Artigo

**Síntese e Caracterização de Compósitos de Poliuretanas
Obtidas com Poliol-Soja/TDI/Cargas Minerais****Costa, O. A. P.;* Petzhold, C. L.; Gerbase, A. E.; Silva, R. B.***Rev. Virtual Quim.*, 2017, 9 (4), 1434-1448. Data de publicação na Web: 28 de junho de 2017<http://rvq.sbq.org.br>**Synthesis and Characterization of Composites of Polyuthanes Obtained
with Soybean Polyol/ TDI/ Minerals Fillers**

Abstract: In this work we studied the preparation and characterization of composite rigid elastomeric polyurethanes. Thermal, mechanical and microscopic properties of these materials were evaluated by TGA, DMA, hardness and SEM-EDS. In the synthesis of the composite was made a comparative study using waste from natural clays extraction process from the Campo do Tenente (CT), regions Rio do Rastro (RR) and Pitanga (Pit) municipalities of the state of Paraná and the commercial silica. The results showed that the thermal and mechanical properties of the composites did not increase when compared to the polymer. Demonstrating that the loads used showed no characteristic of reinforcing fillers, this behavior may be due to its chemical composition, dominated by oxides and hydroxyls metals.

Keywords: Polyol-soybean; composites; mineral fillers.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a preparação e a caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas. As propriedades térmicas, mecânicas e microscópicas destes materiais foram avaliadas através de TGA, DMA, dureza e MEV-EDS. Na síntese dos compósitos foi feito um estudo comparativo utilizando resíduos do processo de extração de argilas naturais provenientes das regiões de Campo do Tenente (CT), Rio do Rastro (RR) e Pitanga (Pit) municípios brasileiros do estado do Paraná e a sílica comercial. Os resultados evidenciaram que as propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos não aumentaram quando comparadas ao polímero. Demonstrando que as cargas utilizadas não apresentaram característica de cargas reforçantes, este comportamento pode ser devido a sua composição química, onde predominam os óxidos e hidroxilas de metais.

Palavras-chave: Poliol-soja; compósitos; cargas minerais.

* Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES-UFES), Departamento de Ciências Naturais, Rodovia BR 101 Norte, km 60, Bairro Litorâneo, CEP 29932-540, São Mateus-ES, Brasil.

✉ ana.o.costa@ufes.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170083](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170083)

Síntese e Caracterização de Compósitos de Poliuretanas Obtidas com Poliol-Soja/TDI/Cargas Minerais

Ana Paula O. Costa,^a Cesar L. Petzhold,^b Annelise E. Gerbase,^b Rafael B. Silva^b

^a Centro Universitário Norte do Espírito Santo (CEUNES-UFES), Departamento de Ciências Naturais, Rodovia BR 101 Norte, km 60, Bairro Litorâneo, CEP 29932-540, São Mateus-ES, Brasil.

^b Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil.

* ana.o.costa@ufes.br

Recebido em 2 de agosto de 2016. Aceito para publicação em 28 de junho de 2017

1. Introdução

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

2.2. Técnicas de caracterização

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do poliol

3.2. Caracterização da PU e dos Compósitos

3.3. Influência da Quantidade de Carga

3.4. Determinação da Densidade de Reticulação

3.5. Influência do Tipo de Carga na Estabilidade Térmica

3.6. Influência da Quantidade de Carga na Estabilidade Térmica

4. Conclusão

1. Introdução

Os óleos vegetais são formados predominantemente por moléculas de triacilgliceróis que são produtos da condensação entre glicerol e os ácidos graxos. Embora os óleos vegetais sejam utilizados há muito tempo pela indústria química, atualmente existe um maior interesse na utilização destes quando

modificados quimicamente, pois geram uma série de produtos com maior valor agregado para a indústria.¹⁻³

Os polímeros sintetizados a partir de óleos vegetais modificados são de grande interesse mundial,⁴⁻⁶ uma vez que os óleos são matéria-prima autossustentável, economicamente viável, além de contribuir para a diminuição do esgotamento das reservas petrolíferas.

