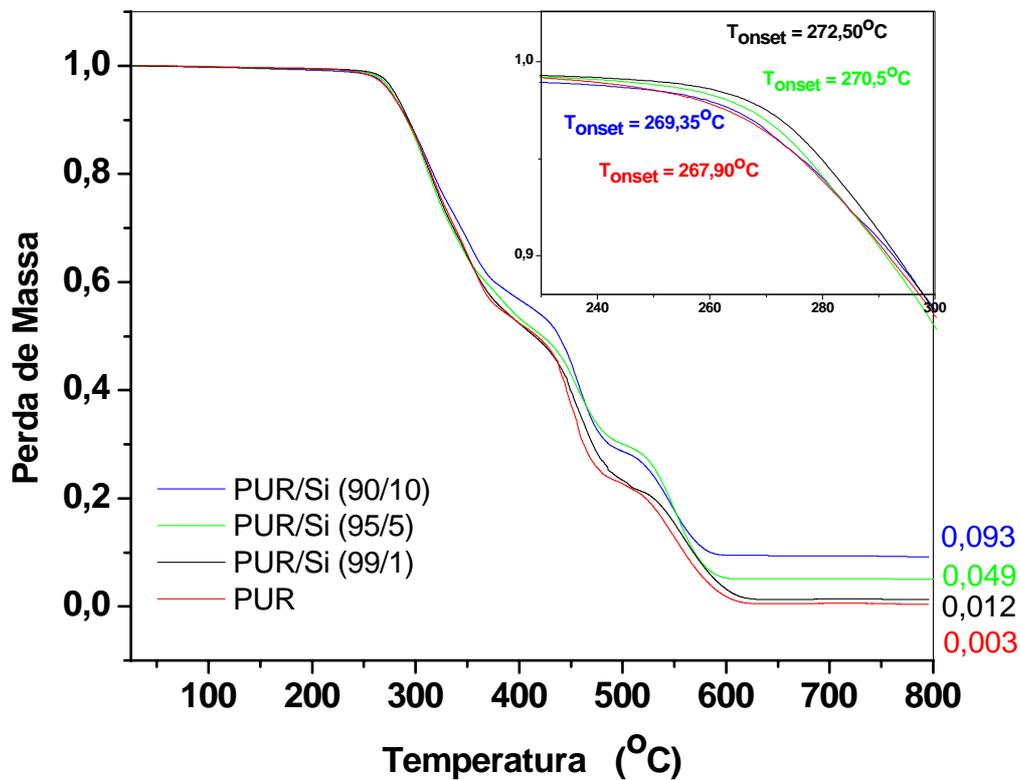


Figura 1 - Curvas de TG do PUR e dos compostos com taxa de aquecimento de 10°C/mim em ar sintético.

#### Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na Figura 2 são mostrados os resultados das análises de DSC para o PUR e para os compostos com 1, 5 e 10% de sílica, na faixa de temperatura de -50 a 150°C. Verificou-se que todas as curvas apresentam uma faixa de transição entre a temperatura de 30°C a 55°C, que atribuímos à temperatura da transição vítrea ( $T_g$ ) do poliuretano.

