

# Desenvolvimento e caracterização de espuma poliuretânica à base de Difenilmetano diisocianato (MDI) e óleo de linhaça (*Linum usitatissimum* L.)<sup>1</sup>

## *Development and characterization of polyurethane foam based on Diphenylmethane diisocyanate (MDI) and linseed oil (*Linum usitatissimum* L.)*

Fabiane Petró<sup>2</sup>  
Cristiane Krause Santin<sup>3</sup>

### Resumo

Neste trabalho, desenvolveu-se uma espuma de poliuretano com polioliol que foi obtida a partir do óleo de linhaça. Para a síntese do polioliol, o método de epoxidação e hidroxilação do óleo de linhaça foi utilizado em uma única etapa, a partir do ácido per fórmico, gerado *in situ*, na relação molar de HCOOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C=C igual a 3/1,5/1. A caracterização do polioliol de óleo de linhaça deu-se através do índice de hidroxila, funcionalidade e espectro infravermelho, mostrando ser adequado para síntese de PU. A espuma PU desenvolvida foi sintetizada na proporção molar [NCO/OH] de 1,5 e caracterizada quanto à densidade, à morfologia, à reatividade e às propriedades mecânicas, apresentando propriedades similares às espumas comerciais semirrígidas.

**Palavras-chave:** síntese polimérica; poliuretano, óleo de linhaça.

### Abstract

*In this work, it was developed a polyurethane foam with polyol which was obtained from linseed oil. For the synthesis of the polyol, the method of epoxidation and hydroxylation of linseed oil was used in a single step, from performic acid, generated in situ, in the molar ratio of HCOOOH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C=C equal to 3/1.5/ 1. The characterization of the linseed oil polyol was carried out through the hydroxyl index, functionality and infrared spectrum, showing it to be suitable for PU synthesis. The developed PU foam was synthesized in the molar ratio [NCO/OH] of 1.5 and characterized in terms of density, morphology, reactivity and mechanical properties, presenting properties similar to the commercial semi-rigid foams.*

**Keywords:** polymer synthesis; polyurethane; linseed oil.

1 Resumo do trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS), São Leopoldo, RS, Brasil, defendido em 01.07.21, sob orientação da Prof. Dra. Cristiane Krause Santin.

2 Bacharel em Engenharia Química pela UNISINOS. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4384-4943>. E-mail: [fabianepetro@gmail.com](mailto:fabianepetro@gmail.com)

3 Doutora em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, mestre em Química pela UFRGS. Professora da Escola Politécnica na UNISINOS. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9683-678X>. E-mail: [cksantin@unisinis.br](mailto:cksantin@unisinis.br)

Artigo recebido em 22.09.2021 e aceito em 22.11.2021.



## 1 Introdução

Um dos produtos que mais atendem à necessidade de demandas específicas no mercado é o poliuretano que pode ser aplicado em diversos ramos, da mineração à produção de pneus, do setor calçadista ao setor de isolamento, passando pelo setor eletrônico e automotivo, respeitando a necessidade de cada um e adequando-se às diversas demandas (TM TECNOLOGIA DE MATERIAIS, 2018).

A formação do PU ocorre, através da reação química entre compostos que contenham o grupo isocianato ( $-N=C=O$ ), com compostos que contenham em sua estrutura química dois ou mais grupos hidroxila ( $-OH$ ), denominados de poliois (FAZENDA, 1995). A obtenção de poliuretano pode englobar dezenas de combinações de isocianatos e poliois com diversas massas molares e diferentes funcionalidades, gerando os mais variados tipos de poliuretano. Desse modo, esse tipo de material dá origem a uma classe de materiais poliméricos muito versáteis, sendo utilizado como matéria-prima e material base na fabricação em diversos ramos da indústria, como: de transporte, energia, química, alimentos, mobília e construção. Apresenta-se, principalmente, na forma de espumas rígidas ou flexíveis, mas também como elastômero, fibra, revestimento e adesivo (GANDOLFI, 2016; YANPING; ZHU, 2017).

O processo de fabricação de espumas de poliuretano, ou espumação, é realizado geralmente em batelada em reatores com agitação e pode ser dividido basicamente em duas rotas, *one-shot* e *pré-polímero* (*two-shot*), que se diferenciam principalmente pela sequência de adição dos reagentes (VILAR, 1999). Com a finalidade de obter maior controle na reatividade do sistema durante o processamento do PU e, dessa forma, monitorar com maior eficiência as propriedades finais do material, inclusive efeitos de toxicidade dos reagentes, a indústria utiliza a obtenção de *pré-polímeros* como etapa inicial. Esses produtos são oligômeros, ou seja, intermediários entre o produto e o monômero, advindos da mistura de um polioliol com excesso de isocianato (GANDOLFI, 2016). No método *one-shot*, as matérias-primas utilizadas (isocianato, extensor de cadeia, polioliol e aditivos) são adicionados, em uma única vez, em curto período de tempo e, o material é processado (vertido em molde ou outros processamentos). Desse modo, o isocianato está livre para reagir com qualquer outro composto do sistema, sendo que cada componente da formulação possui uma reatividade diferente e pode reagir preferencialmente com o isocianato, de acordo com

a cinética reacional, estrutura química do composto e substituintes da cadeia (COSTA, 2007; VILAR, 1999).

Os tipos de poliois e isocianatos mais utilizados na indústria de PU são compostos petroquímicos que, apesar de seu bom desempenho, estão atrelados a desvantagens por serem recursos não renováveis e de alto custo. Como alguns exemplos de polioliol sintético, derivado de petróleo, tem-se: poliéster, poliéter, policarbonato, entre outros, enquanto o isocianato mais utilizado é do tipo aromático, em razão da alta reatividade, com destaque para tolueno diisocianato (TDI) e o diisocianato difenilmetano (MDI) (GANDOLFI, 2016).

Desse modo, estuda-se o emprego de poliois derivados de fontes renováveis, como óleos vegetais. Dentre os diversos óleos vegetais, com potencial para aplicação como polioliol na síntese de PU, destaca-se o óleo de mamona que, segundo Pereira (2010), apresenta como diferencial uma estrutura química com três grupos funcionais reativos e, para Gurunathan, Mohanty e Nayak (2015), o uso de óleo vegetal deve ser levado em consideração por valores como toxicidade reduzida, baixo custo, alta pureza e disponibilidade como recurso agrícola renovável. Comparativamente com o óleo de mamona, os óleos vegetais, tais como: óleo de linhaça, soja e girassol são fontes promissoras para esse fim, devido ao seu elevado grau de insaturação (CLEMENTE *et al.*, 2014).

