

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

## **Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona**

**Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.**

**Aluno: Jucélia Maria Emerenciano Rodrigues.**

**Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas**

**Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca**

**Natal-RN, Dezembro de 2005**

## Dedicatória

Dedico este trabalho:

*A Deus: Razão da minha existência e em gratidão, encerro essa etapa: Combati o bom combate, completei a carreira, guardei a fé.*

*Aos meus Pais Cícero Emerenciano de Lima e Terezinha Batista Emerenciano, pela educação e compreensão e ao meu amado esposo Marcílio Rodrigues de Oliveira pelo amor e incentivo.*

*Aos meus irmãos pelo incentivo....*

*Minhas amigas Janaína Keila Pereira da Câmara Cortez, Kaline Arruda, Cláudia Alves Muniz. Agradeço a conquista desse trabalho e desejo que seus caminhos sejam trilhados com a alma e a inteligência sempre renovados com delicadeza. "a alma é invisível, o vento é invisível, o pensamento é invisível e, no entanto, com delicadeza, se pode enxergar a alma, se pode ver o anjo, se pode sentir o vento, se pode mudar o mundo com alguns pensamentos..."*

## Agradecimentos

*À Professora Tereza Neuma de Castro Dantas, pela confiança, meu respeito e minha admiração.*

*Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRN, PPGEQ, especialmente, a coordenadora Prof<sup>a</sup>. Ana Lúcia e os funcionários Mazinha e Medeiros pelo apoio durante a realização deste trabalho.*

*Ao Professor José Luís Cardozo Fonseca, pela orientação, compreensão, paciência, apoio e amizade demonstrado ao longo deste trabalho, meu respeito e admiração, minha gratidão.*

*À Professora Márcia Rodrigues Pereira, pela amizade, confiança, meu respeito e admiração.*

*Ao Professor Lúcio de Oliveira Fontes pelas sugestões valiosas na realização dos corpos-de-prova deste trabalho.*

*Ao Professor Osvaldo Chivone Filho, pelo apoio no início da caminhada deste trabalho.*

*À Lúcia pelas medidas de DSC realizadas no Laboratório de Análise Térmica da Universidade Federal da Paraíba - UFPB.*

*Aos colegas do Laboratório de Membranas e Colóides, pelo espírito participativo no ambiente de trabalho.*

*Aos colegas e amigos do Laboratório de Tecnologia de Tensotativos, LTT.*

*Ao Coordenador do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFRN, LCL, pela realização das análises de umidade.*

*À Maria Lúcia Lagreca de Sales Cabral pela normalização das referências.*

*Aos funcionários da UFRN, que de alguma forma ajudaram-me na realização desse trabalho, e em especial ao William (vidraria), Josélia (biblioteca), Alberto (oficina).*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ pela concessão da bolsa.*

***Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente colaboraram e a certeza de que sem vocês a realização deste trabalho não seria possível.***

*... Porque o homem, mais que qualquer coisa orgânica ou inorgânica do universo, cresce à força de seu próprio trabalho, galga os degraus de suas próprias idéias, emerge à força de suas próprias habilitações. É isto o que se pode dizer a respeito do homem: quando teorias mudam e ruem por terra, quando as escolas filosóficas, quando caminhos estreitos e obscuros das concepções nacionais, religiosas, econômicas alargam-se e se desintegram, o homem se arrasta para diante, sempre para frente, muitas vezes sob o efeito das dores, muitas vezes inutilmente...*

*As Vinhas da Ira  
John Steinbeck*

**Rodrigues, Jucélia Maria Emerenciano** - Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais - Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientadores: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Tereza Neuma de Castro Dantas

Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

### **Resumo**

---

Poliuretanas são polímeros de grande versatilidade, podendo ser usadas na forma de pós, adesivos ou elastômeros. Por este motivo, as poliuretanas são amplamente pesquisadas e utilizadas nas indústrias. Paralelamente à busca por novas poliuretanas, é importante o controle cinético durante sua obtenção, principalmente se estas são obtidas via polimerização em massa. O trabalho desta tese aborda este problema, especificamente no caso da obtenção de poliuretanas derivadas do óleo de mamona e diisocianato de isoforona. Para isto, primeiramente o óleo de mamona foi caracterizado através dos seguintes métodos analíticos: índice de iodo, índice de saponificação, índice de refração, índice de hidroxila, teor de umidade e espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR). Como segundo passo, os corpos de prova dessas poliuretanas foram obtidos através de polimerização em massa e submetidos a ensaios de inchamento com diferentes solventes. A partir destes ensaios o parâmetro de Hildebrand foi determinado para este material. Finalmente, a polimerização em massa desse material foi executada em equipamento de calorimetria exploratória diferencial (DSC) a diferentes taxas de aquecimento sob duas condições: sem catalisador e com o catalisador, dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL). As curvas de DSC foram ajustadas a modelos cinéticos, usando o método isoconversional, caracterizando o caráter autocatalítico da formação de poliuretanas.

---

Palavras-Chaves: Poliuretanas, óleo de mamona, cinética de polimerização, DSC.

### **BANCA EXAMINADORA**

**Presidente:** Prof<sup>ª</sup>. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

DQ/UFRN

**Membros:** Prof. Dr. José Luís Cardozo Fonseca

DQ/UFRN

Prof. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho

DQ/UFCG

Prof<sup>ª</sup>. Dra Márcia Rodrigues Pereira

DQ/UFRN

Dr. Alexandre Gurgel

DEQ/UFRN

**DATA DA DEFESA: 15 de Dezembro de 2005 às 14:30h**

**Rodrigues, Jucélia Maria Emerenciano** - Preparation of polyurethane based castor oil.

## **Abstract**

---

Polyurethanes are very versatile macromolecular materials that can be used in the form of powders, adhesives and elastomers. As a consequence, they constitute important subject for research as well as outstanding materials used in several manufacturing processes. In addition to the search for new polyurethanes, the kinetics control during its preparation is a very important topic, mainly if the polyurethane is obtained via bulk polymerization. The work in thesis was directed towards this subject, particularly the synthesis of polyurethanes based castor oil and isophorone diisocyanate. As a first step castor oil characterized using the following analytical methods: iodine index, saponification index, refraction index, humidity content and infrared absorption spectroscopy (FTIR). As a second step, test specimens of these polyurethanes were obtained via bulk polymerization and were submitted to swelling experiments with different solvents. From these experiments, the Hildebrand parameter was determined for this material. Finally, bulk polymerization was carried out in a differential scanning calorimetry (DSC) equipment, using different heating rates, at two conditions: without catalyst and with dibutyltin dilaurate (DBTDL) as catalyst. The DSC curves were adjusted to a kinetic model, using the isoconversional method, indicating the autocatalytic effect characteristic of this class of polymerization reaction.

---

Keyword: Polyurethanes, castor oil, polymerization kinetics and DSC.

# Lista de Ilustrações

## Capítulo 2 – Estado da arte

Desenho 2.1 Curva de alongamento.....	32
Desenho 2.2 Ensaio de tração.....	33
Desenho 2.3 Curva de tensão <i>versus</i> deformação.....	34
Desenho 2.4 Curva típica de volume livre como função na temperatura para materiais poliméricos.....	35
Desenho 2.5 Representação esquemática de homopolímeros e copolímeros.....	38
Desenho 2.6 Exemplo de polímero isotático, sindiotático e atático (VILAR, 99).....	39
Desenho 2.7 Grupo característico das uretanas.....	41
Desenho 2.8 Formação do grupo uretana pela reação entre o grupo isocianato e álcool.....	42
Desenho 2.9 Formação do grupo uréia pela reação entre os grupos amina e isocianato.....	42
Desenho 2.10 Obtenção do grupo alofanato pela reação entre os grupos isocianato e uretana.....	43
Desenho 2.11 Formação do grupo biureto pela reação dos grupos isocianato e uréia.....	43
Desenho 2.12 Reação do isocianato com água formando ácido carbâmico.....	27
Desenho 2.13 Formação de uma amina e dióxido de carbono devido à instabilidade do ácido carbâmico.....	44
Desenho 2.14 Formação do grupo uréia pela reação da amina com isocianato.....	45
Desenho 2.15 Ligação cruzada biureto que ocorre na pós-cura de uma poliuretana.....	46
Desenho 2.16 Ligação cruzada alofanato.....	46
Desenho 2.17 Unidade básica de um bloco copolímero de uretana.....	47
Desenho 2.18 Segmentos flexíveis e segmentos rígidos em elastômeros de poliuretana (HEPBURN, 992).....	48
Desenho 2.19 Efeito da tensão na estrutura da poliuretana segmentada (a) segmento flexível, (b) segmento rígido, (c) segmento flexível cristalizado sob tensão esforço.....	50
Desenho 2.20 Interações entre os segmentos rígidos.....	51

Desenho 2.21 Esquema das estruturas de domínios segregados nas poliuretanas (VILAR, 999).....	53
Desenho 2.22 Esquema de formação de poliuretana a partir de polioliol e diisocianato (VILAR, 999).....	54
Desenho 2.23 Reação autocatalisada entre álcoois e isocianatos.....	59
Desenho 2.24 Reação catalisada pelo grupamento uretana.....	60
Desenho 2.25 Estruturas de ressonâncias de (I) isocianatos e (II) aminas aromáticas.....	63
Quadro 1 Desenvolvimento em poliuretanas.....	66

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Desenho 3.1 Aparato experimental utilizado para a obtenção da poliuretana.....	83
Desenho 3.2 Dimensões do corpo-de-prova da poliuretana.....	86

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Desenho 4.1 Espectro na região do infravermelho do óleo de mamona.....	92
Desenho 4.2 Espectro FTIR do diisocianato de isoforona.....	93
Desenho 4.3 Espectro FTIR da poliuretana do óleo de mamona.....	95
Gráfico 4.4 Resultado do parâmetro de Hildebrand encontrado na poliuretana em estudo.....	104
Desenho 4.5 Diagramas de energia de potencial.....	109
Desenho 4.6 Curvas reacionais com catalisador e sem catalisador.....	110
Gráfico 4.7 H em função da temperatura na reação do óleo de mamona e IPDI, com taxa de aquecimento, $\beta = 5\text{Kmin}^{-1}$ . As linhas sólidas representam os dados experimentais e as linhas pontilhadas representam os dados obtidos pela Equação 4.8.....	116
Gráfico 4.8 Valores encontrados da energia de ativação aparente pelo método isoconversional $E_a$ é uma função da conversão. Os círculos abertos: representam a reação sem catalisador e os círculos fechados representam a reação com catalisador .....	118

