

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E APLICAÇÃO DE NANOCELULOSE OXIPROPILADA

Rafael dos Santos Duarte¹ (IC), Mercês Coelho da Silva (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Laboratório Interdisciplinar de Materiais Compósitos e Polímeros (LIMCOP)/Instituto de Engenharia Integrada (IEI), Itabira, Minas Gerais, Brasil, 37500-903.

Palavras-chave: Biopoliol, Poliuretano, Nanocelulose oxipropilada.

Introdução

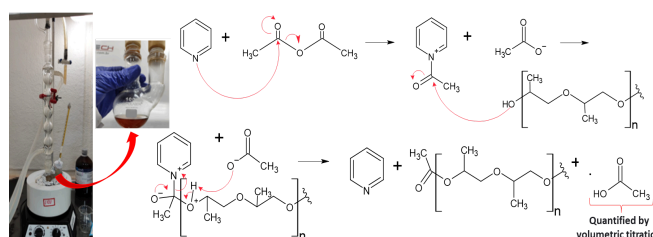
As reações de oxipropilação são empregadas na produção polióis. Nesse processo, cadeias de poli (óxido de propileno) (POP) são polimerizadas a partir de grupos OH de moléculas polifuncionais (WU et al., 2022; GRANCHAROV et al., 2023). Nos últimos anos, a reação de oxipropilação também tem sido empregada para a modificação superficial da celulose e como estratégia para reduzir o custo de produção da nanocelulose por processos mecânicos (SIRÓ, I. and PLACKETT, 2010; LIMA et al., 2023). No presente estudo, amostras de nanocelulose oxipropilada elaboradas e caracterizadas em um estudo prévio (LIMA et al., 2023), usando diferentes razões de óxido de propileno/grupos OH da celulose visando o controle da extensão de cadeia de POP controlada para preservar a morfologia fibrilar do biopolímero, foram adicionadas a um polioli vegetal comercial, dando origem a um polioli híbrido (PH). Os PH obtidos foram aplicados na formulação de espumas de poliuretano rígida (EPUR). Esse estudo teve como motivação a demanda do mercado de poliuretanos por resinas mais sustentáveis, visto que as espumas de poliuretano (EPU) representam 60% do mercado global de poliuretanos, com projeção de crescimento anual estimada em 5,3 % de 2022 a 2029, podendo atingir o valor de US\$ 87.54 bilhões até 2029 contra US\$ 55 bilhões em 2020 (EXACTITUDE CONSULTANCY, 2022). Além disso, a nanocelulose oxipropilada tem grande potencial para atuar como um polioli multifuncional, pois, além de compor a resina polioli, a preservação de sua estrutura fibrilar pode contribuir para melhorar a resistência à compressão dos materiais. Os polióis híbridos foram caracterizados quanto ao índice de hidroxila (IOH) e teor de umidade, visto que a síntese do poliuretano resulta da reação entre grupos hidroxilas do polioli (-OH) e grupos isocianatos (-NCO) e que a água atua como agente de expansão químico competindo por grupos (-NCO) (HUSSEIN, Q. N and AL-MOAMER, H. H, 2022; GRANCHAROV et al., 2023). A síntese do poliuretano, polímero identificado pela formação do grupo funcional uretano “-NH(CO)O-” foi confirmada por espectroscopia na

região do infravermelho. Enquanto as EPU foram caracterizadas quanto à densidade e resistência à compressão.