As poliuretanas (PU's) são uma classe de

polímeros tradicionalmente obtidas a partir da reação de policondensação entre polióis de origem petroquímica com isocianatos.⁷ Muito embora, exista uma tendência a valorização de pesquisas envolvendo o uso de polióis vegetais como alternativa ao uso dos polióis de origem petroquímica.⁸⁻¹²

Um polioli vegetal pode ser obtido através da utilização de um óleo vegetal que contenha grupos hidroxilas em sua estrutura química, como por exemplo, o óleo de mamona, ou ainda através da inserção de grupos hidroxilas nas ligações duplas de óleos insaturados.¹³ Além do fato de ser uma matéria-prima renovável, outra vantagem seria a quantidade de energia requerida para converter o óleo vegetal em polioli, o qual é consideravelmente menor que a energia requerida para converter a maioria dos polióis convencionais.

Existem diferentes rotas para sintetizar polióis a partir de óleos vegetais tais como epoxidação,¹⁴⁻²¹ hidroformilação,^{10;22;23} ozonólise²⁴⁻²⁶ e a hidroxilação^{27,28} sendo que cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens que são inerentes ao processo, sendo que, cada polioli sintetizado apresenta características distintas conferindo ao polímero uma gama de possibilidades de formulação cuja escolha dependerá de sua aplicação.

Os compósitos reforçados com materiais considerados como refugos são uma tendência bastante atual²⁹⁻³³ uma vez que um material deixa de ser resíduo pela sua valorização como matéria-prima, para a obtenção de novos produtos, além de ser atrativo economicamente quando comparado a sistemas tradicionais que utilizam cargas como negro de fumo, carbonatos e fibras de vidro que apresentam custo relativamente elevado.

O efeito que a carga exerce na matriz está relacionado com uma série de variáveis como o grau de dispersão da carga, com o tamanho das partículas, com a distância de separação entre as partículas, com o tipo de processamento empregado, com a polaridade da matriz e ainda é possível

avaliar o efeito da carga quanto a presença de surfactantes e dispersantes na formulação.

O presente artigo tem como objetivo sintetizar e avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de compósitos de poliuretanas, obtidas através da reação de hidroxilação do óleo de soja juntamente com TDI, utilizando como cargas naturais, materiais provenientes de processos de extração de argilas e a sílica comercial para fins comparativos.

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

O óleo de soja refinado foi fornecido pela empresa Oleoplan S/A Óleos Vegetais. As argilas Campo do Tenente (CT), Rio do Rastro (RR) e Pitanga (Pit) foram fornecidas pela Mineropar-Minerais do Paraná S.A. A sílica (Si) WL-180 foi fornecida pela empresa Auriquímica.

2.2. Técnicas de Caracterização

O óleo de soja refinado analisado apresentou índice de acidez de 1,1 mg de KOH/g de óleo (AOCS Te 3a-63), índice de iodo 132 g de I₂/g de óleo (AOCS Cd 1-25), índice de peróxido de 0,5 meq de peróxido/Kg de óleo (AOCS Cd 8-53), viscosidade Brookfield 58,7 mPa.s, 4,8 mol de dupla/mol de óleo e 853 g/mol de massa molecular média obtida através de ressonância magnética nuclear protônica (RMN ¹H).³⁴

As argilas Campo do Tenente (CT), Rio do Rastro (RR) e Pitanga (Pit) foram secas por 24 h a 200 °C e moídas em moinhos de bolas antes de sua utilização. A sílica (Si) foi previamente seca por 2 h a 150 °C.

O polioli-soja utilizado foi sintetizado a partir da reação de hidroxilação do óleo de soja com H₂O₂/HCOOH conforme

metodologia desenvolvida pelo grupo de pesquisa.²⁷ O valor médio de hidroxilas foi de 190 mg de KOH/g determinado de acordo com a norma AOCs T1a-66.

A funcionalidade (f) do poliol-soja foi

$$f = \frac{VMH}{56,1 \times 100 \times MM(\text{óleos de soja}) + 4,4(45 + 17)\rho + 4,4 \times 16x(1 - \rho)} \quad \text{Eq. 1}$$

Os compósitos foram preparados pela mistura do poliol-soja com a carga em frações mássicas correspondentes a 1, 2,5, 5, 10 e 15 % mediante agitação manual. Para isso pesou-se separadamente o poliol-soja em um balão de fundo redondo, adicionou-se a carga e em seguida adicionou-se o TDI, mantendo-se constante a razão $[OH]/[NCO]$ de 0,9. As misturas foram curadas em moldes e mantidas por 24 h em estufa a vácuo a 65 °C.

As análises de ressonância magnética nuclear protônica (RMN 1H) foram realizadas em um equipamento Varian VXR-200 de 200 MHz. As amostras foram preparadas em $CDCl_3$, utilizando-se como referência o tetrametilsilano.

As análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo 8300, com Transformada de Fourier, usando cristais de NaCl.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS) foram realizadas em um microscópio JEOL, modelo JSM 6060. As amostras foram fixadas em porta espécime com auxílio de uma fita adesiva e metalização com ouro.

Nas análises de dinâmico-mecânicas (DMA) foi utilizado um DMA Q800 da TA Instruments. As amostras foram ensaiadas no modo de flexão, onde o módulo de armazenamento (E') e a tangente de perda ($\tan \delta$) foram determinados com frequência de 1 Hz, a 2 °C/min na faixa de temperatura de -60 a 100 °C

calculada baseada no valor médio de hidroxilas (VMH), na conversão da reação (ρ) (de abertura do anel de epóxido durante a hidroxilação) e na massa molar média do óleo de soja (MM) segundo a equação 1:²¹

As medidas de densidade dos compósitos foram feitas conforme o método ASTM D 792-91 usado para determinar a densidade à 18 °C.

Nas análises termogravimétricas (TGA) foi utilizado um equipamento Shimadzu modelo TGA-50. As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de N_2 , na faixa de temperatura compreendida entre 20 a 800 °C.

A dureza foi determinada conforme norma ASTM D 2240-97, utilizando-se um durômetro digital Teclock modelo GS-709 tipo Shore D. Para isso as amostras foram acondicionadas por 24 h a 25 °C.

Para a análise de distribuição de tamanho as partículas por difração de raio laser utilizou-se um analisador CILAS, modelo CILAS 1180, faixa de detecção: 0.04 – 2500 μm , comprimento de onda do Laser: 830 nm, rotação do agitador: em torno de 200 rpm.

A área superficial dos materiais foi determinada utilizando o método de BET e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida usando o método BJH. As amostras foram desgaseificadas sob vácuo, por 4 h a 100 °C. O aparelho utilizado foi ASAP 2010 modelo Micrometrics.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do Poliol

Para a síntese do polioli-soja foi utilizada a metodologia desenvolvida pelo grupo de pesquisa,²⁷ este foi caracterizado conforme descrito a seguir.

O polioli-soja preparado apresentou valor médio de hidroxilas de 190 mg de KOH/g de amostra, correspondendo a funcionalidade de 3,9. A hidroxilação foi comprovada usando FTIR pela presença de uma banda larga e intensa em 3430 cm^{-1} característica da vibração de estiramentos dos grupos hidroxilas. Não foi observada a presença de bandas características da vibração do anel epóxido em 824 e 843 cm^{-1} , indicando que ocorreu a total abertura destes grupos (não mostrado).

No espectro de RMN ^1H foi observado o aparecimento do sinal do grupo formiato (HCOO- , 8,15 ppm), dos prótons metilênicos ligados aos grupos hidroxilas e formiatos (-CH(OH) , 3,8–4,2 ppm).

A estabilidade térmica do óleo de soja e do polioli-soja sintetizado foi avaliada através

das curvas de TGA/DTG. Na Figura 1 é mostrado o perfil de degradação do óleo de soja que ocorre em uma etapa somente na faixa de temperatura entre $294\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. O polioli-soja apresentou duas etapas de degradação, a primeira na faixa de temperatura entre $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ atribuída à degradação dos grupos formiato/hidroxilas, a segunda etapa ocorre entre $300\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ atribuída à degradação da cadeia do polioli.

A composição química semiquantitativa das cargas foi determinada a partir da espectroscopia por dispersão de energia (EDS) é mostrado na Tabela 1. É possível observar que para as argilas (aluminossilicatos), a maior diferença apresentada entre elas, está no dobro da quantidade de ferro observada para a CT em relação às demais. Para a Si, observou-se somente a presença de sílico e oxigênio, conforme esperado.

Figura 1. Curva de TGA/DTG do óleo de soja e do polioli-soja (Taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ sob atmosfera inerte de N_2)

Tabela 1. Resultados referentes a composição química das cargas analisadas por EDS

Carga	O (%)	Si (%)	Al (%)	Mg (%)	K (%)	Ti (%)	Fe (%)
Sílica (Si)	34 ± 2	66 ± 0	-	-	-	-	-
Campo do Tenente (CT)	36 ± 0	39 ± 0	13 ± 0	-	4 ± 0	1 ± 0	7 ± 1
Pitanga (Pit)	40 ± 2	33 ± 0	21 ± 0	-	-	2 ± 0	4 ± 0
Rio do Rastro (RR)	45 ± 0	33 ± 0	14 ± 0	1 ± 0	2 ± 0	1 ± 0	4 ± 1

Na Figura 2 é mostrado o perfil termogravimétrico das cargas, onde foi possível determinar minerais do grupo dos hidróxidos como: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita), $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiAl}]_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$ (ilita) e $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (caulinita).