Gráfico 4.9	Curvas DSC da reação do óleo de mamona e IPDI sem catalisador. As linhas sólidas representam os resultados obtidos experimentalmente; as linhas pontilhadas representam a Equação 4.14. Taxas de aquecimento (a) $\beta = \text{Kmin}^{-1}$ (b) $\beta = 5 \text{Kmin}^{-1}$ (c) $\beta = 10 \text{Kmin}^{-1}$ .....	120
Gráfico 4.10	Curvas DSC da reação do óleo de mamona e IPDI, com 0,01 % de catalisador. As linhas sólidas representam os resultados obtidos experimentalmente; as linhas pontilhadas representam a Equação 4.14. Taxas de aquecimento (a) $\beta = 5\text{Kmin}^{-1}$ (b) $\beta = 7,5 \text{Kmin}^{-1}$ , (c) $\beta = 10 \text{Kmin}^{-1}$ , (d) $\beta = 12,5\text{Kmin}^{-1}$ (e) $\beta = \text{min}^{-1}$ .....	121
Gráfico 4.11	Fator de frequência aparente, como uma função da taxa de aquecimento $\beta$ . Os círculos abertos representam a reação sem catalisador e os círculos fechados representam a reação com catalisador.....	123
Gráfico 4.12	Ordem de reação aparente, (n), em função da taxa de aquecimento $\beta$ . Os círculos abertos representam a reação sem catalisador e os círculos fechados representam a reação com catalisador.....	124

# Lista de Tabelas

## Capítulo 2 – Estado da arte

Tabela 2.1 Composição média do óleo de mamona (SILVESTRE FILHO, 2001).....	24
Tabela 2.2 Avanços tecnológicos utilizando o óleo de mamona.....	25
Tabela 2.3 Energia coesiva de grupos orgânicos.....	53
Tabela 2.4 Diisocianatos aromáticos.....	57
Tabela 2.5 Diisocianatos alifáticos.....	58
Tabela 2.6 Reatividade de diferentes álcoois com isocianato de dibutil.....	58
Tabela 2.7 Efeito relativo dos substituintes na reatividade do isocianato de 2-etil-hexano em benzeno a 28 °C.....	61
Tabela 2.8 Velocidade de reação para 2,6 TDI.....	61
Tabela 2.9 Velocidade de reação para o 4,4' MDI.....	62
Tabela 2.10 Velocidade média de reação para o TDI e MDI.....	62
Tabela 2.11 Catalisadores organometálicos.....	48
Tabela 2.12 Desenvolvimentos em poliuretanas.....	66

## Capítulo 3 – Materiais e Métodos

Tabela 3.1 Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.....	71
--	----

## Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Tabela 4.1 Teor de umidade do óleo de mamona sem secagem prévia.....	90
Tabela 4.2 Teor de umidade do óleo de mamona seco a vácuo.....	90
Tabela 4.3 Principais bandas de absorção e modos vibracionais do óleo de mamona na região do infravermelho.....	92

Tabela 4.4 Principais bandas de absorção e modos vibracionais do diisocianato de isoforona na região do infravermelho.....	94
Tabela 4.5 Resultado encontrado para o índice de hidroxila e índice de saponificação.....	94
Tabela 4.6 Principais bandas de absorção e modos vibracionais da poliuretana na região do Infravermelho.....	96
Tabela 4.7 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em tolueno.....	98
Tabela 4.8 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em benzeno.....	99
Tabela 4.9 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em tetracloreto de carbono.....	99
Tabela 4.10 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em metanol.....	100
Tabela 4.11 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em etanol.....	100
Tabela 4.12 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em água destilada.....	101
Tabela 4.13 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em clorofórmio.....	101
Tabela 4.14 Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em acetato de etila.....	102
Tabela 4.15 Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em $[(\text{cal}/\text{cm})^3]$ .....	103

## Lista de Abreviaturas

A	Capacidade de sorção
A <sub>0</sub>	Fator de frequência aparente
a	Constante dada pela geometria (fator pré-exponencial)
a	a-ésima ordem de reação
a.C	Antes de Cristo
ASTM	American Society for Testing Materials
b	b-ésima ordem de reação
C	Carbono
C	Comprimento (mm)
C.A	Complexo Ativado
CFC	Clorofluorcarbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
d.C	Depois de Cristo
DP	Grau de polimerização
DEC	Densidade de energia coesiva
DVB	Divinilbenzeno
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
DBTL	Dibutil-dilaurato de estanho
DMTA	Análise termo-dinâmico-mecânica
E	Espessura (mm)
E	Módulo de elasticidade
E <sub>a</sub>	Energia de ativação aparente
E <sub>α</sub>	Energia de ativação aparente (conversão)
EGDMA	Etileno glicol dimetracrilato
F	Deformação em percentual (%)
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier (cm <sup>-1</sup> )
f	funcionalidade
G	Energia livre de Gibbs (kJ.mol <sup>-1</sup> )
G.I	Grau de Inchamento (%)
H(t)	Entalpia do equipamento (DSC) t = 0 (J/g)
H <sub>p</sub>	Entalpia dos produtos (J/g)
H <sub>R</sub>	Entalpia dos reagentes (J/g)
HDA	Hexametileno diamina
HDI	Diisocianato de hexametileno
I.I	Índice de Iodo
I.H	Índice de Hidroxila (mgKOH/g)
I.R	Índice de Refração
I.S <sub>K</sub>	Índice de Saponificação de Koststorfer (mgKOH/g)
IPDI	Diisocianato de isoforona
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	velocidade de reação (l/mol. s)
K <sub>n</sub>	velocidade específica (l/mol. s)
K <sub>n</sub>	concentração inicial do NCO (t = 0)
L	Comprimento original do corpo-de-prova (mm)
M	massa da amostra depositada no cadinho (DSC) (mg)
m	massa do polímero inchado (g)
m <sub>i</sub>	massa do polímero seco (g)
ms	Manuscritos

min	minuto
MDI	Diisocianato de difenil metano
meq	milequivalente
MEK	Metiletilcetona
n	grau de polimerização
n	ordem de reação
nm	nanômetro
N	Número de molécula por área (molécula. m <sup>-2</sup> )
NCO	Grupo isocianato: -N=C=O
-OH	Grupo Hidroxila
-OH <sub>Prim</sub>	Hidroxila Primária
-OH <sub>Sec</sub>	Hidroxila Secundária
-OH <sub>Terc</sub>	Hidroxila Terciária
P.A	Para Análise
PO	Óxido de propileno
PU <sub>s</sub>	Poliuretanas
PS	Poliestireno
PPG	Polipropileno glicol
PTMEG	Politetrametileno glicol
Q.I	Coefficiente de inchamento (%)
R	Constante Universal dos Gases
RIM	Injeção de Reação em Molde
S	Entropia
S <sub>0</sub>	Área da seção transversal (mm)
SnOct	Octoato de Estanho
t	Tempo (min)
T	Temperatura (° C)
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização (° C)
TDI	Diisocianato de tolueno
THF	Tetrahidrofurano
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea (° C)
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina (° C)
V	Volume (mm) <sup>3</sup>
χ	Função da concentração de um reagente em uma reação
4,4'	MDI - Diisocianato difenil metano
<sup>13</sup> C	Carbono 13

### **Símbolos Gregos**

ΔH	Varição de entalpia (J/g)
Δm	Varição de massa (g)
ΔV	Varição de volume (cm <sup>3</sup> )
α	Grau de conversão
β	Taxa de aquecimento K/mm <sup>-1</sup>
δ <sub>p</sub>	Parâmetro de solubilidade do polímero [(cal/cm <sup>3</sup> )] <sup>1/2</sup>
δ <sub>s</sub>	Parâmetro de solubilidade do solvente [(cal/cm <sup>3</sup> )] <sup>1/2</sup>
ε	Tensão de deformação relativa (%)
σ <sub>B</sub>	Tensão de ruptura do material
σ <sub>E</sub>	Tensão de escoamento do material
σ <sub>L</sub>	Limite de elasticidade do material
σ <sub>P</sub>	Valor do limite de proporcionalidade

# Sumário

<b>1 Introdução e objetivo</b> .....	19
<b>1.1 Introdução</b> .....	19
<b>2 Estado da arte</b> .....	22
<b>2.1 Aspectos gerais da mamona</b> .....	22
<b>2.2 Mamona (<i>Ricinus communis</i> L.)</b> .....	23
2.2.1 Classificação botânica da mamona .....	23
2.2.2 Características do óleo de mamona.....	24
2.2.3 Principais aplicações do óleo de mamona .....	25
<b>2.3 Polímeros</b> .....	26
2.3.1 Breve histórico .....	26
2.3.2 Definição.....	26
2.3.3 Classificação .....	27
2.3.4 Propriedades dos polímeros .....	31
<b>2.4 Propriedades mecânicas</b> .....	31
<b>2.5 Transições de fases e relações</b> .....	34
2.5.1 Temperatura de transição vítrea, $T_g$ .....	34
2.5.2 Temperatura de fusão cristalina, $T_m$ .....	36
2.5.3 Temperatura de cristalização, $T_c$ .....	37
<b>2.6 Homopolímeros e copolímeros</b> .....	37
<b>2.7 Poliuretanas</b> .....	39
2.7.1 Reação de polimerização .....	40
2.7.2 Morfologia básica dos elastômeros de poliuretana .....	47
2.7.3 Copolimerização .....	49
2.7.4 Propriedades das poliuretanas.....	49
2.7.4.1 Segmentos rígidos .....	50
2.7.4.2 Segmentos flexíveis.....	51
2.7.4.3 Razões de segregação de fases .....	52
	54