O óleo de linhaça apresenta características superiores ao óleo de mamona (como insaturações e funcionalidade) que indicam um desempenho promissor para a formação de material PU, com elevada rigidez. Além disso, existem ainda poucos estudos realizados na área, descrevendo a metodologia de polimerização empregada e, considerando o constante avanço do desenvolvimento tecnológico do mercado, torna-se fundamental a pesquisa de novas matérias-primas com boas propriedades, viabilidade técnica, econômica e ampla caracterização.

No presente estudo, obteve-se um polioliol vegetal de óleo de linhaça para a síntese de espuma de poliuretano. Tanto o polioliol como a espuma desenvolvidos foram caracterizados, através das principais análises físico-químicas e mecânicas como: índice de hidroxila, funcionalidade, acidez, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, ensaios de compressão e dureza, além de análises específicas na espuma PU, como: parâmetro de solubilidade, grau de inchamento e análise dos tempos de reatividade, os quais são parâmetros importantes na área de desenvolvimento de materiais e ainda pouco estudados.

## 2 Procedimento experimental

Os materiais utilizados na reação de polimerização da espuma PU são: óleo de linhaça hidroxilado, MDI, catalisador dilaurato de dibutil estanho e água

deionizada como agente expensor. Com exceção do óleo de linhaça, que passou por processo de hidroxilação, todos os reagentes foram utilizados assim como foram recebidos, tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na preparação dos testes da espuma PU

Reagentes	Nome comercial	Fornecedor
4,4 difenilmetano diisocianato	INJECT ISSO 2000	Fiberglass
Óleo de linhaça	Óleo de linhaça cru	BFY
Dilaurato de dibutil estanho	Biocat 911	Biofragane
Surfactante	L6900	Flexível PU/Momentive
Água deionizada		Laboratório de Química da Unisinos

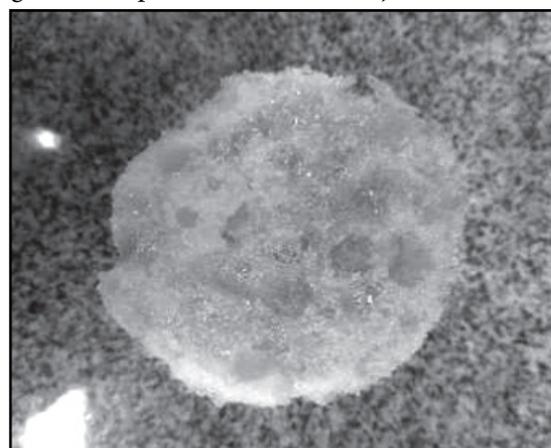
Fonte: As autoras (2021).

Inicialmente, estudou-se a utilização de surfactante à base de silicone, onde as formulações apresentaram tempo de cura reduzido e não ocorreu o fenômeno de retração da espuma após a cura, fenômenos decorrentes da maior estabilização do sistema, proporcionada por ele. Contudo, a espuma apresentou dificuldades de expansão e células demasiado abertas, demonstrado na figura 1. Ainda, foi observado na etapa de pré-mistura da espuma um aspecto leitoso, indicando possível incompatibilidade do produto com os demais reagentes. A partir do comportamento evidenciado, conclui-se que o surfactante sob estudo mostrou-se ser inadequado para o processo, optando-se por não utilizá-lo.

A funcionalização do óleo vegetal foi realizada pelo método de hidroxilação direta, descrito por Monteavaro *et al.* (2005), onde inicialmente ocorre o ataque do ácido per fórmico, gerado à dupla ligação do óleo vegetal, formando um intermediário epóxido e, subsequentemente, ocorre a abertura do anel, ficando um grupo hidroxila e um grupo formiato ligados à estrutura do glicerol (COSTA, 2007). O óleo de linhaça, na quantidade de 350g e 161 mL de ácido fórmico

85% (m/m), foi misturado à temperatura ambiente e, em seguida, foi adicionado 126 mL de peróxido de hidrogênio 35% (m/m), respeitando a relação molar de  $\text{HCOOOH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}=\text{C}$  de 3/1,5/1. O sistema foi mantido sob agitação média de 1510 rpm a 65 °C, por 5 horas. A figura 2 mostra a evolução da reação até o aspecto final do polioli.

Figura 1 – Espuma PU com utilização do surfactante



Fonte: As autoras (2021).

Figura 2 – Evolução da funcionalização do óleo de linhaça e aspecto final do polioli (4)



Fonte: As autoras (2021).

O polioli de óleo de linhaça foi caracterizado pelos índices de acidez, hidroxila e funcionalidade. O índice de acidez do polioli de óleo de linhaça foi realizado, conforme a norma ASTM D1639-90 [65] (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1990) e descrito por Ourique (2016), enquanto a acidez do isocianato seguiu o mesmo procedimento com solubilização da amostra em tolueno. O índice de hidroxila do óleo de linhaça é determinado por titulação, segundo a norma ASTM D1957-86 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1986). Após a determinação do índice de OH, pode-se determinar a funcionalidade (f) do polioli, através da equação 1, onde MM é a massa molar do óleo vegetal (863,75 g/mol), IOH, o índice de hidroxila do óleo vegetal (mg KOH/g) e 56000 a massa molar de KOH (mg/mol).

$$f = \frac{MM \cdot IOH}{56000} \quad (1)$$

A síntese da espuma PU foi realizada pelo método one-shot, diretamente em molde plástico, conforme tabela 2. O polioli de óleo de linhaça foi previamente aquecido a 40 °C, de modo a diminuir a viscosidade e proporcionar melhor homogeneização com os demais reagentes, facilitando a inserção de ar na mistura durante a agitação. Adicionaram-se o catalisador e o agente de expansão e realizou-se a agitação para homogeneização dos reagentes. O isocianato MDI foi então adicionado e imediatamente a mistura foi agitada por aproximadamente 60 segundos, sob rotação média de 300 rpm e então colocada em descanso, para que ocorresse a expansão. O índice de isocianato utilizado foi de 105, ou seja, 5% (m/m) de excesso em relação à estequiometria. A figura 3 apresenta os corpos de prova da espuma desenvolvida.

