

# Comportamento térmico de compósitos preparados com grafite e diferentes poliuretanas comerciais.

Pinto B. V, Ferreira A. P. G, da Silva J. R, Cervini P., Cavalheiro E. T. G\*

*Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos/SP-Brasil*

Received: 04/09/2015; Accepted: 22/10/2015

Available online: 30/10/2015

## Resumo

Compósitos preparados a partir de grafite e de resinas poliuretanas tanto de origem vegetal como derivadas de petróleo (Poly-Optic 14-11 e Poly 74-29) foram preparados e caracterizados por técnicas termoanalíticas. A Termogravimetria foi usada para determinar o teor exato de grafite presente em cada compósito, além da estabilidade térmica dos materiais resultantes. Já a Análise Térmica Diferencial foi usada para caracterizar a natureza dos eventos de degradação térmica. Estudos similares foram estendidos para as resinas originais sem grafite.

**Palavras-chave:** compósitos, grafite-poliuretana, termogravimetria

## Abstract

Composites prepared from graphite and polyurethane resins derived from vegetable oil and petroleum (Poly-Optic 14-11 e Poly 74-29), were prepared and characterized by Thermoanalytical techniques. Thermogravimetry was used to determine the exact content of graphite in each sample and the thermal stability of the resulting material. Differential Thermal Analysis data were also used to characterize the nature of the thermal events. Similar studies were extended to the starting resins without graphite.

**Keywords:** composites, graphite-polyurethane, thermogravimetry

## 1. Introdução

A poliuretana (PU) é um polímero formado pela reação entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila proveniente de um álcool polifuncional, normalmente chamado de poliál. Pertence a uma importante classe de materiais poliméricos, os quais se apresentam em uma grande variedade de formas como espumas, adesivos, fibras, etc., e aplicados em diversas áreas como medicina, eletrônica, embalagens, engenharia, entre outros [1]. As PUs também são usadas como aglutinantes na preparação de compósitos com grafite, visando a preparação de eletrodos de trabalho em técnicas eletroanalíticas [2].

Segundo Tallman e Petersen, um eletrodo compósito é um material que consiste de pelo menos uma fase condutora combinada com pelo menos uma fase aglutinante [3]. O aglutinante normalmente não é um material condutor, mas promove a retenção mecânica das partículas de grafite, a fase condutora, e está presente em quantidade suficiente para manter a condutividade do material.

Neste trabalho, as resinas poliuretanas são os aglutinantes e o grafite é a fase condutora.

O uso de materiais poliméricos como aglutinantes na preparação de eletrodos compósitos apresenta uma série de vantagens, como resistência mecânica, estabilidade em meios não aquosos e aplicações em análise com fluxo. As

poliuretanas, em especial, reúnem ainda, a vantagem de apresentar menor entumescimento, em relação a outros aglutinantes poliméricos, mesmo em meio aquoso [2]. Ganho de sensibilidade, simplicidade de preparação, renovação de superfície, possibilidade de incorporação de modificadores e relativa repetibilidade da área ativa são outras características observadas em eletrodos compósitos grafite-poliuretana [2, 4].

A análise térmica tem sido aplicada na caracterização de materiais compósitos grafite-poliuretana, usados como eletrodos de trabalho em determinações voltamétricas de amostras ambientais, inorgânicas e farmacêuticas [5-13].

Em um trabalho recente, Ferreira e colaboradores [14] investigaram as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de eletrodos compósitos à base de grafite e poliuretana de origem vegetal em diferentes proporções.

No presente trabalho, essa investigação térmica é estendida para eletrodos compósitos preparados com grafite e duas poliuretanas derivadas de petróleo.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiais e métodos