<b>2.8 Polimerização da poliuretana</b> .....	54
2.8.1 Polióis poliéteres.....	55
2.8.2 Polióis poliésteres.....	56
<b>2.9 Diisocianatos</b> .....	56
2.9.1 Diisocianatos aromáticos.....	56
2.9.2 Diisocianatos alifáticos.....	57
<b>2.10 Mecanismo da reação entre álcoois e isocianatos (Efeito catalítico)</b> .....	58
2.10.1 Reatividade dos diisocianatos.....	60
2.10.2 Efeito da estrutura na reatividade.....	62
2.10.3 Catalisadores.....	63
<b>2.11 Aplicações</b> .....	65
<b>2.12 Poliuretanas com óleo de mamona</b> .....	66
<b>3 Materiais e Métodos</b> .....	70
<b>3.1 Estudos preliminares</b> .....	70
3.1.1 Introdução.....	70
3.1.2 Caracterização do óleo de mamona.....	70
3.1.3 Reagentes, solventes e equipamentos.....	71
3.1.4 Principais técnicas de análise.....	72
3.1.5 Massa molar.....	72
3.1.6 Ponto de fusão.....	72
3.1.7 Índice de refração.....	72
3.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho.....	72
3.1.9 Índices oleoquímicos.....	73
3.1.9.1 Índice de saponificação de Koststorfer ( $I. S_K$ ).....	73
3.1.9.2 Índice de iodo.....	74
3.1.9.3 Índice de hidroxila (I.H.) e acetila (I.A.).....	75
3.1.9.4 Acetilação com anidrido acético-piridina.....	76
3.1.10 Solubilidade.....	76
3.1.11 Determinação do teor de umidade.....	77
<b>3.2 Calorimetria diferencial exploratória, DSC</b> .....	78

<b>3.3 Obtenção e monitoramento da poliuretana à base de óleo de mamona sem e com catalisador no DSC</b> .....	79
3.3.1 Procedimento experimental para obtenção da poliuretana .....	79
3.3.1.1 Sistema (1): reação não catalisada.....	80
3.3.1.2 Sistema (2): reação catalisada .....	81
3.3.2 Obtenção dos corpos-de-prova da poliuretana.....	82
<b>3.4 Grau de inchamento</b> .....	85
3.4.1 Parâmetro de solubilidade.....	85
3.4.2 Teste de inchamento da poliuretana em solventes orgânicos .....	86
3.4.3 Cálculo do grau de inchamento da poliuretana.....	87
<b>4 Resultados e Discussão</b> .....	89
<b>4.1 Análises das matérias-primas</b> .....	89
4.1.1 Massa molar .....	89
4.1.2 Ponto de fusão.....	89
4.1.3 Índice de refração.....	89
4.1.4 Teste de umidade .....	90
4.1.5 Teste de solubilidade.....	90
4.1.6.1 Espectro FTIR do óleo de mamona .....	91
4.1.6.2 Espectro FTIR do diisocianato de isoforona .....	93
<b>4.2 Índice oleoquímico</b> .....	94
4.2.1 Índice de saponificação e de hidroxila.....	94
4.2.2 Índice de iodo.....	95
<b>4.3 Obtenção da poliuretana</b> .....	95
<b>4.4 Processo de inchamento</b> .....	96
4.4.1 Parâmetro de solubilidade.....	97
4.4.2 Análises do teste de inchamento das poliuretanas em solvente orgânico.....	98
<b>4.5 Calorimetria diferencial exploratória, DSC</b> .....	105
<b>4.6 Monitoramento cinético da polimerização via DSC</b> .....	106
4.6.1 Cinética e energia de ativação.....	107
4.6.2 Expressão cinética para a polimerização em massa.....	111
4.6.3 Análise dos Resultados de DSC.....	113

<b>5 Conclusões</b> .....	126
<b>Referências</b> .....	129
<b>Anexo</b> .....	142

---

---

# **Capítulo 1**

## **Introdução e objetivo**

---

---

# **1 Introdução e objetivo**

## **1.1 Introdução**

A mamona é um vegetal típico de clima tropical. A sua semente é o seu constituinte mais importante, utilizada na obtenção do óleo de mamona, cujo componente mais abundante é o ácido ricinoleico. Com a elevação dos preços internacionais do óleo de mamona e a evolução da ricinoquímica, a sua produção passou, então, a despertar grande interesse dos produtores, exportadores e industriais. Este óleo é utilizado, em grande escala, nas indústrias para fabricar produtos como óleos hidrogenados, desidratados e seus ácidos graxos, óleos etoxilados e materiais poliméricos. Na indústria cosmética também é usado extensivamente, de artigos de toalete a sabão líquido. Na indústria alimentícia é utilizado como agente antiadesivo em moldes de balas (CASCHEM, 1982). Seus derivados são utilizados também em formulações de lubrificantes, possuindo potencial na produção do biodiesel (ROETHELI et al., 1991). Nos dias atuais esta planta é muito importante na economia do Estado de Israel, que lidera a produção de sementes híbridas (MACEDO, 2004).

O Brasil, devido às suas características climáticas e por sua grande extensão territorial, apresenta-se como uma das grandes reservas mundiais, ocupando um lugar de destaque com grande potencial óleo químico. Na época do Império, a intenção era obter um óleo mais barato para ser usado nas lamparinas das senzalas. Hoje, sua exploração é bastante rentável, pelas características de fácil adaptação do vegetal. Como resultado, o Brasil tornou-se um grande produtor de óleo de mamona (573 mil toneladas em 1974) e o maior exportador na década de 1990. Em 1996 a produção nacional era de 109 bagas/1000 toneladas (VIEIRA; LIMA, 2002). Estimou-se uma produção de baga na safra de 2003/2004 de 111,1 mil toneladas de óleo. O óleo de mamona acompanhou uma alta de cotação chegando a US\$ 900/tonelada, estimando-se para 2004/05 preços oscilando entre US\$ 730 a US\$ 900 por tonelada. Em nosso país, a produção de óleo de mamona ocorre principalmente no Nordeste semi-árido, concentrando-se em torno de 80% só no Estado da Bahia, onde a ricinocultura tornou-se de grande importância para a economia da região. Atualmente, a produção de mamona no Brasil abrange 180 mil hectares

plantados. Em todo mundo, o vegetal é cultivado em 1,3 milhão de hectares sendo, a liderança hoje da Índia e em segundo lugar da China.

Pretende-se nesta tese explorar o uso desta matéria-prima a qual, como já posto, pode ser fundamental no desenvolvimento das regiões de onde este óleo é oriundo: regiões em desenvolvimento do Nordeste do Brasil. Além disto, os produtos fabricados a partir desta matéria-prima advêm de um recurso renovável, os quais, por conseguinte, não agredem o meio ambiente, representando uma fonte alternativa de grande potencial econômico, tornando-se vital à sobrevivência das indústrias em um mercado globalizado e competitivo.

Mais especificamente, o objetivo é a síntese e a caracterização do processo de cura de uma resina de poliuretana à base de óleo de mamona. O trabalho dividir-se-á em cinco capítulos, como descrito a seguir:

**Capítulo I** - Consiste na presente introdução ao trabalho proposto.

**Capítulo II** - Discorre-se sobre o estado da arte relacionado ao tema proposto.

**Capítulo III** - A metodologia experimental utilizada neste trabalho é descrita.

**Capítulo IV** - Os resultados experimentais e sua discussão são apresentados.

**Capítulo V** - Listam-se as conclusões.

---

---

# **Capítulo 2**

## **Estado da arte**

---

---

## 2 Estado da arte

Neste capítulo serão abordadas as propriedades e aplicações do óleo de mamona. Posteriormente, tratar-se-á da literatura relativa a polímeros e poliuretanas. Começamos, assim, pela planta da qual o óleo de mamona é extraído: a mamona.

### 2.1 Aspectos gerais da mamona

A origem da mamona provavelmente se deu pelo centro da antiga Abissínia, hoje a Etiópia e regiões vizinhas, situadas no continente africano (África Tropical). Entretanto, há controvérsias em relação a sua origem, uma vez que alguns pesquisadores afirmam que há possibilidade de sua origem ser na Índia (LORENZI, 2000; SENS, 2002);

A disseminação dessa planta, no Mundo Antigo, foi registrada pelo historiador Herodotus, em 450 a.C., conhecida pelo nome de Kiki. Também foi encontrada nas tumbas de antigos egípcios. Tudo indica que no período quando Herodotus escreveu seus registros, a planta foi introduzida na Grécia, onde é cultivada até os dias atuais. A mamona também foi designada pelo nome de kikajono, registrado no Livro de Jonas. De acordo com os tradutores da Bíblia Inglesa, ela foi denominada de gourd “abóbora”. O geógrafo grego Strabo (ms 63 a.C. ms., 24 d.C.), quando começou suas viagens pela Europa, Ásia e África, registrou em suas compilações essa planta como kiko. Existia no Egito, uma produção desse vegetal, cuja finalidade era o uso de seu óleo para queima em lamparinas e preparo de unguentos.

Na Europa, do início da Idade Média, era também empregada com fins medicinais cultivada por Alberto Magnus, mas, em meados do século III, não era mais utilizada para este fim, embora fosse muito cultivada nos jardins no ano de 1551 a.C. Em 1597 foi chamada de Ricinus ou Kiki, denominando o óleo de Oleum ricinus, o qual era usado para curar as enfermidades da pele. No século VIII voltou a ser cultivada na Europa com fins medicinais, mas a sua exploração foi quase extinta. Posteriormente, esse mesmo vegetal apareceu com outra designação, “Castor”, oriundo da região da Jamaica, estudado por Agnus Castor (GRIEVE,

2004). No Brasil, ainda no primeiro ano do Descobrimento (1500) essa planta foi trazida pelos portugueses (AZEVEDO; LIMA, 2001).

## **2.2 Mamona (*Ricinus communis* L.)**

Segundo FERREIRA (1986) a mamona é uma planta medicinal, de fruto capsular ovóide, achatado, de tamanho variável, com superfície lisa, brilhante e acinzentada, da qual se extrai o óleo de rícino. Apresenta elevada resistência à seca e em função da grande diversificação de utilização industrial do seu óleo e de seu valor como suplemento protéico, é considerada uma das mais importantes oleaginosas de clima tropical.

### **2.2.1 Classificação botânica da mamona**

A mamona é classificada botanicamente pelo nome científico *Ricinus communis* L, pertencendo ao gênero *Euphorbia*, da família da *Euphobiaceae*, classe *Dicotyledonea*, ordem *Geraneácea*, tendo sua propagação por meio de sementes. Apresenta várias sinónimas: *Ricinus digitatus* Nor.; *Ricinus gibsoni* Cf.; *Ricinus hidradus* Bess.; *Ricinus leucocarpus* Bert. (BRAGA, 2001). A planta é vulgarmente chamada de carrapateira (MATOS, 1993), carrapateira branca (MATOS, 1993), carrapateira pintada (MATOS, 1993), carrapateira preta (MATOS, 1993), carrapato (BRAGA, 2001), mamona (BRAGA, 2001), mamoneira (BRAGA, 2001), palma de Cristo (BRAGA, 2001), rícinio (CORREA, 1978).