O primeiro estágio da decomposição das cargas ocorreu na faixa de temperatura compreendida entre 25 e 100 °C com a perda de 2,5 a 3 % de massa, referente a presença de água.

Para a argila Pit, o segundo estágio ocorreu na faixa de 227-280 °C referente a presença de gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ e o terceiro estágio ocorre na faixa entre 330-570 °C

referente a presença de caulinita $[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Para a RR, observou-se que após a perda de água inicial, a degradação ocorreu em uma única etapa na faixa de temperatura de 340-660 °C que é referente à desidroxilação da ilita $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiAl}]_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$. Para a CT, observou-se que o segundo estágio ocorreu na faixa de 227-325 °C referente a presença de gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ e o terceiro estágio ocorreu na faixa entre 330-550 °C referente à presença de ilita $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiAl}]_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$, estes dados estão de acordo com os dados descritos na literatura.³⁵

Figura 2. Curva de TGA/DTG das argilas Pit, CT, RR e da Si (Taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de N_2)

Na Tabela 2 são mostrados os resultados provenientes das caracterizações das cargas CT, RR, Pit e a Si empregadas na preparação

dos compostos. A determinação do teor de resíduo foi feita por TGA. A determinação do diâmetro médio das partículas (DMP) foi feita

por difração de raio laser, área superficial específica (BET), volume de poro (Vp) e diâmetro de poro (Dp) foram feitas por pelo método Barret, Juyner and Halenda (BJH).

É possível observar que as argilas possuem área superficial e volume de poros

muito inferiores à sílica comercial, enquanto que o teor de resíduo é ligeiramente inferior.

Os valores das dimensões dos poros mostraram que as argilas têm características de materiais microporosos, enquanto que a sílica é mesoporosa.

Tabela 2: Resultados referentes a caracterização das cargas.

Cargas	Resíduo (%)	Área BET (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	DMP (μm)
Sílica (Si)	96,8 ± 0	170-230 ± 0	2,1-2,5 ± 0	-	32,6 ± 0
Campo do Tenente (CT)	90,6 ± 0	28 ± 0	0,05 ± 0	12,4 ± 0	4,9 ± 0
Rio do Rastro (RR)	90,9 ± 0	30 ± 0	0,04 ± 0	12,8 ± 0	6,6 ± 0
Pitanga (Pit)	84,2 ± 0	52 ± 0	0,09 ± 0	6,9 ± 0	10,2 ± 0

3.2. Caracterização da PU e dos Compósitos

A caracterização dos polímeros tem importância fundamental para prevermos as suas características macro e microscópicas, tais como: flexibilidade, dureza e falhas, assim como, para conhecermos a faixa de temperatura em que o material pode ser empregado.

Além dos aspectos químicos referentes à compatibilidade da carga com a matriz, o desempenho dos compósitos ainda depende das características do reforço. Logo se pode analisar o efeito das cargas em função das propriedades dinâmico-mecânicas, do percentual de cinzas (em geral as cinzas contêm quantidades variáveis de SiO₂, CaO, K₂O, P₂O₅ e pequenas quantidades de Mg, Fe e Na), da área superficial, da natureza

química da superfície, do grau de dispersão da carga na matriz, da distribuição granulométrica ou da razão de aspecto tanto em relação ao tamanho de partículas quanto ao número de aglomerados e ainda quanto a polaridade da matriz.³⁶

A Figura 3 mostra a micrografia dos corpos de prova em (a) da PU, em (b) dos compósitos com frações mássicas de 10% das argilas RR, em (c) com a argila Pit e em (d) com a argila CT. Analisando as imagens foi possível observar que a PU apresentou a superfície lisa e homogênea. Para os compósitos preparados com as argilas, foi possível observar algumas áreas em que ocorreram algumas falhas nos compósitos, tais como trincas na matriz e falhas na ligação interfacial entre a matriz e a carga provavelmente tenha ocorrido uma fraca interação química entre a carga e a matriz.

