

SÍNTESE DE POLIURETANOS BIO-BASEADOS COM SIMULTÂNEA FORMAÇÃO DE FILMES: CELULOSE, LIGNINA, E ÓLEO DE MAMONA COMO FONTES DE POLIÓIS

David William Soares dos Santos

Deyvid S. Porto, Elisabete Frollini

Marcia Nitschke

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

davidw@usp.br

Objetivos

Sintetizar poliuretanos (PUs), na ausência de solventes, com simultânea formação de filmes, usando matérias-primas renováveis como fonte de polióis.

Métodos e Procedimentos

PUs foram sintetizadas usando como polióis o triglicerídeo do ácido ricinoleico (**RAT**), principal componente do óleo de mamona (**OM, castor oil, CO**), celulose microcristalina (**Cell**) e lignina kraft (**Lig**), ambos obtidos de fonte florestal, Figura 1.

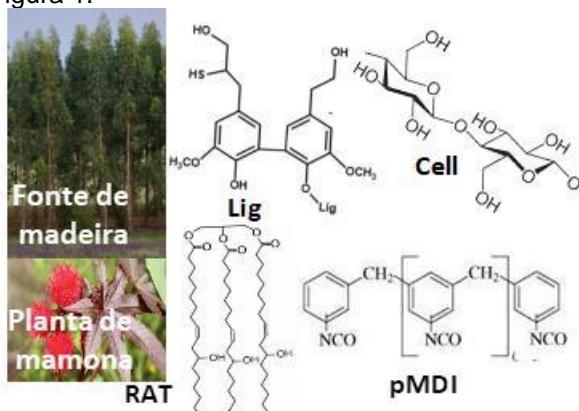


Figura 1: Estrutura química de Lig, Cell, RAT, e pMDI

O filme controle (PUCO) foi obtido usando OM e difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) como reagentes, e os demais, usando diferentes porcentagens de Cell, ou Cell e Lig,

substituindo parcialmente OM, levando a PUCell40%, PUCell15Lig15, PUCell20Lig20, PUCell25Lig25. OM também atuou como dispersante dos sólidos no meio reacional. Os reagentes foram misturados *via agitação*, degasados, e a mistura foi espalhada em uma placa de vidro usando um extensor, obtendo-se filmes como produtos após o final da reação. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e propriedades de tração.

Resultados

A Figura 2 mostra as micrografias (MEV) das superfícies dos filmes após fratura criogênica. A superfície do filme controle (PUCO) indicou que o mecanismo de fratura foi diferente daqueles dos filmes em que Cell¹, ou Cell e Lig, foram usados como polióis.

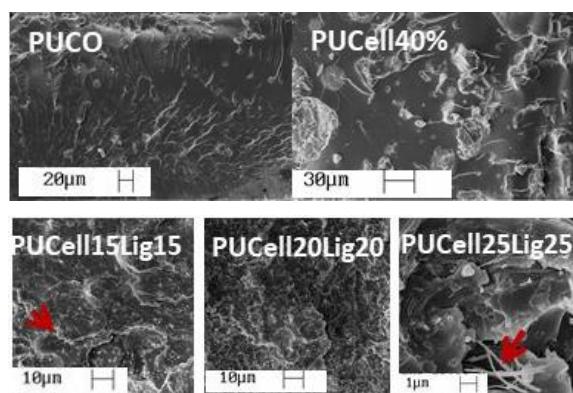


Figura 2: Micrografias das superfícies pós-fratura criogênica dos filmes

Quando Cell foi combinada com Lig (PUCell15Lig15) observou-se pontos brancos (veja seta vermelha, Figura 2), indicando a presença de Cell não reagida, sugerindo que grupos isocianatos reagiram preferencialmente com lignina, provavelmente devido a cristalinidade de Cell, que dificultou a interação de pMDI com segmentos presentes nos domínios cristalinos. Quando maiores porcentagens foram usadas como polióis nas sínteses (PUCell20Lig20 e PUCell25Lig25), gradativamente diminuiu a presença de Cell não reagida. Para a maior porcentagem de Cell e Lig usadas (PUCell25Lig25) observou-se filamentos (veja seta vermelha) sugerindo que 50% de OM, 25% de Cell e de Lig podem levar a diferentes estruturas internas, comparativamente aos demais filmes. Espectros na região do infravermelho (não mostrados) confirmaram que todo pMDI presente reagiu.