Segundo (WEISS, 1971; WEISS, 1983); relatam que na Inglaterra e Estados Unidos é conhecida pelo nome de “castor bean” e “castor seed”. O óleo é o mais importante constituinte da semente de mamona.

## 2.2.2 Características do óleo de mamona

O teor de óleo das sementes de mamona varia em torno de 35 a 55%, sendo o padrão comercial de 45%. Em sua composição são encontrados ácidos graxos insaturados apresentando mais de uma dupla ligação, chamados poliinsaturados essenciais (ácido linoléico e o ácido linolênico). O principal ácido graxo da mamona é, entretanto, o ácido ricinoléico (ácido 12-hidróxi-oléico). O ácido ricinoléico é insaturado e pertence ao grupo dos hidroxiácidos. Este se caracteriza por sua alta massa molar (928 g/mol) e baixo ponto de fusão (5°C) (VILAR, 1999). Cerca de 90% do ácido graxo está na forma de triglicerídeos, principalmente da ricinoleína, que é o precursor do ácido ricinoléico, cuja fórmula molecular é (C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>OHCOOH). A sua estrutura apresenta 18 átomos de carbono, diferindo dos outros ácidos graxos pela adição de uma hidroxila (OH) ao 12º carbono do ácido oléico, o que lhe dá atributos particulares de comportamento e aplicações bem versáteis. O grupo hidroxila presente na ricinoleína confere ao óleo de mamona propriedade exclusiva de solubilidade em álcool. Também é solúvel em solventes tais como éter, clorofórmio e ácido acético glacial. Os 10% restantes são constituídos de ácidos graxos não hidroxilados como nos ácidos oléico e linoléico. A composição média do óleo de mamona é mostrada (Tabela 2.1).

Tabela 2.1. Composição média do óleo de mamona (SILVESTRE FILHO, 2001).

Composição	Valores médios %
Ácido ricinoléico	89,5
Ácido palmítico	1,0
Ácido linoléico (C18:2)	4,2
Ácido linolênico (C18:3)	0,3
Ácido dihidroxiesteárico	0,7
Ácido oléico	3,0
Ácido eicosanóico	0,3

### 2.2.3 Principais aplicações do óleo de mamona

A principal área de aplicação é a industrial e sua aplicabilidade é muito diversificada em quase todos segmentos da sociedade moderna. Dentre eles pode-se citar: (i) Fabricação de tintas e isolantes; (ii) Lentes de contatos e manufaturamento de cosméticos; (iii) Produtos farmacêuticos; (iv) Fabricação de corantes e anilinas; (v) Em assoalhos, desinfetantes, bactericidas, fungicidas, e inseticidas; (vi) Óleos lubrificantes para baixas temperaturas; (vii) Colas especiais e adesivos; (viii); Tintas de impressão e vernizes; (ix) Nas telecomunicações e na biomedicina. É usado também na construção civil, na mineração, na extração de petróleo, no combustível biodiesel, na indústria automobilística e na metalúrgica em geral. Deste modo, elencam-se áreas específicas com grande relevância à humanidade (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Avanços tecnológicos utilizando o óleo de mamona.

<b>Biomedicina</b>	<b>Odontologia</b>	<b>Veterinária</b>	<b>Agricultura</b>
Polímero	Polímero	Polímero	Polímero
Bactericida	Membrana	Osso liofilizado	Bactericida
Membrana	Membrana	Prótese/cimento	Inseticida
Creme curativo	Fixador externo p/fratura	Membrana	-

Como a Tabela 2.2 sugere, o óleo de mamona tem sido utilizado de forma relativamente intensa na obtenção de materiais, principalmente de natureza polimérica. Desta forma, faz-se necessário que se discorra neste capítulo sobre tópicos relacionados à química/propriedades de polímeros, como levado a cabo nas seções seguintes.

## 2.3 Polímeros

### 2.3.1 Breve histórico

Macromoléculas são essenciais à nossa vida, pois são constituintes importantes de todos os seres vivos. Estão presentes em nosso cotidiano na forma de macromoléculas naturais ou sintéticas. Por um longo período, os humanos processaram polímeros naturais, como lã, couro e borracha natural, para formar materiais ditos úteis, fazendo parte da constituição de alimentos, produtos têxteis, agrícolas, farmacêuticos, utensílios e materiais para embalagens. Assim, os materiais poliméricos não são novos - eles têm sido usados desde a Antiguidade. O termo polímero só foi usado em 1827, quando Jons Jakob Berzelius criou esta palavra. A sua utilização vem desde os chineses, que descobriram o verniz extraído de uma árvore (*Rhus verniciflua*), no ano 1000 a.C. Durante os últimos 60 anos, o homem aprendeu como manipular e sintetizar polímeros sintéticos pela polimerização de monômeros por meio de reações controladas (CANTO, 1995).

### 2.3.2 Definição

Atribui-se o termo macromolécula às moléculas que contêm um número de átomos encadeados superior a uma centena, podendo atingir um número ilimitado (MANO, 1985). As macromoléculas podem ser de origem natural ou sintética. Polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos são exemplos de macromoléculas naturais orgânicas; poliestireno e náilon são macromoléculas orgânicas sintéticas. As macromoléculas possuem características próprias, decorrentes das interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras; da forma e do comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular; das interações decorrentes de ponte de hidrogênio, interação dipolo-dipolo e forças de van der Waals (SEYMOUR; CARRAHER, 1992). O termo “polímero” vem do grego, derivado da fusão do prefixo “poly” (muitos) e “meros” (partes), e é atribuído às macromoléculas com massa molar alta da ordem de  $10^3$  a  $10^6$  g mol<sup>-1</sup> formadas pela repetição de pequenas unidades químicas,

ligadas covalentemente, que são denominadas meros ou unidades de repetição. Os meros são originados por moléculas iguais ou diferentes, chamadas de monômeros, que reagem entre si para formar o polímero.

Mano (1985); Kumar e Guptas (1978), e Tager (1978) é o conjunto de reações químicas que culminam na produção de um polímero recebe o nome de polimerização. Segundo BILLMEYER Jr (1970) e MANO (1985) o grau de polimerização de um polímero, simbolizado por  $n$  ou DP, representa a quantidade de meros existentes na cadeia polimérica e o produto de massa molar do mero multiplicado pelo grau de polimerização, fornece a massa molar do polímero.

Mano (1985) freqüentemente encontra-se a expressão alto polímero (do inglês “high polymer”) para evidenciar que existe, no caso, realmente alta massa molar, da ordem de  $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ , acentuando-se progressivamente com a elevação desta, até um limite em torno de  $10^6 \text{ g mol}^{-1}$  a partir do qual o aumento da massa molar se torna pouco expressivo para as propriedades do polímero.

### 2.3.3 Classificação

Em 1929, Carothers dividiu as polimerizações em dois grupos, de acordo com a composição ou estrutura dos polímeros. Segundo esta classificação, as polimerizações podem ser por adição (reação de encadeamento) ou por condensação (reação em etapas). Na polimerização por adição, a cadeia polimérica é formada através de reações de adição dos monômeros (geralmente com uma dupla ligação), enquanto na polimerização por condensação, a reação se passa entre monômeros polifuncionais, ou entre monômeros diferentes, geralmente ocorrendo a eliminação de moléculas de baixa massa molar, como a água (TAGER, 1978) (MANO, 1985).

Anos mais tarde, em 1953, Flory generalizou e aperfeiçoou esta classificação, ilizando como critério o mecanismo de reação envolvido na polimerização, dividindo as reações de polimerizações em cadeias e etapas. Seymour e Carraher (1992) na polimerização em cadeia,

há, no mínimo, dois processos cinéticos; na polimerização em etapa há apenas um processo cinético.

Hoje em dia, a classificação dos polímeros é feita quanto à estrutura química das cadeias, ao método de preparação, às características tecnológicas e ao comportamento mecânico.

1. Quanto à estrutura química, os grupos funcionais presentes são a base da classificação, podendo o polímero ser classificado como, por exemplo: poliamida, poliéster, poliéter, poliuretana e poliacrilato (BILLMEYER Jr, 1970).
2. Quanto ao método de preparação, são divididos em polímeros de adição (reação de encadeamento) e polímeros de condensação (reação em etapas), conforme ocorra respectivamente uma simples adição de monômeros sem o aparecimento de subprodutos, ou uma reação em que moléculas pequenas são eliminadas como subprodutos da polimerização. Na polimerização por adição, um iniciador produz um radical livre, o qual atua sobre um monômero adicionando-se a este e deixando um elétron desemparelhado. Em pouco tempo as demais moléculas de monômero vão sendo adicionadas, originando a cadeia polimérica, até que dois radicais livres reajam extinguindo mutuamente suas atividades. Neste método de preparação, as três etapas (iniciação, propagação e terminação) têm mecanismos e velocidades diferentes, e o crescimento do polímero é bastante rápido. Um exemplo deste tipo de reação é a polimerização do estireno (BILLMEYER Jr, 1970; TAGER, 1978; MANO, 1999). A polimerização por condensação é uma reação lenta. A unidade repetitiva contém menos átomos do que seu monômero ou monômeros, e necessariamente a massa molar do polímero obtido é menor que a soma das massas molares originais de todas as unidades monoméricas iniciais, que foram combinadas na reação uma após a outra para a formação da cadeia polimérica. Isto ocorre devido a perda de pequenas moléculas como  $H_2O$  e  $HCl$  durante a síntese. Um exemplo é a reação de síntese de um poliéster (BILLMEYER Jr, 1970).
3. Quanto às características tecnológicas os polímeros classificam-se em quatro grupos: termoplásticos amorfos, termoplásticos semicristalinos, elastômeros e termofixos. Whelan e Goff (1990) apresentam simples definições para estes grupos.

Termoplásticos: Macromoléculas compostas de cadeias lineares ou ramificadas, que se mantêm unidas por forças intermoleculares. O tipo e número de ramificações, isto é, de cadeias secundárias, determina o quão intensas são estas forças. O termo termoplástico origina-se da palavra (termos = calor; plasto = maleável), uma vez que nos termoplásticos as forças intermoleculares tornam-se fracas sob a ação de calor. Estes passam a ser, então, maleáveis. Podem ser processados ou remoldados seguidas vezes e solubilizados por vários solventes. Estes variam, de maleáveis a duros e quebradiços à temperatura ambiente. Segundo Michaeli et al., (1995) os termoplásticos representam a maior parcela dos polímeros e divide-se em dois sub-grupos: termoplásticos amorfos e termoplásticos semicristalinos.