Figura 3 – Corpos de prova da espuma PU desenvolvida



Fonte: As autoras (2021).

A formulação desenvolvida está descrita na tabela 2, onde o percentual dos reagentes foi fixado em relação à quantidade de polioli.

Tabela 2 – Formulação final, utilizada na síntese de PU, expressa em massa

Reagentes	Formulação Razão molar NCO/OH=1,5
Polioli de óleo de linhaça	10 g
Isocianato MDI	9,75 g
Catalisador	0,2 g
Agente expensor	0,4 g

Fonte: As autoras (2021).

A espuma foi caracterizada por densidade, espectroscopia de infravermelho, (FTIR\_ATR), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de dureza, compressão, reatividade, grau de inchamento e parâmetro de solubilidade. Para a determinação da densidade aparente, a amostra foi medida com auxílio de paquímetro, em dimensões de 30x30x10 mm, cortada, e sua massa foi verificada em balança analítica com precisão de 0,0001 g.

As análises por FTIR\_ATR foram realizadas no laboratório de análises da UNISINOS, com espectrofotômetro ATR Sampling Accessories, modelo Agilent Cary 630, com Transformada de Fourier, usando cristais de Seleneto de Zinco (ZnSe), com 32 scans, abrangendo a região entre 650 e 4000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 8 cm<sup>-1</sup>.

A estrutura morfológica da espuma PU foi analisada em microscópio eletrônico de varredura Me Jeol, modelo JSM-6510LV, operando com 40 kV em modo de detecção de elétrons secundários e aumento de 40 e 1000 vezes e metalização com ouro. Através do software SEM Controle User Interface versão 3.01, obtiveram-se valores de área e diâmetro médio de células. A análise de microscopia óptica da espuma PU foi realizada em estereomicroscópio Zeiss modelo Stemi 508, operando com aumento de 25 vezes e software Zen 3.0 BLUE edition. Ambas as análises foram realizadas no laboratório de Estudos Avançados em Materiais da Universidade FEEVALE de Novo Hamburgo/RS.

As amostras foram submetidas ao ensaio de dureza em cinco corpos de prova, conforme ASTM D2240, com durômetro Kori Seki MFG. CO. LTD de banca-da, com ponta aguda, tipo Shore A, no laboratório de Polímeros da UNISINOS. O ensaio de resistência à compressão foi realizado no Laboratório de Ensaios

Mecânicos da UNISINOS, com equipamento MTS modelo 650A, segundo a norma ASTM D 1621-00, com velocidade de ensaio de 0,04 mm/s, célula de carga de  $0,17 \pm 0,03$  kPa e corpos de provas em dimensões de 50mmx50mmx35mm em formato retangular.

A reatividade da espuma foi verificada, através do monitoramento dos tempos de creme, gel e fim de reação. Em recipiente plástico, o polioliol e os aditivos foram adicionados e homogeneizados. Em seguida, o cronômetro foi acionado e adicionou-se o isocianato, sob temperatura ambiente. O sistema foi agitado por aproximadamente 60 segundos e, então, deixado em repouso até finalizar a expansão. O tempo de gel foi verificado com auxílio de espátula, observando a formação de fio fino e flexível, e o tempo de fim da reação foi verificado ao toque, até não ter mais aderência. Ainda, observou-se o tempo de crescimento, onde não ocorresse mais o crescimento visual. O cronômetro continuou acionado até o fim da reação.

Para análise do grau de inchamento e parâmetro de solubilidade, as amostras de espuma foram preparadas em dimensões de 30x30x15mm, medidas com paquímetro e imersas em 80 mL dos solventes hexano, acetato de etila, água e tolueno, em duplicata e, sob temperatura ambiente na ausência de luz, por 15 dias. Decorrido esse tempo, as amostras foram retiradas da submersão e o volume novamente verificado. O grau de inchamento no equilíbrio é representado pelo parâmetro  $Q$  e determinado experimentalmente, através da equação 2. Enquanto isso, o parâmetro de solubilidade é determinado de acordo com o respectivo parâmetro do solvente, utilizado em uma curva de tendência gaussiana,

$$Q = \frac{V_f - V_i}{V_i} \quad (2)$$

onde:  $V_i$  é volume inicial da amostra de espuma, antes da imersão; e  $V_f$  é volume final no equilíbrio da amostra de espuma, após a imersão.

### 3 Resultados e discussão

O índice de OH, obtido para o polioliol, foi de 150 mg KOH/g, coerente com valores da literatura para formulação de espumas poliuretano que variam de 120 mg KOH/g a 660 mg KOH/g (VERONESE, 2009). Além da concentração de insaturações do óleo, o índice de OH depende também da conversão das reações de funcionalização, diferentes para cada álcool e óleo. A partir do índice de OH, obteve-se uma funcionalidade igual a 2,3, em que uma comparação do resultado desse trabalho, com valores já publicados por Gandolfi (2016) e Rosa (2020), para outros materiais,

revelou que tanto o índice de OH, obtido como a funcionalidade encontram-se satisfatório, para utilização em sistema poliuretano, contudo abaixo da faixa usual requerida para espumas rígidas.

O índice de acidez do isocianato resultou em 0,025 % em conformidade com o especificado pelo fabricante e assegurando a eficácia do produto. O polioliol produzido apresentou índice de acidez de 95,39 mg KOH/g, valor considerado elevado, já que estudos mostram que índices de acidez superiores a 8 mg KOH/g, para alguns tipos de polióis, pode levar a um retardo na reação de polimerização do poliuretano (OURIQUE, 2016), sugerindo excesso de ácido fórmico restante, que pode ser também evidenciado pelo odor característico no polioliol produzido.

A espuma PU desenvolvida apresentou densidade aparente de  $84 \text{ kg/m}^3$ , acima de valores usualmente utilizados para espumas comerciais, na ordem de  $28 - 50 \text{ kg/m}^3$  (CASTIGLI, 2003). Dessa forma, a densidade encontrada é compatível com material semirrígido e possui relação com o teor de agente expensor (água) utilizado.