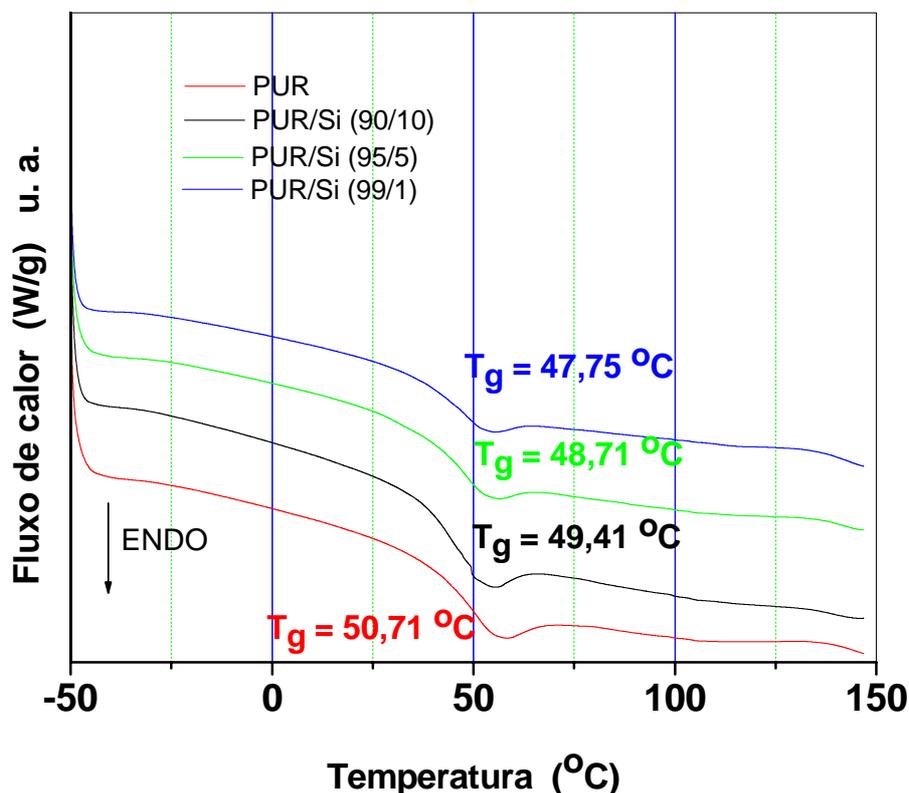


Figura 2 – Curva de DSC do PUR e dos compósitos, obtidas com taxa de aquecimento de 10°C/min e nitrogênio como gás de arraste.

Observou-se que as curvas referentes para os compósitos com 1, 5 e 10% de sílica apresentam valores de  $T_g$  ligeiramente menores (47 a 49°C) do que ao poliuretano puro (~ 51°C). Isto se deve a presença da sílica que influencia na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos compósitos de PUR/sílica.

#### Análise termo-dinâmico-mecânico (DMTA)

Na Figura 3 é apresentado as curvas de  $\tan \delta$  e do módulo de armazenamento ( $\log E'$ ) em função da temperatura. Pode-se observar uma redução da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para os compósitos com sílica. Com apenas 1% em massa de sílica no poliuretano, o  $T_g$  é deslocado em torno de 10°C. Essa redução da temperatura de transição vítrea para os compósitos PUR/sílica também foi verificada por Trakulsujaritchok e Hourston [9] em compósitos de PUR/PEMA/sílica com 2,5% em massa de sílica. Entretanto, deve-se salientar que a sílica produzida neste trabalho ainda está em fase de desenvolvimento da técnica como pode ser observado no trabalho de Ito et al. [6], e, portanto não tendo as mesmas características da sílica comercial em escala nanométrica.

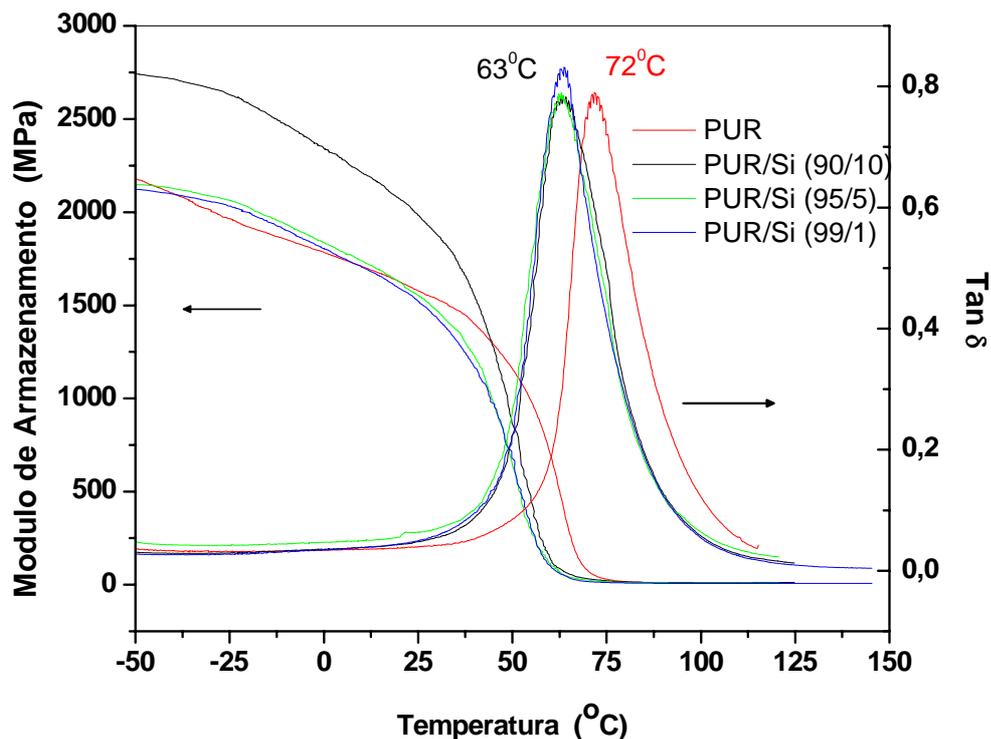


Figura 3 - Curva de DMTA de  $\tan \delta$  vs. temperatura e curva de  $\log E'$  vs. temperatura, para filmes de PUR e Compósitos de PUR/Sílica a taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  e frequência de 1 Hz.

### Resistência à tração uniaxial

Na Tabela 1 pode-se observar os valores de resistência máxima é aumentado com 1 e 5% de adição de sílica, mas ocorre uma diminuição dessa propriedade com concentrações maiores (10%). Neste trabalho não foi utilizada nenhum agente de compatibilização entre as partículas de sílica e a matriz de PUR, desta forma, existe uma composição no qual a área interfacial frágil possui uma maior influência reduzindo a resistência do compósito.