Termoplásticos amorfos (do grego *amorph*, desordenados): possuem cadeias moleculares fortemente ramificadas e cadeias secundárias longas, não podendo apresentar, devido a sua estrutura irregular, um estado de empacotamento denso. Estas cadeias moleculares são como novelos ou tuchos de algodão entrelaçados entre si. Os termoplásticos amorfos têm estado de ordenação molecular semelhante ao vidro e são transparentes (MICHAELI et al., 1995).

Termoplásticos semicristalinos: são formados por macromoléculas com ramificações pequenas com poucas cadeias secundárias, compactadas. As áreas das moléculas com estado de organização elevado são denominadas de região cristalina. Apesar disso, devido às longas cadeias moleculares também se entrelaçarem na polimerização, não há uma cristalização completa. Apenas algumas partes da molécula conseguem se manter organizadas, enquanto algumas partes estão longe umas das outras e encontram-se de forma desorganizada. Estas regiões desordenadas são denominadas de regiões amorfas, chamadas de termoplásticos semicristalinos, possuindo aspecto um pouco turvo ou opaco à luz (MICHAELI et al., 1995).

Termofixos: Materiais nos quais, durante seu processo de formação, reticulações (ligações covalentes) são introduzidas entre as cadeias moleculares, curando-o e tornando-o infusível e insolúvel. Este material não pode ser reprocessado por aplicação de temperatura e pressão, o que não impede que seja atacado por agentes químicos, causando, por exemplo, inchamento. Tradicionais integrantes desta categoria incluem resinas epóxi, poliéster insaturada fenólica, bem como, elastômeros reticulados quimicamente (HEIMENZ, 1984; MICHAELI et al., 1995).

Quanto ao comportamento mecânico os polímeros dividem-se em três grandes grupos: borrachas, plásticos e fibras (LENZ; CIARDELLI, 1980; BRYDSON, 1982; MANO, 1985).

(a) Borrachas ou elastômeros: A borracha é um material macromolecular exibindo uma longa faixa de elasticidade à temperatura ambiente. As cadeias moleculares estão desordenadas e possuem relativamente poucas ligações. Estas moléculas apresentam, portanto, um encadeamento largamente espaçado. Nos pontos de encadeamento as cadeias moleculares têm movimento extremamente limitado. Como nas ligações covalentes das macromoléculas, as ligações das pontes só se desfazem quando submetidas a altas temperaturas, não se recompondo com a queda da temperatura. Por isso, os elastômeros não são nem maleáveis nem solúveis. Uma vez que as moléculas possuem apenas poucos pontos de encadeamento, há a possibilidade de que pequenas moléculas, como a da água, por exemplo, penetrem entre as moléculas do elastômero (MICHAELI et al., 1995).

(b) Plásticos: o termo “plástico” vem do grego, e significa “adequado a moldagem”. Caracterizam diversos materiais com diferentes estruturas, qualidade e composições. Os plásticos são definidos como materiais cujo elemento essencial é constituído por ligações covalentes, que resultam de síntese ou por meio de transformação de produtos naturais. Os plásticos são, em via de regra, deformáveis ou moldados plasticamente através de manufatura sob determinadas condições de temperatura e pressão (MICHAELI et al., 1995). Apresentam propriedades físicas típicas de materiais de construção leves. Além disso, podem ser processados facilmente permitindo a obtenção de propriedades otimizadas; apresentam baixa condutibilidade; são resistentes a muitos ácidos, bases ou soluções salinas e, em muitos casos, são solúveis em solventes orgânicos: são materiais porosos, recicláveis e flexíveis, na sua grande maioria (MICHAELI et al., 1995).

(c) Fibras: são materiais que têm uma elevada razão entre o comprimento e as dimensões laterais, sendo compostos principalmente de macromoléculas lineares, orientadas longitudinalmente. Apresentam estreita faixa de extensibilidade, parcialmente reversível (como os plásticos); resistem a variações de temperatura entre a faixa de -50 a 150 ° C, sem apreciável alteração de suas propriedades mecânicas, sendo em muitos casos, infusíveis. Alguns plásticos podem ser usados sob a forma de fibras (LENZ; CIARDELLI, 1980; MANO, 1985).

### 2.3.4 Propriedades dos polímeros

As propriedades ou características dos polímeros são decorrentes principalmente das interações (ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, forças de van der Waals) entre os segmentos da mesma macromolécula, que são as interações intramoleculares, e das interações entre macromoléculas diferentes (interações intermoleculares), que dependem principalmente de três fatores:

1. Processo de preparação empregado (polimerização em cadeia e polimerização em etapas);
2. Técnica escolhida para a preparação (em massa, em solução, em emulsão e em suspensão);
3. Estrutura química dos polímeros (natureza dos monômeros e massa molar) (MANO, 1999).

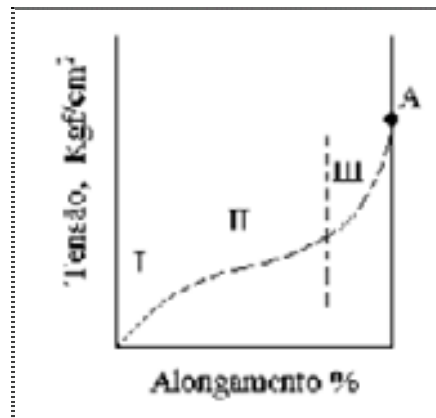
As propriedades especiais dos polímeros são elevadas a partir de uma massa molar da ordem de  $10^3 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 2.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são normalmente estudadas por meio de máquinas de testes de tração ou dinamômetros.

A dependência da deformação com a tensão é dada pela curva de tensão versus deformação. A forma dessa curva depende da agregação e dos estados de fase do polímero testado.

Uma curva de tensão versus deformação típica de um polímero no estado borrachoso (borracha curada) é mostrado (Desenho 2.1).



Desenho 2.1. Curva de alongamento.

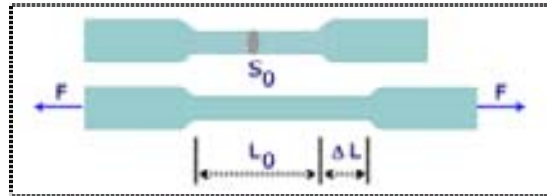
No Desenho 2.1, a região I corresponde a pequenas deformações de acordo com a lei de Hooke. Nessa região, o módulo de elasticidade é constante e relativamente pequeno. Na região II, ocorre o desenvolvimento da deformação borrachosa, quando ocorrem pequenas mudanças na tensão, promovendo grandes deformações e iniciando o alinhamento das moléculas. A região III corresponde ao aumento da tensão, com insignificante mudança da deformação, ocorrendo o alinhamento das moléculas.

O **módulo de Young** ou módulo de elasticidade, é uma medida da resistência do material (isotrópico e homogêneo) à deformação elástica. É definido por meio da lei de Hooke, válida no campo elástico através da Equação (2.1):

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2.1)$$

onde  $\sigma$  é a tensão e deformação relativa,  $E$  é o módulo de elasticidade e  $\epsilon$  é a deformação percentual.

**Ensaio de tração:** No ensaio de tração, uma amostra (corpo-de-prova) padronizada é submetida a um esforço longitudinal (ASTM, 1984). Esse ensaio está representado (Desenho 2.2).



Desenho 2.2. Ensaio de tração.

A deformação percentual promovida para cada valor de F é dada pela Equação (2.2):

$$\varepsilon = 100 \cdot \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.2)$$

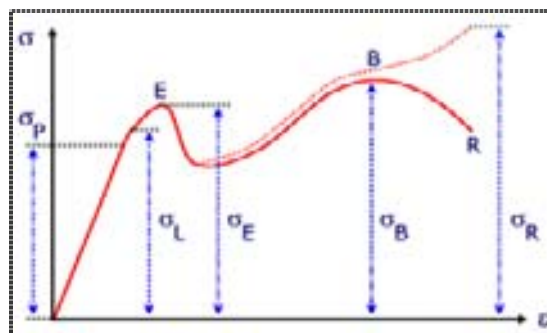
onde,  $L_0$  é comprimento original da peça e  $\Delta L$  é o alongamento efetuado pela tração. Assim, a tensão de tração aplicada na peça será dada pela Equação (2.3):

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2.3)$$

onde,  $S_0$  é a área da seção transversal da parte mais fina da peça, antes da aplicação dos esforços.

O Desenho 2.3 representa graficamente a tensão versus deformação. O valor de  $\sigma$  é o limite de proporcionalidade do material, ou seja, a máxima tensão para a qual o material segue a lei de Hooke (a deformação é proporcional à tensão e a relação entre a tensão e a deformação é o módulo de elasticidade do material).

O Desenho 2.3, E representa o início do escoamento (modelo de elasticidade);  $\sigma_p$  é o valor do limite de proporcionalidade do material (máxima tensão);  $\sigma_L$  representa o limite de elasticidade do material;  $\sigma_E$  representa a tensão do escoamento material;  $\sigma_B$  é a tensão máxima atingida (resistência do início da fase de ruptura do material);  $\sigma_R$  equivalente à fusão onde ocorre efetivamente a ruptura do material; em B, ocorre a estricção e em R, a ruptura do corpo do material.



Desenho 2.3. Curva de tensão *versus* deformação.