A tabela 3 apresenta tempos de creme, gel, crescimento e fim de reação da espuma PU desenvolvida. Observou-se um retardo no tempo de início de expansão, com tempo de creme de 50 segundos, superior ao encontrado na literatura, que descreve essa etapa como sendo muito rápida (VILAR, 1999). O tempo de gel foi considerado como o tempo, em que foram formados os primeiros tirantes de espuma, quando tocada (BOLSONI, 2008; SOARES, 2012). O tempo de crescimento foi estimado, até o momento em que não houve mais variação visual no tamanho da espuma, enquanto o tempo de fim de reação foi estipulado, quando não houve mais aderência da espuma, quando tocada levemente. Durante a etapa de crescimento, a espuma atingiu aproximadamente 80% de seu tamanho total na primeira hora e decorrido esse tempo, o crescimento deu-se mais lentamente.

Tabela 3 – Tempos de creme, gel, crescimento e fim de reação da espuma PU produzida

Tempo de creme	50 segundos
Tempo de gel	120 segundos
Tempo de crescimento	1,5 h
Tempo de fim de reação	2 h

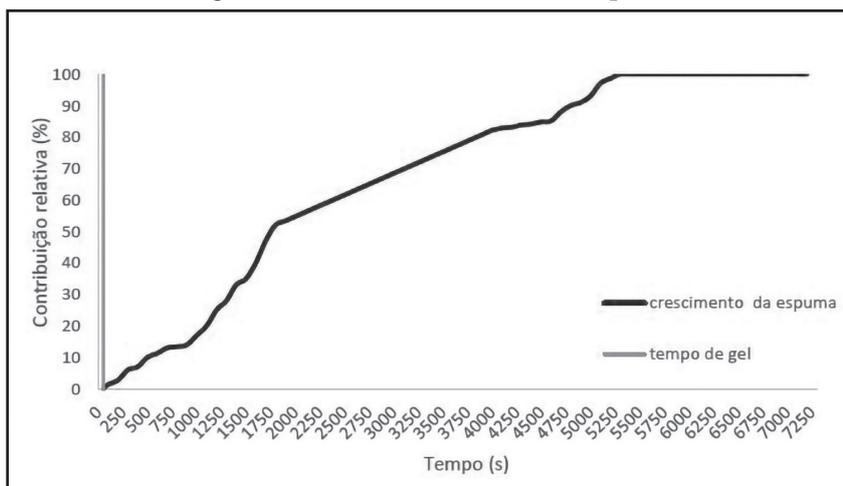
Fonte: As autoras (2021).

A figura 4 apresenta o perfil de crescimento da espuma, em que se observa um aumento progressivo do crescimento da espuma até 5250 segundos, a partir do

qual um platô é observado. Ainda, as pequenas variações observadas no perfil podem ser associadas a um processo inconstante ou pouco eficiente de agitação. Em relação ao tempo de gel, observa-se um aumento significativo já nos primeiros instantes reacionais. Os tempos de reatividade encontrados demonstram-se superiores aos valores, associados a espumas rígidas e em comparação com espuma oriunda de polioli

comercial, como no estudo de Reichert (2004), que utilizou MDI e poliéster saturado, obtendo tempos de creme, gel e fim de reação de 8 s, 14 s e 120 s, respectivamente. Tempos de creme baixos indicam alta reatividade do polioli e, dessa forma, pode-se associar que o tempo de creme elevado encontrado possui relação com o valor de índice de hidroxila do polioli, de 150 mg KOH/g.

Figura 4 – Perfil de crescimento da espuma

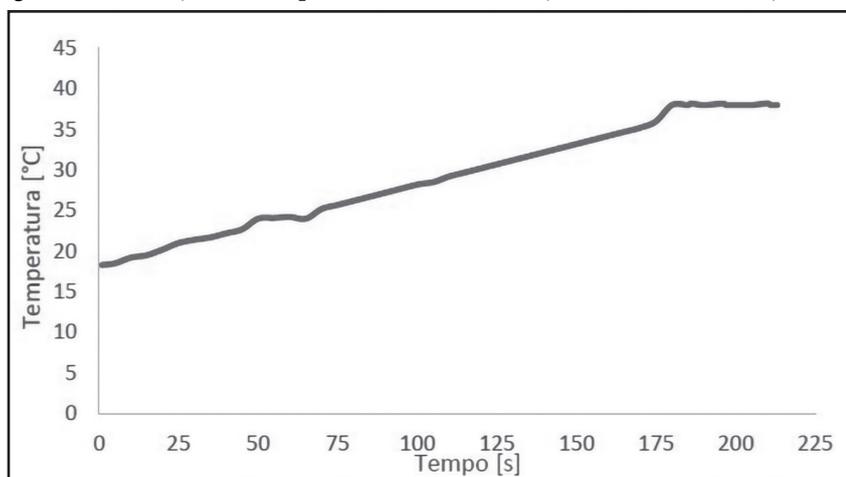


Fonte: As autoras (2021).

A figura 5 apresenta a evolução da temperatura reacional da espuma até 213 segundos, após colocada em repouso para expandir. Observa-se uma evolução linear crescente, variado de 18,3 °C até 38 °C. A estabilização da temperatura, no valor máximo, deu-se em 180 segundos, coerente com valores médios da literatura, apresentados por Vilar (1999) de 120 segundos. A evolução da temperatura

reacional está em conformidade com a descrição de Vilar (1999), a qual demonstra que a temperatura da espuma na etapa de gel atinge 50% a 70% de seu valor máximo. Tempos elevados para expansão e fim de reação da espuma podem estar associados a fatores como pouca estabilização do sistema pela falta de surfactante e baixo índice de reatividade do polioli.