Figura 3. Micrografia obtida por MEV em ampliação de 5000x das superfícies dos corpos de prova fraturados criogenicamente em (a) da PU, e dos compósitos com frações mássicas de 10% das seguintes cargas em (b) RR, em (c) da Pit e em (d) da CT

As propriedades dinâmico-mecânicas da PU e dos compósitos foram determinadas a partir da região vítrea até a região do plateau elástico. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi comumente denominada de relaxação α foi determinada pelo máximo da $\tan \delta$. Através da análise de DMA foi possível estabelecer um comparativo entre o grau de reticulação da PU e dos compósitos com 10 % das cargas Si, CT, RR e Pit, através da determinação do valor do módulo E' na região do plateau elástico, conforme é descrito na literatura.³⁷

Na Figura 4 mostra o comportamento do módulo E' em função da temperatura para estes materiais. Não foram observadas

variações significativas do módulo E' na região vítrea quando comparados os resultados entre a PU e os compósitos. As maiores diferenças foram observadas na região do plateau elástico, onde somente o compósito preparado com a Si, mostrou que o módulo E' foi maior do que o módulo E' da PU. Um comportamento semelhante foi observado por Costa *et al.*³² ao avaliar as propriedades mecânicas de compósitos de PU utilizando como cargas negro de fumo e xisto queimado onde ocorreu diminuição do valor do módulo E' este comportamento foi explicado baseado no baixo teor de matéria orgânica, que dificultaria a interação com a matriz.

Figura 4. Variação do log E' em função da temperatura para a PU e os compósitos preparados com frações mássicas de 10% para as cargas Si, CT, RR e Pit (2 °C/min e 1 Hz)

3.3. Influência da Quantidade de Carga

A influência da quantidade de carga foi avaliada para os compósitos preparados com sílica variando-se as frações mássicas em 1, 2,5, 5, 10 e 15 %.

A Figura 5 mostra a variação do módulo E' com a temperatura para o compósito com a carga Si. Observou-se que a adição de 1 a 5 % de sílica acarretou na diminuição do módulo

E' , quando comparado com o módulo da PU. Somente foi observado um pequeno aumento no módulo a partir de 10 %. Um comportamento diferente foi determinado por Wang *et al.*²⁹ em seus estudos de síntese de poliuretanas a partir de um poliol-soja com nanoargilas e observaram que o aumento da concentração de carga aumentou o valor do módulo E' desde que houvesse uma forte interação interfacial entre a matriz e a carga.

Figura 5. Variação do log E' em função da temperatura para a PU e os compósitos preparados com diferentes percentuais de Si. (2 °C/min e 1 Hz)

3.4. Determinação da Densidade de Reticulação

De acordo com a teoria da elasticidade pode-se determinar a densidade de reticulação (ρ_{ret}) para polímeros reticulados, a partir das propriedades dinâmico-mecânicas, como o módulo elástico (E')³¹ conforme é mostrado na equação 2.³⁸

$$E' = 3\rho_{ret}RT \quad (2)$$

onde: E' é o módulo elástico, (obtido na região do plateau elástico, 40 °C acima da T_g); R é a constante universal dos gases (8,32 J.K⁻¹.mol⁻¹); T é a temperatura da T_g (K); ρ_{ret} é a densidade de reticulação em (mol.m⁻³).

A Tabela 3 mostra os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), do módulo de elasticidade (E'), da densidade (ρ) e da densidade de reticulação (ρ_{ret}) dos compósitos preparados com frações mássicas de 10% para as cargas. Estes valores foram determinados através da técnica de densimetria em conjunto com as análises de DMA.

Tabela 3. Resultados referentes as análises de DMA, medidas de densidade para a PU e os compósitos preparados com frações mássicas de 10% de cargas

Exp	PU/ Carga	T_g (°C)	E' (MPa)	ρ (g.cm ⁻³)	ρ_{ret} (mol.m ⁻³)
1	PU	90	1,0863 ± 0,001	0,861 ± 0,01	150 ± 0
2	PU/Si	87	1,2797 ± 0,001	0,911 ± 0,01	176 ± 0
3	PU/CT	79	0,9929 ± 0,001	0,911 ± 0,01	136 ± 0
4	PU/Pit	81	1,0856 ± 0,001	0,893 ± 0,01	149 ± 0
5	PU/RR	86	1,0374 ± 0,001	0,910 ± 0,01	140 ± 0