## 2.5 Transições de fases e relações

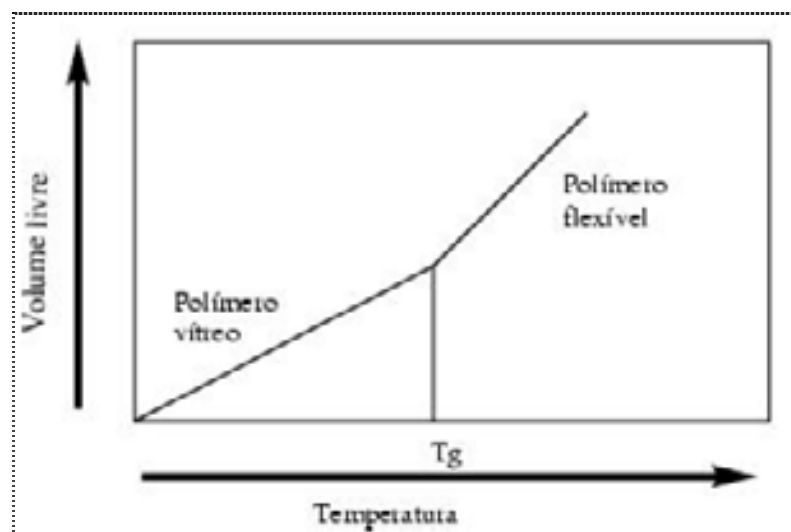
De um modo geral, os polímeros podem apresentar pelo menos três temperaturas de transição importantes: de transição vítrea, de fusão cristalina e de cristalização.

### 2.5.1 Temperatura de transição vítrea, $T_g$

A temperatura de transição vítrea,  $T_g$  (do inglês “Glass transition temperature” é o valor médio da faixa de temperatura observada durante o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permitindo que as cadeias

poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade (isto é, possibilidade de mudança de conformidade), resultando mudanças significativas nas propriedades do polímero. Abaixo da  $T_g$ , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais (BEZERRA, 1994). O material está em um estado vítreo, caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço, exibindo propriedades que se assemelham ao vidro. Acima da  $T_g$  o polímero é flexível, apresentando propriedades de borracha. Na temperatura de transição vítrea ocorre uma relaxação.

A transição entre o estado borrachoso e o estado vítreo é marcada pela diminuição da flexibilidade, do coeficiente de expansão térmica, do volume livre, da mobilidade das moléculas e do coeficiente de difusão. Como exemplo, o Desenho 2.4 exemplifica a variação do volume livre com a temperatura para materiais poliméricos.



Desenho 2.4. Curva típica de volume livre como função na temperatura para materiais poliméricos.

Fatores que influenciam a definição de temperatura de transição vítrea em um determinado polímero são:

1. **Massa molar dos polímeros:** O tamanho das cadeias afeta decisivamente a temperatura de transição vítrea, visto que cadeias menores apresentam maior mobilidade que cadeias maiores.
2. **Volume livre:** O volume livre em polímeros é o espaço não ocupado pelas moléculas. Quanto maior o volume livre presente em um polímero, menor será a temperatura de transição vítrea, já que maior será a facilidade de as cadeias se deslocarem umas em relação às outras.
3. **Força atrativa entre as cadeias poliméricas:** Os movimentos que ocorrem durante a transição vítrea são resultantes da quantidade de energia fornecida nessa faixa específica de temperatura. Quanto maior a magnitude das interações, maior será a quantidade de energia necessária para permitir que as cadeias se tornem livres para efetuar as mudanças conformacionais. Desta forma, polímeros que apresentam interações mais fortes entre as cadeias, possuem temperaturas de transição vítrea maiores.
4. **Mobilidade intrínseca das cadeias poliméricas:** A arquitetura química das cadeias poliméricas contribui decisivamente para a definição de seu comportamento, frente à introdução de energia e transições correspondentes. Grupos químicos inseridos nas cadeias poliméricas principais através de ligações químicas com reduzidas energias para movimentos de rotação proporcionam temperaturas de transição vítrea menores. Quanto menor a energia necessária para a rotação das ligações, maior a facilidade para as cadeias se desentrelaçarem e se moverem umas em relação às outras.

### 2.5.2 Temperatura de fusão cristalina, $T_m$

Vilar (1999) diz que a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento e mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido), ou seja, as regiões ordenadas e cristalinas se desagregam e se fundem.

Segundo Canevarolo (1991) apresenta essa transição que só ocorre na fase cristalina, (portanto, só tem sentido de ser aplicada em polímeros semicristalinos).

### 2.5.3 Temperatura de cristalização, $T_c$

Durante o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido, isto é, de uma temperatura acima de  $T_m$ , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, em um grande número de cadeias poliméricas se organizam espacialmente de forma regular. Essa ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se ordenarem, formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica, produzindo-se a cristalização da massa fundida.

A cristalização pode ocorrer de duas formas: isotérmica, quando a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor  $T_c$ , estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra; e dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente (taxa constante), e a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura  $T_c$  em que se observa a maior taxa de conversão da cristalização, situação mais próxima da realidade (VILAR, 1999; CANEVAROLO, 2002).

## 2.6 Homopolímeros e copolímeros

Um polímero é formado por um único tipo de monômero recebe o nome de homopolímero, e, quando formado por dois tipos de monômeros, de copolímero. Neste caso, os monômeros que o compõem são conhecidos como comonômeros. No caso de existirem três monômeros na formação do polímero, este é denominado de terpolímero. Tem-se um copolímero em bloco quando há alternância de segmentos formados pela repetição de cada um dos meros (ou seqüência longa). Se os blocos forem ramificações poliméricas introduzidas em um polímero anteriormente linear, tem-se um copolímero graftizado ou enxertado. Se os monômeros estão

dispostos alternadamente tem-se um copolímero alternado, e finalmente tem-se um polímero aleatório quando seus monômeros não obedecem a qualquer ordem.

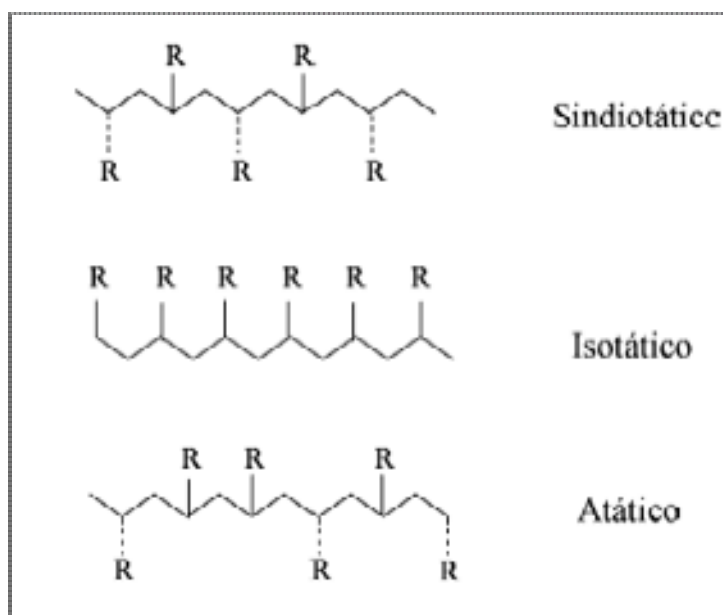
Segundo Mano (1985) mostra a representação esquemática de homopolímeros e copolímeros conforme (Desenho 2.5).

$nA$ monômero	A-A-A-A-A-A-A-A-A-A	Homopolímero
$nB$ monômero	B-B-B-B-B-B-B-B-B-B	Homopolímero
	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B	Copolímero alternado
	A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B	Copolímero em bloco
$nA+nB$ Comonômeros	$  \begin{array}{c}  \text{B-B-B} \\  \diagdown \\  \text{A-A-A-A-A-A-A-A-A-A} \\  \diagup \\  \text{B-B-B}  \end{array}  $	Copolímero enxertado
	A-B-A-A-A-B-B-A-B-B-B-A-A	Copolímero aleatório
$nA+nB+nC$ Comonômeros	A-B-C-C-A-C-B-B-A-C-A-B-A-B-C	Terpolímero aleatório

Desenho 2.5. Representação esquemática de homopolímeros e copolímeros.

Quanto à taticidade, isto é, à orientação dos substituintes em relação ao plano formado pela cadeia principal de um polímero supostamente linear, têm-se polímeros isotáticos, que são aqueles em que os substituintes estão todos voltados para um mesmo plano; polímeros

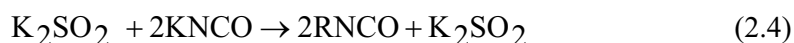
sindiotáticos, aqueles em que há alternância de orientação em relação ao plano da cadeia e polímeros atáticos, aqueles onde não há qualquer regularidade de orientação dos substituintes, Conforme são mostrados (Desenho 2.6).



Desenho 2.6. Exemplo de polímeros isotático, sindiotático e atático (VILAR, 1999).

## 2.7 Poliuretanas

Quimicamente o termo poliuretana refere-se a um grupo de materiais compostos por macromoléculas contendo a ligação uretana repetidas vezes, geralmente resultado da reação de um isocianato com um grupo hidroxila (LI; VATANPARAST; LEMMETYNINEM, 2000); (WANG et al., 2001). Segundo Saunders e Frisch (1987) apesar de a tecnologia de poliuretana ser de origem recente, a química da uretana data de 1848 e pesquisadores como Wurstz e Hoffmann foram os primeiros a sintetizar isocianato por meio da reação do dietilsulfato e cianeto de potássio. Esta reação está de acordo com a Equação (2.4):



Em 1884, Hentschel, realizou a síntese do isocianato pela reação da fosfogenação de amina. Embora exista uma variedade de métodos para a síntese de isocianato, a fosfogenação de aminas tornou-se o único método de importância industrial (VILAR, 1999).

Em 1937, Otto Bayer fez a primeira síntese de poliuretana, PU, na I. G. Farbeindustrie, em Leverkusen, na Alemanha, hoje a Bayer A. G. O. Inicialmente, essa classe de polímeros, destinou-se a concorrer com a poliamida (Náilon) proposta pela Carothers of Du Pont, EUA (HEPBURN, 1992). Saunders e Frisch (1987) no final da década de 1930, na Alemanha, iniciou-se a sua comercialização para a fabricação de adesivos, tintas, cerdas, fibras e espumas rígidas.

No decorrer da década de 1940, apareceram na Inglaterra e na Alemanha os elastômeros de poliuretanas. Em meados da década de 1950, aconteceu um avanço comercial com o desenvolvimento da espuma flexível. Na década de 1960, o uso do clorofluorcarbono, CFC, utilizado como agente de expansão à espuma rígida resultou em um grande emprego deste material para isolamento térmico. Na década de 1970, foi desenvolvido outro produto, a espuma semi-rígida, revestida com material termoplástico destinado à indústria automobilística. Na década de 1980, surge a moldagem por injeção e reação (RIM), com um grande crescimento comercial. Na década de 1990, agrava-se o problema com o meio ambiente e, com isso, as pesquisas são voltadas à substituição do CFC - considerado danoso à camada de ozônio. Na atualidade, o maior destaque nesta área é a moldagem por injeção e reação. Com pesquisas envolvendo estrutura molecular e as propriedades das poliuretanas. Para Vilar (1999) a tecnologia de poliuretana tornou-se, assim, uma fantástica história de sucesso e um negócio de muitos bilhões de dólares.