Metodologia

Três amostras de nanocelulose oxipropiladas, elaboradas com diferentes razões de óxido de propileno/grupos OH da celulose, foram inicialmente dispersas em polioli vegetal na proporção de 10 % m/m. O polioli vegetal e as três amostras de polioli híbrido foram dominados nesse trabalho como PV, PHa, PHb e PHc. Para o polioli vegetal empregou-se no cálculo estequiométrico da reação de polimerização o índice de OH informado pelo fabricante. Para a determinação do I_{OH} das amostras de polióis híbridos, as amostras foram inicialmente submetidas à reação de acetilação. Para isso, 0,10g de PH foi adicionado em 25,0 mL da solução acetilante composta de 14% v/v de anidrido acético em piridina. A reação foi catalisada com 0,06 g de imidazol e mantida sob refluxo por 1 hora a 110 °C. O mecanismo da reação de acetilação é ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Esquema do mecanismo da reação de acetilação das amostras de polioli híbrido



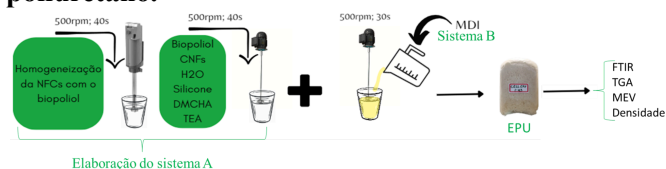
Ao final da reação, o ácido carboxílico formado foi quantificado por titulação volumétrica usando KOH 2 mol/L. O valor I_{OH} foi determinado pela Equação 1, onde V_2 e V_1 são os volumes de KOH consumidos na titulação do produto da reação de acetilação sem a adição de amostras do polioli híbrido e com a sua adição, “c” é a concentração da base usada, 56100 a massa de KOH em miligramas e “m” a massa da amostra de polioli híbrido em gramas.

$$I_{OH} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C \cdot 56100}{m} \quad \text{Equação 1}$$

Para a determinação do teor de umidade do polioli vegetal e híbrido empregou-se o um titulador Karl Fischer HANNA HI933, pois a técnica é específica para quantificar água de hidratação e de ligação em polióis com descrito na norma ASTM D4672-18.

As espumas de poliuretano foram elaboradas pelo método de mistura de dois sistemas conforme ilustração apresentada na Figura 2.

Figura 2: ilustração do preparo das espumas de poliuretano.



O sistema A contém o polioli vegetal (biopoliol) puro ou híbrido, nesse caso elaborado inicialmente por dispersão de amostras das nanocelulose oxipropiladas (CNFs) no polioli vegetal, água como agente de expansão, N, N-Dimetilciclohexilamina (DMCHA) e Trietilamina (TEA) como catalizadores, e surfactante a base de silicone. O sistema B é o Difenil Metano Diisocianato (MDI) polimérico. Foram elaboradas 04 amostras de espumas de poliuretano, mantendo a razão entre grupos isocianatos e grupos hidroxilas (NCO/OH) constantes e igual a 1,1 em todas as formulações. As amostras obtidas foram denominadas como EPUPV (espuma contendo apenas o polioli vegetal comercial), EPUPHa, EPUPHb e EPUPHc, seguindo a nomenclatura dos respectivos polióis híbridos usados nas formulações. Para confirmar a síntese das EPU e avaliar as formulações empregou-se a análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) utilizando o espectrômetro Spectrometer Frontier 8000 PerkinElmer - módulo ATR (Attenuated Total Reflectance). Os espectros foram obtidos entre 4000 e 500 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (REINERTE, S., 2020). Corpos de prova em formato cilíndrico com altura de 2,54 cm (1 Pol.) e diâmetros de 44 mm foram usados para o ensaio de compressão das EPU seguindo a norma ASTM D1621-73 usando o equipamento Instron WDW-100E. Antes desse ensaio, obteve-se as densidades aparentes das amostras a partir da razão entre as suas massas e volumes de acordo com a norma ASTM 1622-88.

Resultados e discussão

O teor de água e o número de hidroxilas livres identificados nas amostras de polioli vegetal e híbrido estão reportados na Tabela 1. Como citado, a água compete com os grupos OH do polioli e reage com os grupos funcionais do MDI para formar CO_2 , o gás expensor que atuará na redução da densidade do poliuretano. O polioli vegetal apresentou teor de umidade de 0,23%, próximo ao indicado pelo fabricante (0,3%). O teor de umidade das amostras de polioli híbrido foi consideravelmente superior, variando entre 1,6-2,6%, sugerindo melhorias no processo de secagem das amostras de nanocelulose antes da sua adição ao PV. O índice de hidroxila das amostras de PH não apresenta um resultado coerente com a extensão da cadeia de POP no material e são muito elevados em relação ao valor de I_{OH} da amostra de polioli vegetal. Entretanto, a reação de acetilação pode sofrer interferência da umidade das amostras, produzindo maiores teor de ácido carboxílico e, conseqüentemente de I_{OH} .