Os dados experimentais obtidos mostram que o compósito preparado com a Si, carga com maior tamanho de partícula, apresentou maior módulo E' e maiores densidades de amostras e de reticulação. No trabalho realizado por Saint-Michel et al³⁹ estudaram a influência do tamanho das partículas no comportamento mecânico de PU's reforçadas com sílica e carbonato de cálcio. Observaram que o valor do módulo E' diminuiu quando o tamanho das partículas aumentou. No entanto, no trabalho realizado por Costa et al³² observaram que os compósitos preparados com 10% de cinza da casca de arroz e cinza da casca de coco materiais com maior tamanho de partícula e com composição predominante por matéria orgânica apresentaram maior valor de módulo E' quando comparado com a PU.

Comparando-se os dados dos compósitos preparados com as argilas e a PU não foi observada variação significativa nos valores do módulo E' , de densidade das amostras, mas em relação a densidade de reticulação observou-se uma discreta diminuição.

Segundo Wang et al²⁹ a T_g representa a mobilidade das cadeias do polímero, esperava-se que a T_g aumentasse com a incorporação das cargas devido a diminuição da mobilidade das cadeias, como consequência da efetiva adesão interfacial entre a matriz e a carga. No entanto a T_g da PU foi maior do que a T_g dos compósitos refletindo um aumento da elasticidade ou flexibilidade dos compósitos.

Os valores médios de dureza Shore D obtidos para as diferentes formulações dos

materiais estão apresentados na Tabela 4. A literatura relata que a adição de diferentes quantidades de carga promove o aumento na dureza dos compósitos.⁴⁰ No entanto, ao analisarmos a influência da quantidade de carga na dureza dos compósitos, observou-se

que em geral, não ocorreu uma variação significativa na dureza. Somente para os compósitos preparados com a sílica foi observado este comportamento, provavelmente devido à maior dureza deste material.

Tabela 4. Resultados referentes das análises de dureza Shore D para a PU e os compósitos preparados com frações mássicas de 10% de cargas

PU/carga	Carga (%)	T=3s	T=15s	T=30s
PU	0	73 ± 1	72 ± 1	72 ± 1
PU/Si	10	76 ± 0	74 ± 1	74 ± 0
PU/Pit	10	71 ± 1	70 ± 0	69 ± 0
PU/RR	10	73 ± 1	72 ± 0	71 ± 0
PU/CT	10	76 ± 1	74 ± 1	76 ± 1

3.5. Influência do Tipo de Carga na Estabilidade Térmica

Na Figura 6 é mostrada curva termogravimétrica referente à perda de massa, respectivamente, da PU e dos compósitos preparados com frações mássicas de 10% para as cargas Si, CT, RR e Pit.

A adição das cargas não promoveu modificação na estabilidade térmica dos compósitos preparados. No entanto, as diferenças apresentadas estão na quantidade

de resíduo gerado. Observou-se que a PU ainda apresentava 2,2 % de massa residual na temperatura de 700 °C, porém se esperava que nesta temperatura já tivesse ocorrido total decomposição do material. Este resultado refletiu-se no resíduo dos compósitos. Para o compósito preparado com Si e a argila RR restaram 11 % de resíduo, já o compósito preparado com a argila CT apresentou 12 % e o compósito preparado com a Pit apresentou 10 % de resíduo.

Figura 6. Curva de TGA/DTG da PU e dos compósitos preparados com frações mássicas de 10% para as cargas Si, CT, RR e Pit (Taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de N₂)

3.6. Influência da Quantidade de Carga na Estabilidade Térmica

Na Figura 7 é mostrado os resultados obtidos sobre o estudo feito da influência da quantidade de carga na estabilidade térmica nos compósitos preparados com Si.

Foi observado que o processo de decomposição ocorreu em duas etapas: a 1ª etapa entre 210-350 °C referente à degradação da ligação uretana, e a 2ª etapa ocorreu entre 360-500 °C referente à degradação do polioli.⁹

Apesar da estabilidade térmica da PU ser relativamente baixa este comportamento não era esperado, uma vez que Costa *et al*³² ao avaliarem a estabilidade térmica dos compósitos de PU reforçados com diferentes cargas observaram três etapas de degradação. Porém, Silva *et al*³¹ ao estudar o processo de degradação de compósitos de PU obtidas a partir de um polioli vegetal e cargas contendo quantidades elevadas de sílica definiu como sendo bastante complexo e dependente de uma grande variedade de características físicas e fenômenos químicos.