Observou-se também, que com o aumento da adição de sílica reduz proporcionalmente a elongação na ruptura (Figura 4), devido ao aumento da área interfacial e da pouca adesão entre a matriz de PUR e as partículas de sílica.

Em relação ao módulo de elasticidade dos compósitos em função da adição de sílica foi observado um ligeiro aumento de rigidez para os compósitos com 1% de sílica, mas não tão significativos quando se considera os valores de desvios-padrão dos ensaios realizados.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas do PUR e dos compósitos com sílica.

	$\sigma_{\text{máxima}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{ruptura}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{ruptura}}$ (%)	E (GPa)
<b>PUR</b>	$26,02 \pm 1,25$	$23,95 \pm 7,63$	$75,25 \pm 15,73$	$0,84 \pm 0,10$
<b>PUR/Si (99/1)</b>	$28,91 \pm 1,70$	$19,81 \pm 3,41$	$16,28 \pm 5,74$	$0,93 \pm 0,04$
<b>PUR/Si (95/5)</b>	$28,77 \pm 1,41$	$22,10 \pm 2,64$	$9,75 \pm 5,50$	$0,86 \pm 0,09$
<b>PUR/Si (90/10)</b>	$21,01 \pm 4,91$	$19,30 \pm 4,98$	$4,40 \pm 1,34$	$0,88 \pm 0,10$

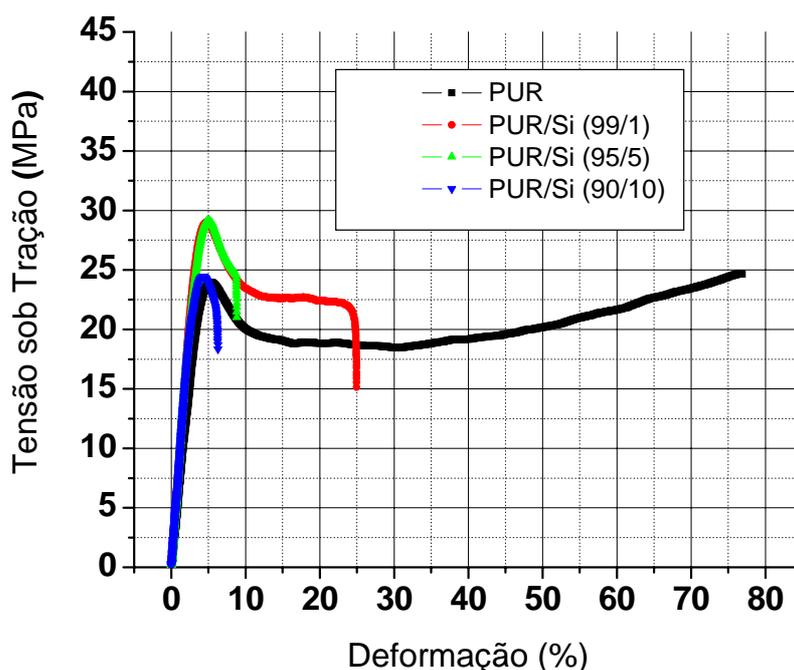


Figura 4 – Curvas de tensão versus deformação do compósito de PUR/sílica com a variação da composição.

## Conclusões

A adição de pequenas quantidades em massa de sílica conduziu a um sinergismo de propriedades do compósito de poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR) com partículas de sílica por uma melhora na estabilidade térmica, uma redução na temperatura de transição vítrea e um aumento da resistência máxima em tração uniaxial.

A utilização de compósitos produzidos com polímeros e partículas de fontes renováveis é de grande interesse e potencialidade, para novas aplicações, desenvolvimento de novos materiais e novos produtos.

## Agradecimentos

Ao Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos – USP pela doação dos polímeros e as agências de fomento CAPES, FAPESP, CNPq e FINEP.

## Referências

1. R. V. da Silva, Tese de Doutorado, Universidade de Federal de São Carlos, 2003.
2. A. M. G. Plepis, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1991.

- 
3. S. C. Neto, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1997.
  4. F. M. Dias, F. A. R. Lahr, *in Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto Alegre - RS, 2004.
  5. E.M.Z. Michielin; L. Danielski, S.R.S. Ferreira, H. Hense *in Anais do XVIII Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 2002, 1, 3577.
  6. E. N. Ito, et al. *in Anais do 23rd Polymer Processing Society*, Salvador - BA, 2007.
  7. M.F. de Souza, W.L.E. Magalhães, M.C. Persegil *Materials Research*, 2002, 5, 467.
  8. M.F. de Souza et al., Brazilian Patent PI 9903208, 1999
  9. T. Trakulsujarichok, D.J. Hourston, *European Polymer Journal*, 2006, 42, 2968.