\* Corresponding author: Tel.: +55 (16) 3373-8054

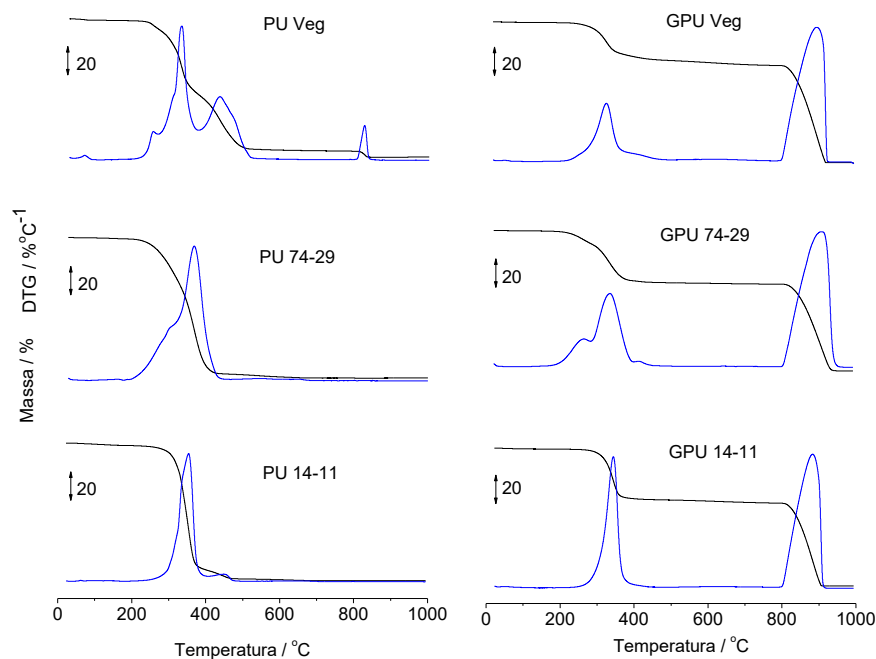
E-mail address: [cavalheiro@iqsc.usp.br](mailto:cavalheiro@iqsc.usp.br) (Éder Tadeu Gomes Cavalheiro)

Pó de grafite, tamanho da partícula < 20  $\mu\text{m}$  (Aldrich, USA) e resinas poliuretanas originais vegetal derivada do óleo de mamona (Poliquil, Brasil), além de duas derivadas de petróleo Poly-Optic 14-11 e Poly 74-29 (Moldflex Modelagem), foram utilizados na preparação dos compósitos.

A resina poliuretana vegetal (PU Veg) derivada do óleo de mamona foi preparada misturando 1,1 g de pré-polímero (A-249) e 0,90 g de polioliol (B-471), de acordo com instrução dos fabricantes. As resinas poliuretanas derivadas de petróleo foram preparadas em uma razão de mistura dos componentes A e B, 1:1 (v/v) para Poly-Optic 14-11 (PU 14-11) e 1:1 (m/m) para a Poly 74-29 (PU 74-29). As PUs obtidas foram misturadas com pó de grafite em um almofariz de vidro, durante tempo compatível com a cura de cada material, a fim de obter compósitos com teor de grafite de 60% (m/m).

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta as curvas TG e DTG, para as poliuretanas sem grafite, chamadas originais (Fig. 1.a) e os compósitos GPU (Fig. 1.b). Os intervalos de temperatura e dados quantitativos de perda de massa, resíduos e % de grafite, são apresentados na Tabela 1.



**Figura 1:** Curvas TG/DTG das poliuretanas originais (a) e dos compósitos (b) sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ , vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguida da queima em ar até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , na razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em suporte de amostra aberto de  $\alpha$ -alumina.  $m = 7,0 \pm 0,1 \text{ mg}$ .

As curvas apresentadas na Figura 1 revelaram que a poliuretana original de origem vegetal (PU Veg) apresenta perdas de massa atribuídas, respectivamente, à liberação de voláteis, degradação em dois eventos, e queima de resíduo carbonizado, ao trocar a atmosfera para ar. Segundo a curva DTG, o evento de degradação, representado pela segunda perda de massa se divide em dois processos sucessivos e sem resolução adequada para definição do final do primeiro e do início do segundo.