Figura 7. Curva de TGA /DTG da PU e dos compósitos preparados com diferentes percentuais de Si (Taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera inerte de N₂)

4. Conclusão

Neste trabalho foram estudados os efeitos da adição de cargas minerais provenientes de refugos, como uma possibilidade de aproveitamento de um material considerado rejeito de um processo de extração mineral.

Ao compararmos as propriedades dinâmico-mecânicas obtidas através de DMA, entre a PU e os compósitos em que foram adicionadas as argilas, observou-se que as propriedades mecânicas não foram aumentadas pela adição das cargas, o mesmo comportamento foi observado nas demais propriedades estudadas. A microscopia mostrou que a interação entre a matriz e a carga não é forte apresentando algumas imperfeições quando se compara as imagens da PU com os compósitos. Porém acredita-se que estas propriedades podem ser melhoradas se for utilizado um tratamento químico prévio visando a modificação da superfície do material.

Com os dados obtidos foi possível concluir que as argilas utilizadas não apresentaram comportamento típico de cargas reforçantes, mas que podem ser utilizadas com outros propósitos como, por exemplo, melhorar o processamento, controle de densidade, controle da expansão térmica, retardante de chama, modificações no que se refere às propriedades de condutividade térmica, resistência elétrica, diminuir o custo final da formulação e com isso minimizar o impacto ambiental do lançamento deste rejeito no meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a FAPERGS pelo suporte financeiro. E as empresas Auriquímica, Mineropar-Minerais do Paraná S.A, Oleoplan S/A Óleos Vegetais pelos reagentes doados.

Referências Bibliográficas

- ¹ Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J. Natural Fats and Oils-Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angewandte Chemie International Edition* **1988**, 27, 41. [CrossRef]
- ² Güner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyes, A. T. Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, 633. [CrossRef]
- ³ Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galia, M.; Cádiz, V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective. *Materials Today* **2013**, 16, 337. [CrossRef]
- ⁴ Miao, S.; Wang, P.; Su, Z.; Zhang, S. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia* **2014**, 10, 1692. [CrossRef]
- ⁵ Islam, M. R.; Beg, M. D. H.; Jamari, S. S. Development of vegetable-oil-based polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 40787. [CrossRef]
- ⁶ Gandini, A.; Lacerda, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science* **2015**, 48, 1. [CrossRef]
- ⁷ Howard, G. T. Biodegradation of Polyurethane: a Review. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2002**, 49, 245. [CrossRef]
- ⁸ Javni, I.; Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, 1723. [CrossRef]
- ⁹ Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Zhang, W. Structure and Properties of Polyurethanes Based on Halogenated and Nonhalogenated Soy-Polyols. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 4062. [CrossRef]
- ¹⁰ Javni, I.; Zhang, W.; Petrović, Z. S. Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 13, 2912. [CrossRef]
- ¹¹ Petrović, Z. S.; Zhang, W.; Javni, I. Structure and Properties of Polyurethane Prepared from Triglycerides Polyols by Ozonolysis. *Biomacromolecules* **2005**, 6, 713. [CrossRef]
- ¹² Zlatanić, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrović, Z. S. Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different