Tabela 1 - Percentual de Umidade e Índice de OH do polioli vegetal e polióis híbridos.

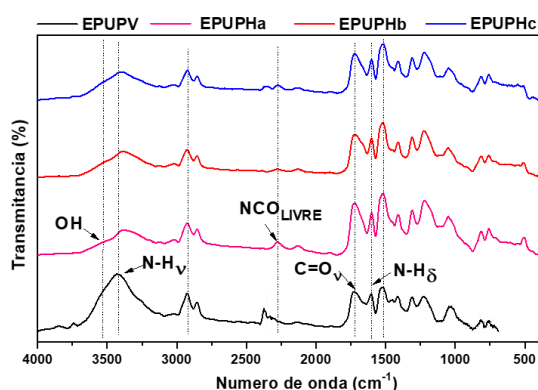
Poliol	I_{OH} (mg KOH/g)	Umidade (%)
PV	297*	0,23
PHa	4824,6	2,6
PHb	224,40	2,0
PHc	1458,6	1,6

* I_{OH} citado na ficha técnica do produto.

Os espectros FTIR da espuma elaborada com o polioli vegetal e das espumas elaboradas com polioli híbrido são apresentados na Figura 3. Todos os espectros apresentaram a banda de estiramento de N-H (3436 cm^{-1}), e de deformação de N-H (1615 cm^{-1}) e C=O (1725 cm^{-1}), atribuídas ao grupo uretano (-NHCO-), confirmando a síntese do polímero (Lingling Jiao, 2013; O. S. H. Santos, 2017). As espumas elaboradas com o polioli híbrido também apresentaram a banda de estiramento de grupos hidroxilas, na forma de ombro em 3531 cm^{-1} , indicando a presença de nanocelulose nesses materiais. Quanto a estequiometria de reação, uma informação relevante e obtida em espectros FTIR é a presença da banda de absorção atribuída a grupos NCO livres. Essa banda de absorção é facilmente observada nos espectros FTIR das espumas EPUPHa e EPUPHc em 2274 cm^{-1} , cuja intensidade é menor no espectro da amostra EPUPHb. Esse resultado sugere que a formulação dessa espuma tem relação estequiométrica entre grupos NCO e OH mais proporcional em relação às demais espumas elaboradas com o polioli híbrido e

confirma a necessidade de rever a metodologia usada na determinação do índice de hidroxila das amostras.

Figura 3: Espectro FTIR de amostras de espumas elaboradas com polioli vegetal EPUPV e polióis híbridos EPUPHa, EPUPHb e EPUPHc.



Os valores de densidade e tensão à 10% de compressão das espumas estão reportados na Tabela 2. A espuma EPUPHb apresentou menor valor de tensão a 10% de compressão em relação às demais. Sabe-se que uma das propriedades com influência na resistência mecânica dos materiais é sua densidade (CALLISTER, 2018). Desta forma, o valor de 97 kPa pode ser justificado pelo baixo valor de densidade dessa amostra. Uma vez que não foi possível fazer novas amostras de espuma com densidades próximas, optou-se por normalizar os valores de tensão à 10% de compressão das espumas com os seus respectivos valores de densidade. Por meio dessa normalização, a amostra EPUPHb apresenta maior resistência mecânica. Isso pode ser atribuído às propriedades estruturais do material, visto que a menor intensidade da banda de grupos de isocianato livres observadas no espectro FTIR da amostra sugerem maior formação de grupos uretanos nesse material, conferindo ao mesmo maior rigidez.