Figura 5 – Evolução da temperatura até estabilização durante a formação da espuma



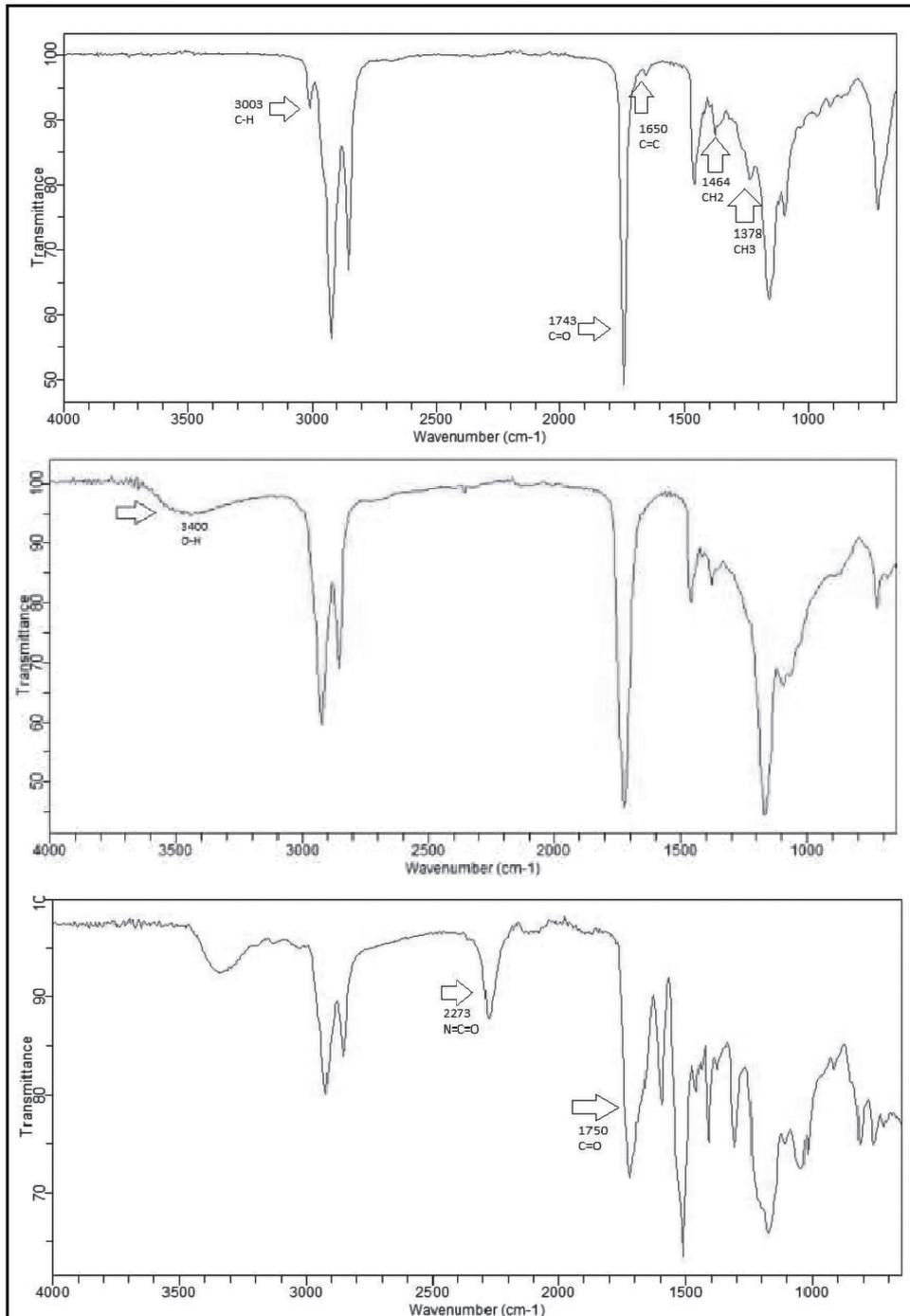
Fonte: As autoras (2021).

A figura 6 mostra os espectros do óleo de linhaça, do poliol de óleo de linhaça e da espuma PU, respectivamente.

No espectro do óleo de linhaça, foram verificadas bandas de absorção, características de óleo vegetais, como a banda em  $3003\text{ cm}^{-1}$ , decorrente de alcenos dissustituídos. Em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , observa-se

a presença de bandas características do estiramento  $\text{C}=\text{C}$  que confirmam a ocorrência de insaturações nas cadeias carbônicas do óleo. Em  $1743\text{ cm}^{-1}$ , é observado a banda correspondente à vibração do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), enquanto em  $1378\text{ cm}^{-1}$  e  $1464\text{ cm}^{-1}$ , observam-se deformações angulares, atribuídas aos grupos carbônicos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente.

Figura 6 – Espectro do óleo de linhaça cru, do poliol e da espuma, respectivamente



Fonte: As autoras (2021).

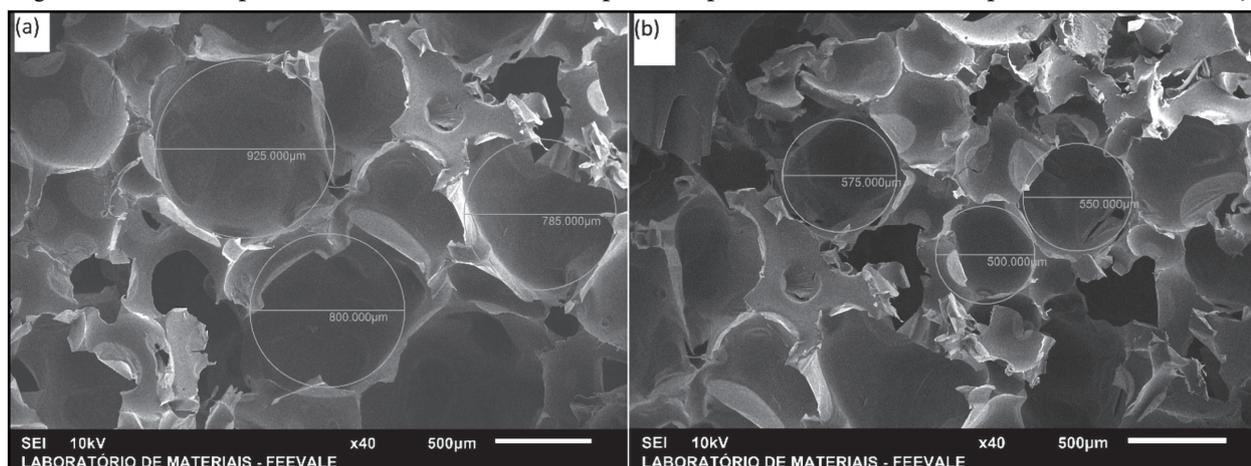
No espectro do polioliol, observa-se a banda em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada ao estiramento OH, evidenciando a abertura residual do anel epóxico. Como a intensidade da banda depende da concentração de hidroxilas, confirma-se a baixa conversão de insaturações em ligações OH (ROSA, 2020; VERONESE, 2009). Quando se compara o espectro do óleo de linhaça cru com o polioliol, nota-se o desaparecimento das bandas referentes ao estiramento de alcenos dissubsituídos em  $3003\text{ cm}^{-1}$  e em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , indicando que ocorreram reações de adição nessas insaturações. No espectro da espuma de PU, é possível observar algumas bandas características em comum com o polioliol, como a banda de grupos OH, também pouco intensa. O pico mais intenso em  $1750\text{ cm}^{-1}$  pronuncia-se para estiramentos da dupla da carbonila (C=O), oriunda de uma função aldeído, cetona e, principalmente, a carbonila do grupamento uretano. Ainda, observa-se um pico alargado e sobressalente na região de  $2273\text{ cm}^{-1}$ , indicando a presença de grupos isocianatos remanescentes que não deram origem, portanto, a grupos uretânicos. Além disso, os picos largos e mais aglomerados na região de  $1720$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  indicam a presença de ligações C=O e C-N, confirmando a existência de grupos uretânicos da estrutura do PU.