No caso da PU 74-29, a decomposição se dá em duas etapas de perda de massa na curva TG. A primeira delas na

As curvas TG e DTA foram obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio (ultrapuro, Linde FID 5,0) ou ar comprimido purificado e seco, com vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ , razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  e intervalo de temperatura de  $25$  a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foram utilizados suportes de amostra abertos, de  $\alpha$ -alumina e massa de amostra da ordem de  $7,0 \pm 0,1 \text{ mg}$ , pesadas com precisão de  $\pm 1 \mu\text{g}$ , diretamente em um módulo simultâneo TG-DTA SDT Q-600 gerenciado pelo software Thermal Advantage® (v. 2.5.0.256), ambos da TA-Instruments. As curvas foram obtidas iniciando-se o experimento em atmosfera de nitrogênio, entre a temperatura ambiente até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , considerando que, nesta temperatura, a decomposição do polímero foi completa. Em seguida a atmosfera do forno foi trocada para ar e o experimento estendido até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , para queima do material carbonizado.

verdade se divide em dois processos consecutivos, sem resolução, segundo a curva DTG. O ligeiro aumento da massa residual em ar ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), quando comparada àquela obtida em  $\text{N}_2$  ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pode ser relacionado a um processo de oxidação da fase inorgânica residual, ou à precisão da balança, que segundo o fabricante é da ordem de  $0,5 \%$ .

A PU 14-11 apresenta uma etapa de perda de voláteis, seguida da decomposição em duas etapas sucessivas, segundo as curvas TG e DTG.

**Tabela 1:** Resultados obtidos das curvas TG das poliuretanas originais (PU) e seus respectivos compósitos em grafite (GPU)

Amostra	$\Delta m_1$ (%) $\Delta T$ (°C)	$\Delta m_2$ (%) $\Delta T$ (°C)	$\Delta m_3$ (%) $\Delta T$ (°C)	$\Delta m_4$ (%) $\Delta T$ (°C)	% Resíduo (N <sub>2</sub> ) (800 °C)	% Resíduo (Ar) (1000 °C)	% Grafite	Pico DTA °C
PU Veg	1,11 25,0 – 103,1 (liberação de voláteis)	52,9 179,2 – 371,8 (degradação)	38,4 371,8 – 642,5 (degradação)	4,2 642,5 – 849,9 (queima)	6,21	2,13	64,5	331,54; 501,35 (endo) 478,89; 508,54 (exo)
GPU Veg	22,9 182,8 – 382,0 (degradação)	7,45 382,0 – 500,5 (degradação)	68,7 790,3 – 941,9 (queima)		68,9	0,32		357,59 (endo) 911,05 (exo)
PU 74-29	96,2 105,1 – 450,4 (degradação)	2,87 450,4 – 697,7 (degradação)			0,41	0,53	61,2	302,79 (exo) 342,32 (endo)
GPU 74-29	35,3 105,1 – 398,3 (degradação)	1,30 398,3 – 481,1 (degradação)	61,3 750,2 – 963,3 (queima)		61,9	0,65		352,20 (endo) 917,34 (exo)
PU 14-11	1,61 25,0 – 165,4 (liberação de voláteis)	88,3 165,4 – 403,5 (degradação)	1,45 403,5 – 689,5 (degradação)		2,73	2,56	58,3	346,81; 450,13 (exo) 383,65 (endo)
GPU 14-11	0,65 25,0 – 122,5 (liberação de voláteis)	38,2 199,1 – 783,2 (degradação)	58,6 783,2 – 929,6 (queima)		60,9	2,43		350,40 (endo) 888,59 (exo)

No compósito GPU Veg nota-se decomposição em dois eventos consecutivos de degradação, em concordância com as curvas da resina original. Segue-se a queima de carbono, ao trocar a atmosfera do forno para ar.

Em concordância com o comportamento da resina original, nas curvas TG/DTG do compósito GPU 74-29, podem ser observados dois processos de degradação do polímero, o primeiro dividido em dois picos DTG, aos quais se segue a queima de carbono ao trocar a atmosfera do forno.

No compósito GPU 14-11, nota-se a saída de voláteis, seguida da degradação em uma única etapa de perda de massa, coerente com a decomposição térmica da resina original, à qual se segue a queima do grafite residual, sob ar. A perda de massa com pico DTG em torno de 400 °C não pode ser observada no caso do compósito, devido à composição do material, na qual a massa de polímero é de 40%.