### **2.7.1 Reação de polimerização**

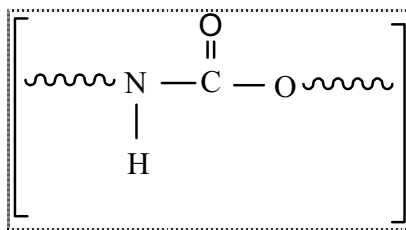
A reação fundamental na preparação do polímero de uretana, como já foi colocado anteriormente, é a reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila. A ligação  $N=C=O$  dos isocianatos é altamente polarizada, o que torna o carbono da carbonila suscetível ao

ataque de nucleófilos. A reação mais importante a ser utilizada é a adição de álcoois com formação de carbamatos (uretanas).

Ozaki (1972) diz que os isocianatos reagem com ácidos carboxílicos, aminas e água, formando respectivamente amidas, uréias e ácido carbâmico; este último é instável e se decompõe em dióxido de carbono e na amina correspondente. A altas temperaturas os isocianatos podem reagir com grupos NH de uretanas, uréias ou amidas.

Algumas reações podem levar a ramificações e/ou entrecruzamento das cadeias de uretana com a formação de alofanatos e biuretos. Outras reações de entrecruzamento a altas temperaturas são de formação de dímeros, em isocianatos aromáticos, e trímeros em isocianatos alifáticos. Estes compostos são termicamente estáveis.

Claro Neto (1997) mostra esta reação de adição, que ocorre por meio da dupla ligação C=N, formando ácidos, ésteres e compostos carbâmicos, denominados uretanas, cujo grupo característico é mostrado (Desenho 2.7).

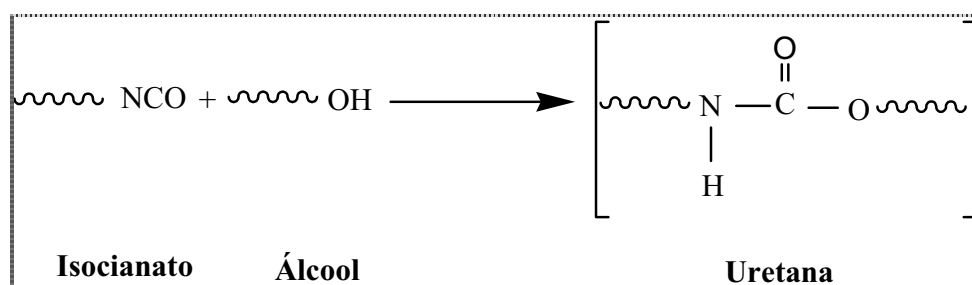


Desenho 2.7. Grupo característico das uretanas.

Existem diversas reações que podem ocorrer durante a formação de poliuretanas, e dentre elas podem-se citar as que se seguem.

### a. Reação com álcool

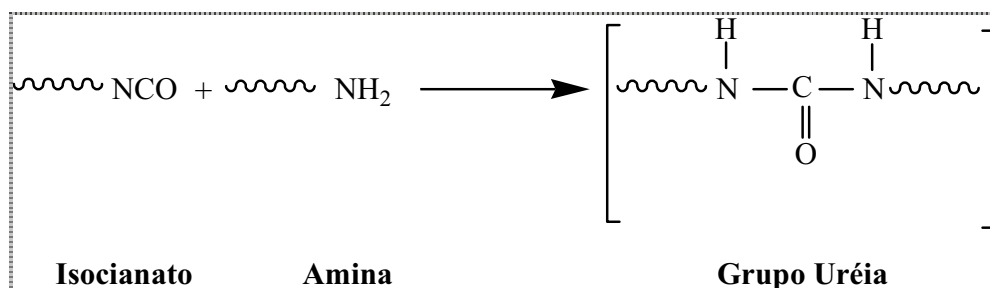
A primeira reação estudada cineticamente foi a reação isocianato/álcool, utilizada como modelo para ilustrar o esquema geral das reações das poliuretanas. Esta reação é mostrada (Desenho 2.8).



Desenho 2.8. Formação do grupo uretana pela reação entre o grupo isocianato e álcool.

### b. Reação com amina

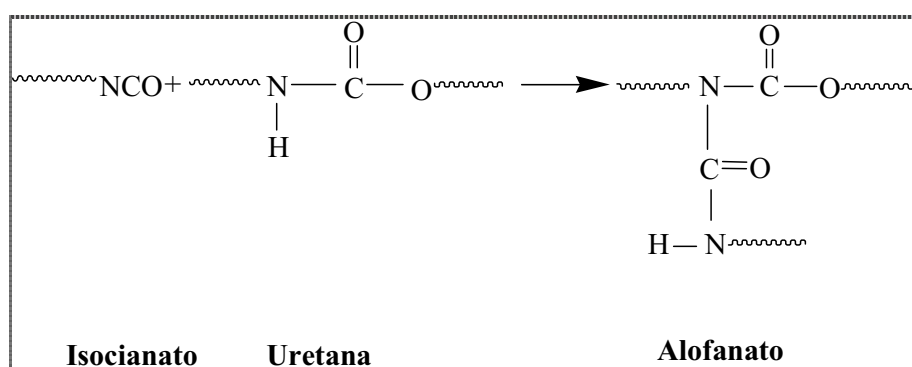
O grupamento isocianato reage com o grupo  $\text{NH}_2$ , produzindo um grupamento uréia. O esquema da reação é formado (Desenho 2.9).



Desenho 2.9. Formação do grupo uréia pela reação entre os grupos amina e isocianato.

### c. Reação entre isocianato e grupo uretana

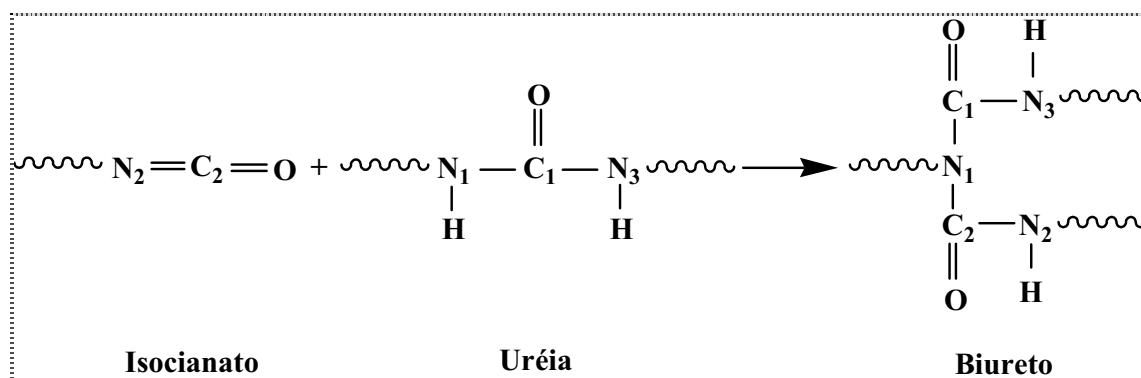
Dependendo da temperatura os grupamentos uretanas podem reagir com grupamentos isocianatos livres, produzindo alofanatos. Esta reação é esquematizada (Desenho 2.10).



Desenho 2.10. Obtenção do grupo alofanato pela reação entre os grupos isocianato e uretana.

### d. Reação com grupo uréia

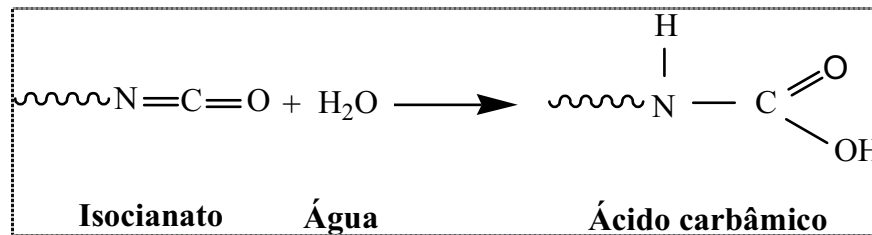
O grupo biureto resulta da reação entre um grupo isocianato e um grupo uréia, como mostrado (Desenho 2.11).



Desenho 2.11. Formação do grupo biureto pela reação dos grupos isocianato e uréia.

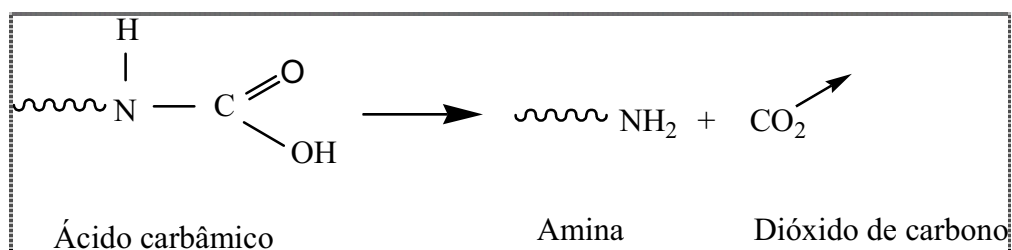
**e. Reação entre isocianato e água**

A água reage com o isocianato produzindo ácido carbâmico (Desenho 2.12).



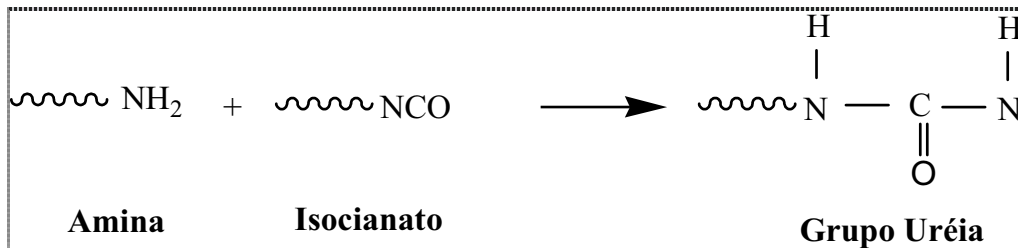
Desenho 2.12. Reação do isocianato com água formando ácido carbâmico.