- Vegetable Oils. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *42*, 809. [CrossRef]
- ¹³ Mosiewicki, M. A.; Aranguren, M. I. A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors. *European Polymer Journal* **2013**, *49*, 1243. [CrossRef]
- ¹⁴ Petrovic, Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews* **2008**, *48*, 109. [CrossRef]
- ¹⁵ Guo, A.; Cho, Y.; Petrovic, Z. S. Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 3900. [CrossRef]
- ¹⁶ Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z. S. Rigid Polyurethane Foams Based on Soybean Oil. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *77*, 467. [CrossRef]
- ¹⁷ Goud, V. V.; Patwardhan, A. V.; Dinda, S.; Pradhan, N. C. Kinetics of epoxidation of jatropha oil with peroxyacetic and peroxyformic acid catalysed by acidic ion exchange resin. *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 4065. [CrossRef]
- ¹⁸ Gerbase, A. E.; Gregório, J. R.; Martinelli, M.; Brasil, M. C.; Mendes, A. N. F. Epoxidation of soybean oil by the methyltrioxorhenium-CH₂Cl₂/H₂O₂ catalytic biphasic system. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2002**, *79*, 179. [CrossRef]
- ¹⁹ Lie Ken Jie, M. S. F.; Yan-Kit, C. The use of a microwave oven in the chemical transformation of long chain fatty acid esters. *Lipids* **1988**, *23*, 367. [CrossRef]
- ²⁰ Campanella, A.; Baltanás, M. A.; Capel-Sánchez, M. C.; Campos-Martin, J. M.; Fierro, J. L. G. Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO₂ catalyst. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 330. [CrossRef]
- ²¹ Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Zlatanic, A.; Lava, C. C.; Ilavský, M. Effect of OH/NCO Molar Ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks. *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10*, 5. [CrossRef]
- ²² Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10*, 49. [CrossRef]
- ²³ Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Javni, I.; Cvetkovic, I.; Hong, D. P. Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil. *Polymer International* **2008**, *57*, 275. [CrossRef]
- ²⁴ Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Javni, I. Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 713. [CrossRef]
- ²⁵ Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P. Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: I. Elastomers. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2007**, *84*, 55. [CrossRef]
- ²⁶ Petrovic, Z. S.; Milic, J.; Xu, Y.; Cvetkovic, I. A chemical route to high molecular weight vegetable oil-based polyhydroxyalkanoate. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4120. [CrossRef]
- ²⁷ Monteavaro, L. L.; da Silva, E. O.; Costa, A. P. O.; Samios, D.; Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L. Polyurethane Networks from formiated soy polyols: synthesis and mechanical characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2005**, *82*, 365. [CrossRef]
- ²⁸ Sun, L. J.; Yao, C.; Zheng, H. F.; Lin, J. A novel direct synthesis of polyol from soybean oil. *Chinese Chemical Letters* **2012**, *23*, 919. [CrossRef]
- ²⁹ Wang, C.; Wang, Y.; Liu, W.; Yin, H.; Yuan, Z.; Wang, Q.; Xie, H.; Cheng, R.; Natural Fibrous nanoclay reinforced soy polyol-based polyurethane. *Materials Letters* **2012**, *78*, 85. [CrossRef]
- ³⁰ Väisänen, T.; Haapala, A.; Lappalainen, R.; Tomppo, L.; Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review. *Waste Management* **2016**, *54*, 62. [CrossRef]
- ³¹ Da Silva, V. R.; Mosiewicki, M. A.; Yoshida, M. I.; da Silva, M. C.; Stefani, P. M.; Marcovich, N. E.; Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 438. [CrossRef]
- ³² Costa, A. P. O.; Silva, B. S.; Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L. Synthesis and Characterization of Soybean-Oil-Based Polyurethane

Composites Containing Industrial and Agricultural Residual Wastes as Fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, *123*, 1370. [CrossRef]

³³ Miléo, P. C.; Mulinari, D. R.; Baptista, C. A. R. P.; Rocha, G. J. M.; Gonçalves, A. R. Mechanical Behaviour of Polyurethane from Castor oil Reinforced Sugarcane Straw Cellulose Composites. *Procedia Engineering* **2011**, *10*, 2068. [CrossRef]

³⁴ Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. Determination of Unsaturated fatty Acid Composition by High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Oil Chemists' Society* **1998**, *75*, 1091. [CrossRef]

³⁵ Fava, N.; Torres, M. G.; Lenharo, S. L. R.; Martins, E. S.; Boaventura, G. R.; Gaspar, J. C.; *Resumos do 5º Congresso Brasileiro de Cimento*, São Paulo, Brasil, 1999.

³⁶ Martins, A. F.; Napolitano, B. A.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, A. M.

Propriedades Mecânicas e Dinâmico-mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2002**, *12*, 147. [CrossRef]

³⁷ Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galiá, M.; Biermann, U.; Metzger, J. O. Synthesis and Characterization of Polyurethanes from Epoxidized Methyl Oleate Based Polyether Polyols as Renewable Resources. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 634. [CrossRef]

³⁸ Ward, I. M.; *Mechanical Properties of Solid Polymer*, 5a. Ed., Wiley: London, 1971.

³⁹ Saint-Michel, F.; Chazeau, L. Cavaillé, J.-Y. Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of the Filler Size. *Composites Science and Technology* **2006**, *66*, 2709. [CrossRef]

⁴⁰ Ishak, Z. A. M.; Bakar, A. A. An Investigation on the Potential of Rice Husk Ash as Fillers for Epoxidized Natural Rubber (ENR). *European Polymer Journal* **1995**, *31*, 259. [CrossRef]