A Figura 3 mostra as propriedades de tração dos filmes.

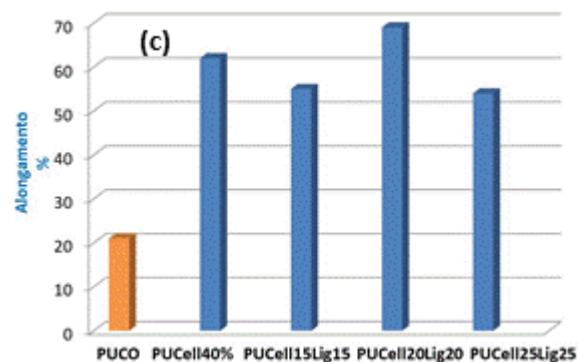
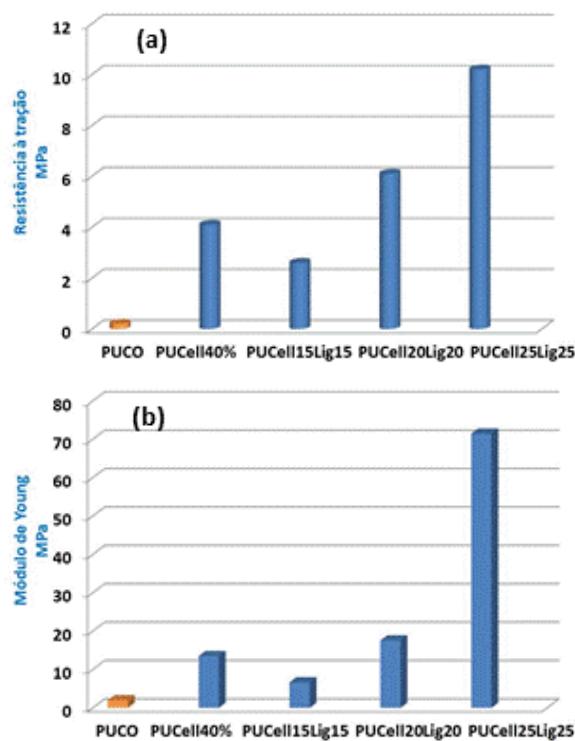


Figura 3: Resistência à tração, erro entre $\pm 0,0$ e $0,03$ (a), Módulo de Young, erro entre $\pm 0,5$ e $1,8$ (b), e Alongamento (c), erro entre $\pm 0,5$ e 2

A Figura 3a mostra que a substituição parcial de CO por Cell, ou por Cell e Lig, como fonte de polióis nas sínteses com simultânea formação de filmes, aumentou consideravelmente a resistência à tração, assim como a resistência à deformação (Figura 3b), com destaque para o filme PUCell25Lig25, com maior proporção de Cell e Lig. Adicionalmente, o alongamento na ruptura para o filme controle (PUCO), foi consideravelmente menor que os demais. As estruturas típicas de Cell ou Lig (Figura 1) nas estruturas das PUs favoreceram as propriedades de tração dos filmes formados.

Conclusões

O uso de Cell e Lig como fontes de polióis na síntese de poliuretanos bio-baseados se mostrou viável, formando-se filmes simultaneamente às sínteses com propriedades de tração consideravelmente melhores que aquelas do filme controle (PUCO). Um alto teor de matérias primas renováveis foi usado, atendendo as expectativas atuais da sociedade.

Referência Bibliográfica

1. Porto, D.S., Cassales, A., Ciol, H. , Inada, N, Frollini, E. Cellulose as a polyol in the synthesis of bio-based polyurethanes with simultaneous film formation. *Cellulose* 29, 6301–6322 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04662-y>