Os teores de grafite foram determinados descontando-se o resíduo deixado pelas resinas, daqueles determinados para as perdas de massa sob ar, referentes à queima do carbono, em cada caso. As resinas originais PU Veg,

PU 74-29 e PU 14-11 apresentaram resíduos de 6,21; 0,41 e 2,73%, respectivamente a 800°C e 2,13; 0,53 e 2,56% a 1000°C (Tab. 1).

Já os resíduos dos compósitos foram 68,9; 61,9 e 60,9 % (800°C) e 0,32; 0,65 e 2,43 % (1000 °C), respectivamente, para GPU Veg, GPU 74-29 e GPU 14-11.

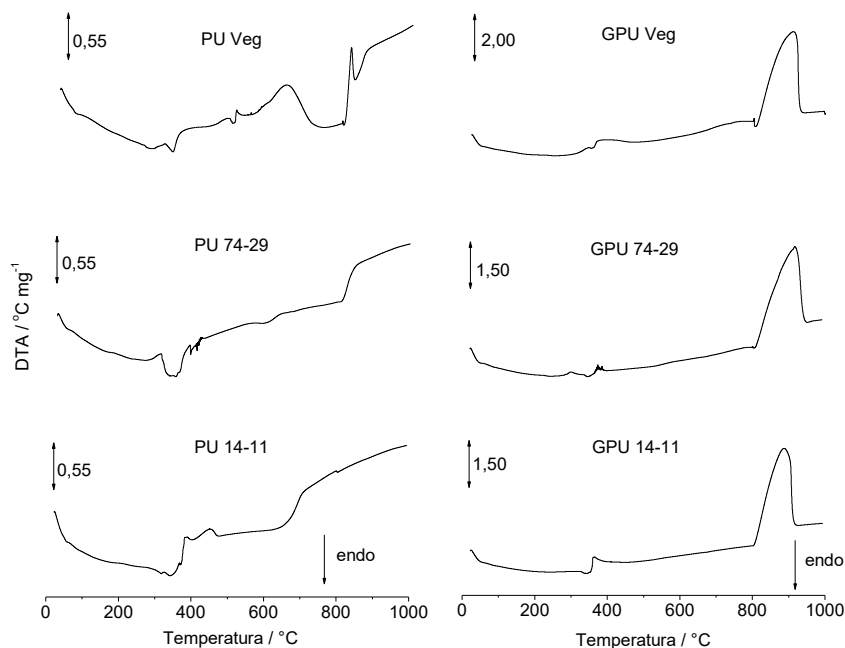
Utilizando os resíduos das poliuretanas originais e também dos compósitos foi determinado o teor exato de grafite em cada amostra, segundo a Equação 1:

$$\% \text{Grafite} = (\text{Res}_{\text{compósito N}_2} - \text{Res}_{\text{compósito ar}}) - (\text{Res}_{\text{PU N}_2} - \text{Res}_{\text{PU ar}}) \quad (1)$$

os resultados de conteúdo de grafite em cada caso são representados na Tabela 1

As curvas DTA (Figura 2), mostraram que as resinas se decompõem por meio de processos característicos, em cada caso. Assim, a resina PU Veg apresenta uma sequência de processos endotérmicos seguidos de eventos exotérmicos em atmosfera de N<sub>2</sub>, incluindo a queima de material carbonizado ao ar, quando a atmosfera do forno foi trocada. As outras resinas apresentaram processos semelhantes, mas sem evidências de material carbonizado quando a atmosfera foi trocada. Todos os eventos concordaram com aqueles observados nas curvas TG, como apresentado na Tabela 1.

Nos compósitos, há semelhanças com os processos degradativos de cada polímero, em N<sub>2</sub>, porém, devido às menores massas, esses eventos apresentam-se com menor intensidade. Destacam-se os processos de queima do carbono presente em cada compósito, que se apresentam de forma evidente como picos exotérmicos, quando a atmosfera do forno foi trocada.



**Figura 2:** Curvas DTA das poliuretanas originais (a) e dos compósitos (b) sob atmosfera dinâmica de  $N_2$ , vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguida da queima em ar até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , na razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , em suporte de amostra aberto de  $\alpha$ -alumina.  $m = 7,0 \pm 0,1 \text{ mg}$ .