A análise de dureza *Shore A* da espuma resultou na média de  $10 \pm 3\text{ Sha}$ , apresentando ampla variação em diferentes pontos da superfície em razão de sua heterogeneidade. A formação de células abertas pode

ser considerado o maior contribuinte para o resultado de dureza mais baixo do que usualmente encontrado em estudos anteriores, para espumas derivadas de óleo vegetal (ROSA, 2020; SILVA, 2003; SOEIRO, 2017; VERONESE, 2009). Além da estrutura celular, acredita-se que o excesso de ácido fórmico presente no polioliol possa ter participação no desempenho do ensaio de dureza. O ácido fórmico pode ser utilizado e vem sendo testado como agente expander, reagindo com isocianato e formando gás carbônico e monóxido de carbono que expandem a espuma. Essa geração de gás, segundo a literatura, pode ser duas vezes maior (em termos molares) do que a expansão com água (VILAR, 1999). Contudo, diferentemente da utilização dela, não são formados segmentos rígidos de poliureia, que aumentam a dureza da espuma, além do calor despreendido da reação ser muito baixo. Assim, pode-se associar que grande parte da reação de expansão da espuma foi contribuição do ácido fórmico remanescente, gerando poucos segmentos rígidos de poliureia. Além disso, notou-se que o calor despreendido da reação aparenta ser baixo em decorrência da baixa temperatura, durante a expansão, apesar da espuma apresentar uma boa expansão em termos de tamanho dimensional, corroborando com essa associação.

A figura 7 apresenta a análise de MEV, com as micrografias da espuma de poliuretano, com células mais abertas (a) e mais fechadas (b), sendo possível confirmar a heterogeneidade na estrutura da espuma.

Figura 7 – Microscopia eletrônica de varredura da espuma de poliuretano, derivada de polioliol de óleo de linhaça



Fonte: As autoras (2021).

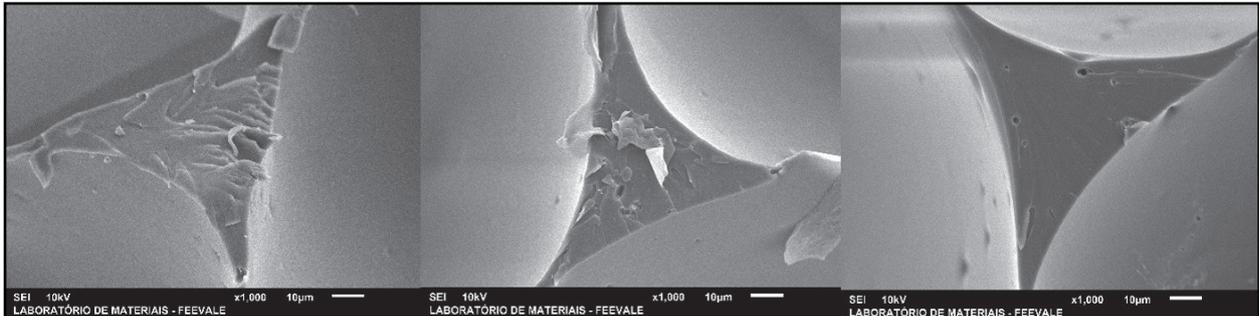
As células maiores apresentaram diâmetro médio de  $837\text{ }\mu\text{m}$  e as células menores  $541\text{ }\mu\text{m}$ . Suas áreas variam de  $502\text{ }\mu\text{m}^2$  a  $1075\text{ }\mu\text{m}^2$ , para células maiores, enquanto que, para as células menores,

varia de  $152\text{ }\mu\text{m}^2$  a  $182\text{ }\mu\text{m}^2$ . Observa-se que as células possuem tendência de formato esférico, apesar da existência de muitas células colapsadas, com paredes rompidas, em decorrência da pouca estabilização

da estrutura celular, fenômeno também observado no estudo de Fang *et al.* (2016) com polioli de óleo de soja. A figura 8 mostra imagens da parede celular, onde se observa paredes mais espessas (regiões porosas e lisas) que causam aumento na resistência à compressão do material, pois, segundo Silva (2020), a irregularidade na distribuição celular pode

ser associada a maior ramificação de polióis, onde se tem grupos OH em posições variadas, o que tende a formar células mais alongadas. O estudo de Soares (2012) demonstra que o controle do diâmetro dos poros está fortemente associado com a agitação da mistura, em que maiores velocidades tendem a gerar poros menores.

Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura das paredes da espuma de poliuretano de polioli de óleo de linhaça com aumento de 1000x

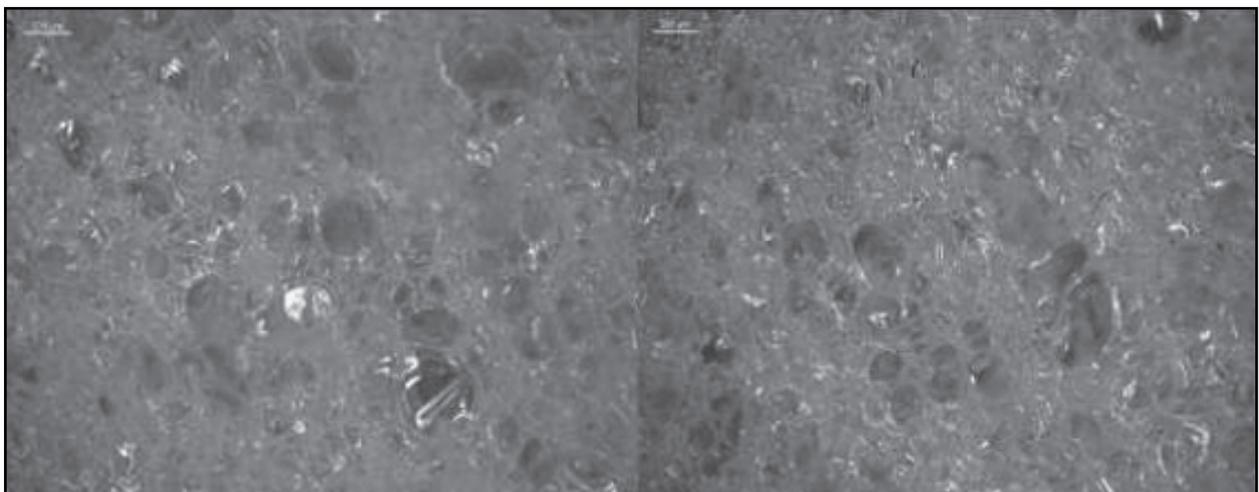


Fonte: As autoras (2021).

Na figura 9, está disponível a imagem de microscopia óptica, em que se nota uma aleatoriedade e alternância entre células maiores e menores. Contudo, a grande parte delas em formato esférico, característica típica de espumas com livre expansão, sem pressão de compressão de molde. Além disso, outro fator que pode ser considerado como influência na formação das células é a elevada viscosidade do polioli de óleo de linhaça que, além de evitar a fácil mistura dos reagentes, dificulta o rompimento da membrana da célula. Uma agitação excessivamente vigorosa pode resultar em nucleação demasiada, durante a mistura, tornando as

células muito delgadas na etapa de crescimento, o que pode ocasionar coalescência e surgimento de rasgos, sendo outro ponto a ser considerado (LOPES, 2009). Ainda, quanto maior a área de interface celular maior a energia superficial. Por isso, tem-se que uma espuma de menor densidade é menos estável, devido a células em forma de polígono. Por fim, apesar da espuma apresentar notável rompimento celular, o formato das células estáveis demonstrou-se menos alongado ou elíptico do que diversos resultados da literatura (CASTIGLI, 2003; PINTO, 2007; ROSA, 2014; ROSA, 2020), em decorrência possivelmente da maior densidade obtida.

Figura 9 – Microscopia óptica com aumento de 25 vezes da espuma de poliuretano de óleo de linhaça



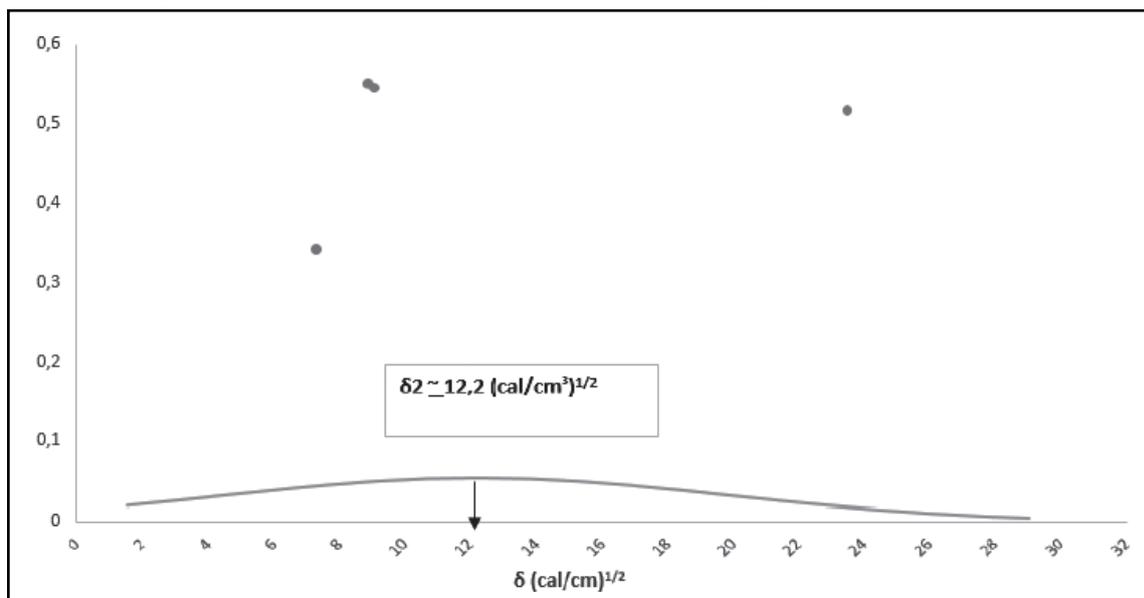
Fonte: As autoras (2021).

No ensaio de compressão, a espuma apresentou uma zona elástica bem definida, com força de escoamento de  $428,6 \pm 0,6$  kPa e força máxima de compressão de  $116,6 \pm 3$  kPa, semelhante aos trabalhos de Santos (2016), Veronese (2009) e Bolsoni (2008), onde Bolsoni (2008) atingiu resistência à compressão de 157 kPa, com densidade de  $40 \text{ kg/m}^3$  e índice de OH de 390 mg KOH/g, para espuma de MDI e poliéster. Após interrompida a força de compressão, observou-se que a espuma desenvolvida apresentou considerável tenacidade, pois houve retorno de aproximadamente 10% do volume inicial que, corroborando com o resultado de densidade aparente e alta tensão de escoamento, indica a formação de uma espuma semirrígida. Segundo Alimena (2009), a resistência à compressão de espumas comerciais, com densidade de núcleo em  $32 \text{ kg/m}^3$  é de 100,3 kPa, e as diferenças na eficiência quanto à resistência à compressão ocorrem, devido ao número de hidroxilas,

e a posição que o grupo OH se encontra em relação à estrutura de cada óleo vegetal, entendendo-se que cada óleo vegetal terá um determinado desempenho, independente de certas propriedades em comum.