Tabela 2 - Valores de densidade e tensão a 10% de compressão das espumas de poliuretano elaboradas com polioli híbrido.

EPU	Densidade (Kg. m ⁻³)	Tensão a 10% de compressão (KPa)	Tensão a 10% de compressão KPa / Densidade (KPa/ Kg. m ⁻³)
EPUPHa	40,0	130	3,3
EPUPHb	27,3	97,0	3,6
EPUPHc	50,4	159	3,2

Conclusões

Os polióis híbridos apresentaram maior teor de umidade,

provavelmente em função da adição de nanocelulose oxipropiladas e índice de hidroxilas variados e elevados em relação ao polioli vegetal, indicando erro experimental ou interferência do teor de umidade na titulação volumétrica dos polióis híbridos. Ainda assim, todas as amostras de polióis híbridos possibilitaram a síntese do poliuretano. Dentre as espumas obtidas nesse trabalho, a espuma EPUPHc apresentou valor de densidade aparente característico de plásticos celulares rígidos de baixa densidade (menor que 30 kg/m³) usados como material isolante. No geral, os resultados indicam que as nanocelulose oxipropilada possui um grande potencial para serem aplicadas no mercado de espuma de poliuretano, mas as formulações testadas com os polióis híbridos precisam ser refeitas, almejando um melhor equilíbrio estequiométrico entre os grupos isocianatos e hidroxilas. Como principal correção destaca-se uma revisão do método de secagem das amostras de nanocelulose oxipropiladas para redução dos seus teores de umidade e uma avaliação da metodologia de determinação do índice de hidroxila.

Agradecimentos

CNPQ (Bolsa PIBIC), FAPEMIG (APQ 00038-22), UNIFEI, LIMCOP, UFSCAR-Sorocaba.

Referências

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 10. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

EXACTITUDE CONSULTANCY. **Polyurethane market by material Type**. Disponível em: <https://exactitudeconsultancy.com/pt/relat%C3%B3rios/10119/mercado-de-poliuretano/#description>. Acesso em: 2 out. 2024.

GRANCHAROV, et al. **Biorenewable Oxypolypropylated pentane-1,2,5-triol as a Source for Incorporation in Rigid Polyurethane Foams**. *Polymers*, v. 15, p. 4148, 2023.

HUSSEIN, Q. N.; AL-MOAMER, H. H. **Sustainable Rigid Polyurethane Foam From Partial Substitution With Bio-based Polyol**. *Egyptian Journal of Chemistry*, v. 65, p. 473-479, 2022.

LINGLING J; HUAHUA, X; QINGSONG W., Jinhua Sun. **Thermal Degradation Characteristics of Rigid Polyurethane Foam and The Volatile Products Analysis With TG-FTIR-MS**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 12, p. 2687-2696, 2013.

LIMA, M. H. A.; PEREIRA DA SILVA, M. A.; MARIANO,

M.; SILVA, M. C.; DE MENEZES, A. J. **Functionalized Cellulose Nanofibrils Obtained From Cellulose Oxypropylated**. Chemistry Africa, v. 6, p. 2309–2319, 2023.

REINERTE, S.; AVOTINA, L.; ZARINS, A.; CABULIS, U.; VIKSNA, A. **TG/DTA-FTIR As a Method for Analysis of Tall Oil Based Rigid Polyurethane Foam Decomposition Gaseous Products in a Low Oxygen Environment**. Polymer Degradation and Stability, v. 180, 109313, 2020.

SANTOS, O. S. H.; COELHO DA SILVA, M.; YOSHIDA, M. I. **Synthesis and Performance of Different Polyurethane Foams as Oil Sorbents**. Journal of Applied Polymer Science, 45409, 2017. DOI: 10.1002/APP.45409.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. **Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review**. Cellulose, v. 17, p. 459–494, 2010.

WU, et al. **Preparation of Rigid Polyurethane Foam From Lignopolyol Obtained Through Mild Oxypropylation**. Royal Society of Chemistry Advance, v. 12, p. 21736–21741, 2022.