#### 4. Conclusões

A análise das curvas termogravimétricas das poliuretanas originais e seus respectivos compósitos permitiu determinar os teores de grafite presentes em todos os compósitos avaliados.

Como esperado, foram obtidos teores na ordem de 60% (grafite  $m/m$ ), mostrando que o material se apresenta homogêneo, o que é fundamental para aplicações eletroanalíticas.

#### Agradecimentos

CNPq, FAPESP 2014/22137-0 e 2014/22142-4, Programas: NAP's e Procontes da USP.

#### Referencias

- [1] Vilar WD. . Química e tecnologia dos poliuretanos.. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica; 1999. [\[Google Scholar\]](#)
- [2] Mendes RK, Claro-Neto S, Cavalheiro ETG. The use of a graphite-castor oil polyurethane composite electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers. *Talanta* 2002; 57:909-917. [\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [3] Tallman DE, Petersen SL. Composite Electrodes for Electroanalysis - Principles and Applications. *Electroanal* 1990; 2:499-510. [\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [4] Kalcher K, Kauffman JM, Wang J, Svancara I, Vytras K, Neuhold C, et al. Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990–1993. *Electroanal* 1995; 7:5-22. [\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [5] Calixto CMF, Mendes RK, de-Oliveira AC, Ramos LA, Cervini P, Cavalheiro ETG. Development of graphite-polymer composites as electrode materials. *Mater. Res* 2007; 10:109-114. [\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [6] Toledo, R.A. de , Santos MC, Cavalheiro ETG, Mazo LH. Determination of dopamine in synthetic cerebrospinal fluid by SWV with a graphite-polyurethane composite electrode. *Anal. Bioanal. Chem* 2005; 381:1161-1166. [\[Google Scholar\]](#) [\[PubMed\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [7] Toledo R.A, de Santos MC, Honório KM, da Silva, ABF, Cavalheiro ETG, Mazo LH. Use of graphite polyurethane composite electrode for imipramine oxidation - Mechanism proposal and electroanalytical determination. *Anal. Lett* 2006; 39:507-520. [\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [8] Cervini P, Ramos LA, Cavalheiro ETG. Determination of atenolol at a graphite-polyurethane composite electrode. *Talanta* 2007; 72:206-209. [\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)
- [9] Cervini P, Cavalheiro ETG. Determination of paracetamol at a graphite-polyurethane composite electrode as an amperometric flow detector. *J. Braz. Chem. Soc* 2008; 19:836-841. [\[Google Scholar\]](#) [\[CrossRef\]](#)

- [10] Cervini P, Cavalheiro ETG. Graphite-polyurethane composite electrode as an amperometric flow detector in the determination of atenolol. *Anal. Lett* 2008; 41:1867-1877. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
- [11] Semaan FS, Pinto EM, Cavalheiro ETG, Brett CMA. A graphite-polyurethane composite electrode for the analysis of furosemide. *Electroanal* 2008; 20:2287-2293. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
- [12] Cesarino I, Marino G, Cavalheiro ETG. A novel graphite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel. *Fuel* 2010; 89:1883-1888. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
- [13] Cesarino I, Cavalheiro ETG, Brett CMA. Characterization of graphite-polyurethane composite electrodes modified with organofunctionalized SBA-15 nanostructured silica in the presence of heavy metal ions. Application to anodic stripping voltammetry. *Microchim. Acta* 2010; 171:1-9. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
- [14] Ferreira APG, Cervini P, Calefi RM, Claro Neto S, Cavalheiro ETG. Characterization of grafite-polyurethane composites used as electrode materials. *Braz. J. Therm. Anal* 2014; 3:55-62. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]

---

**Trabalho SiAT 81**

**COMPORTEAMENTO  
TÉRMICO DE  
COMPÓSITOS  
PREPARADOS COM  
GRAFITE E DIFERENTES  
POLIURETANAS  
COMERCIAIS.**

Trabalho apresentado no VII SiAT – Simpósio de Análise de Térmica realizado no período de 19 a 21 de julho de 2015 em Bauru, na Faculdade de Ciências – UNESP.