O grau de inchamento da espuma de poliuretano está na tabela 4, onde é possível observar que a espuma apresentou um perfil de solubilidade semelhante frente aos solventes estudados. O maior grau de inchamento foi verificado para o solvente tolueno e o menor grau de inchamento, para o solvente hexano, demonstrando uma boa interação entre o solvente e o polímero PU, desenvolvido no caso do tolueno. A análise de verificação do grau de inchamento da espuma apresentou resultado satisfatório, pois nenhuma amostra se dissolveu nos diferentes solventes testados, demonstrando boa reticulação. Já o parâmetro de solubilidade da espuma foi de  $12,21 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ , conforme observado, segundo a curva de Gauss, na figura 10.

Figura 10 – Gráfico do parâmetro de solubilidade pelo grau de inchamento (Q)



Fonte: As autoras (2021).

O grau de inchamento em espumas comerciais, derivadas de poliéster é também menor para o solvente hexano, na faixa de 0,11 a 0,42, enquanto para acetato de etila varia de 1,1 a 1,45. O valor do grau de inchamento das espumas está relacionado com a natureza do polioli utilizado, desse modo, quanto mais hidroxilas o polioli exibir, maior tenderá a ser a reticulação e menor o grau de inchamento, pois as interações entre as cadeias poliméricas são maiores do que as interações polímero/solvente (SOARES, 2012).

Tabela 4 – Grau de inchamento da espuma PU de polioli de óleo de linhaça em diferentes solventes

Solvente	Q
Tolueno	0,5513
Acetato de etila	0,5453
Água	0,5159
Hexano	0,3412

Fonte: As autoras (2021).

As caracterizações da espuma de poliuretano desenvolvida demonstraram que ela apresentou um comportamento característico, evidenciado em espumas semirrígidas, com potencial para ser aplicada na indústria de poliuretanos. Entretanto, estudos sequenciais são importantes, visando aumentar o desempenho do polioli de óleo de linhaça, como fazer uso de aditivos compatíveis e mais adequados com o sistema e otimizar o processo na etapa de pré-polimerização.

#### 4 Considerações finais

A partir dos estudos realizados, observou-se que é viável o uso do óleo de linhaça para obtenção de um polioli vegetal e utilização em espumas de PU com MDI, obtendo um material com propriedades similares ao utilizado no mercado. Porém, os estudos demonstraram que é necessário um seguimento, visando melhorar o processo de funcionalização, como maior estudo do tempo reacional e melhor controle de parâmetros como: agitação e temperatura. Além disso, considera-se viável estudar outras formas de funcionalização que proporcionem menor viscosidade ao polioli.

#### Referências

ALIMENA, L. A. M. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química**. 2009. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1639-90**: standard test method for acid value of organic coating materials. West Conshohocken, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1957-86**: standard test method for hydroxyl value of fatty oils and acids. West Conshohocken, 1986.

BOLSONI, Elisandra. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo**. 2008. 137 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CASTIGLI, W. C. **O efeito da água como agente de expansão em algumas propriedades mecânicas de espumas rígidas de poliuretano**. 2003. 25 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) –

Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CLEMENTE, M. *et al.* Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 982- 988, 2014. DOI: 10.5935/0100-4042.20140154.

COSTA, A. P. O. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis**. 2007. 147 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

FANG, Z. *et al.* Novel synthesis of a soy-based polyol for a polyurethane rigid foam. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90771-90776, 2016. DOI: 10.1039/C6RA20855J.

FAZENDA, J. M. R. (org). **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 2. ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995.

GANDOLFI, M. **Desenvolvimento de um pré-polímero de uretana a base de óleo de mamona e tolueno diisocianato (TDI)**. 2016. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: synthesis and characterization. **Progress in Organic Coatings**, v. 80, p. 39-48, 2015. DOI:10.1016/j.porgcoat.2014.11.017.

LOPES, R. V. V. **Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça (*Linus usitatissimum L.*) e maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa Degener*): preparação e caracterização**. 2009. 83 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MONTEAVARO, L. *et al.* Thermal stability of soy-based polyurethanes. **Polímeros**, v. 15, n. 2, p. 151-155, 2005. DOI: 10.1590/S0104-14282005000200018.

OURIQUE, P. A. **Preparação e caracterização de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia a partir de fontes renováveis**. 2016. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

PEREIRA, P. H. L. **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica**. 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) –

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PINTO, E. R. P. **Estudo do sistema celulosa bacteriana-poliuretana para a produção de novos compósitos**. 2007. 170 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

REICHERT, J. C. R. **Produção e caracterização de espumas flexíveis de poliuretano reciclável**. 2004. 62 f. Relatório de Estágio (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

ROSA, G. M. **Viabilidade na utilização do óleo de baru na síntese de poliuretanas**. 2020. 103 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2020.

ROSA, J. R. **Oxipropilação total e parcial de resíduos lignocelulósicos e oxipropilação parcial de celulose bacteriana para produção de poliois e obtenção de material bifásico monocomponente**. 2014. 119 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SANTOS, F. A. P. **Caracterização de blocos flutuantes de espuma de poliuretano**. 2016. 52 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

SILVA, E. H. P. **Síntese e caracterizações da espuma rígida de poliuretano derivada de óleos vegetais dopada com hidróxido de alumínio**. 2020. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Cornélio Procopio, 2020.

SILVA, R. V. **Compósito de resina de poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais**. 2003. 157 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**. 2012. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

SOEIRO, E. C. **Análise da viabilidade da utilização como isolante térmico de um compósito de poliuretano/pó de macambira**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

TM TECNOLOGIA DE MATERIAIS. **Versátil, poliuretano ganha espaço no mercado de soluções “sob demanda”**. 2018. Disponível em: <https://tecnologiademateriais.com.br/portaltm/versatil-poliuretano-ganha-espaco-no-mercado-de-solucoes-sob-demanda/>. Acesso em: 1º maio 2021.

VERONESE, V. B. **Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais**. 2009. 121 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1999.

YANPING, Y.; ZHU, Q. **The development of polyurethane**. *Materials Science Materials Review*, v. 1, n. 1, p. 1-8, 2017. DOI:10.18063/msmr.v1i1.507.