Devido à instabilidade do ácido carbâmico, o dióxido de carbono é formado juntamente com a correspondente amina, conforme (Desenho 2.13).



Desenho 2.13. Formação de uma amina e dióxido de carbono devido à instabilidade do ácido Carbâmico.

A amina reage com grupo isocianato livre presente formando o grupo uréia, conforme (Desenho 2.14).

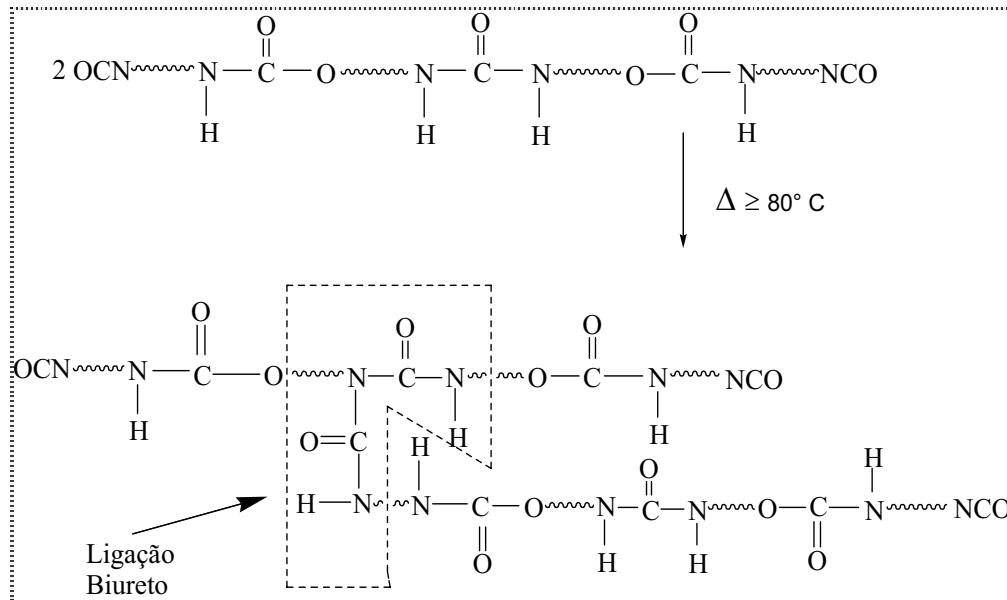


Desenho 2.14. Formação do grupo uréia pela reação da amina com isocianato.

#### f. Ligações cruzadas

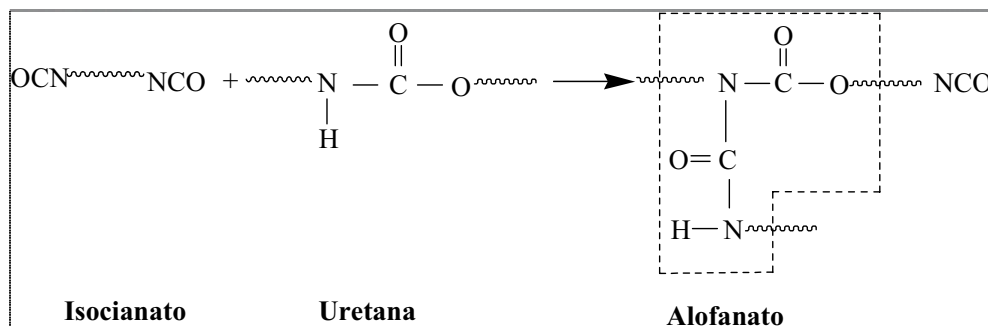
Segundo Hepburn (1992) apresenta as modificações importantes nas propriedades mecânicas das poliuretanas podem ser introduzidas através de ligações cruzadas. Estas ligações são formadas pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupamentos uréia e uretana, formando ligações cruzadas biureto e alofanato conforme mostrado (Desenhos 2.15 e 2.16). Ligações cruzadas também são formadas através da utilização de compostos hidroxilados ou amínicos, tri ou polifuncionais. As ligações cruzadas alofanato e biureto ocorrem secundariamente sob altas temperaturas e são importantes na pós-cura de poliuretano, pois elas aumentam a dureza, a resistência à tração e o módulo de elasticidade das poliuretanas (HEPBURN, 1992).

Ligações cruzadas tipo biureto ocorrem com os grupos isocianatos remanescentes a uma temperatura acima de 80 °C conforme mostrado (Desenho 2.15).



Desenho 2.15. Ligação cruzada biureto que ocorre na pós-cura de uma poliuretana.

Para temperaturas acima de 100 °C, os grupos uretana podem reagir com o grupo isocianato para formar a ligação alofanato conforme mostrado (Desenho 2.16).

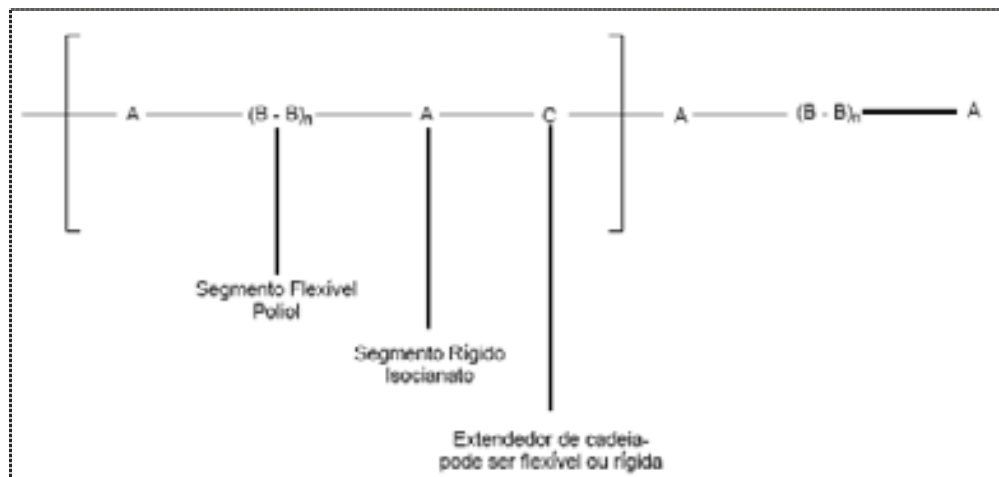


Desenho 2.16. Ligação cruzada alofanato.

### 2.7.2 Morfologia básica dos elastômeros de poliuretana

Um elastômero de poliuretana pode ser considerado como um copolímero em bloco linear do tipo mostrado (Desenho 2.17).

Este polímero de estrutura segmentada pode variar suas propriedades em torno de uma larga faixa de dureza e resistência por meio de modificações em seus três componentes básicos: o polioliol, o diisocianato e o extensor de cadeia (agente de cura).



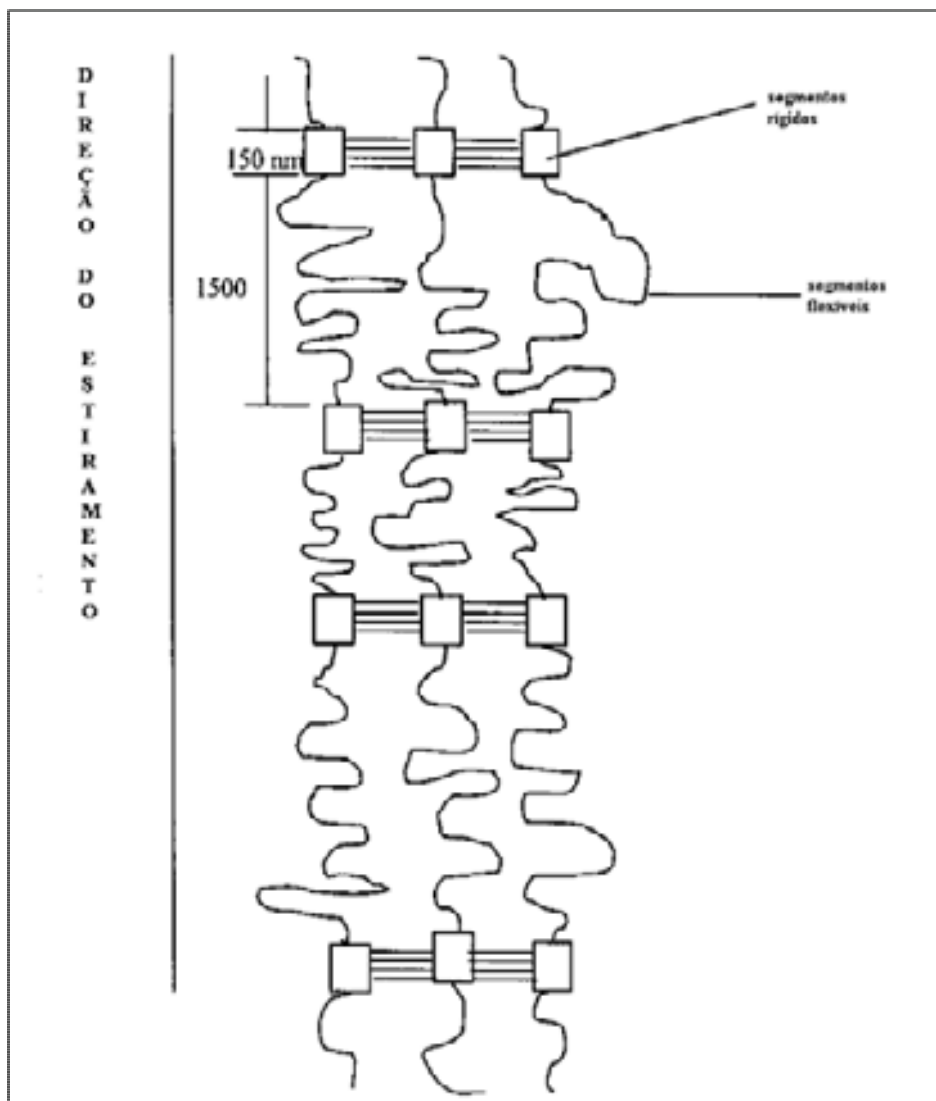
Desenho 2.17. Unidade básica de um copolímero em bloco de uretana.

A estrutura segmentada relaciona-se a propriedades como flexibilidade (representada pelo segmento flexível do polioliol, entrelaçamento de cadeias, forças de interação intermoleculares entre as cadeias e ligações cruzadas).

Hepburn (1992) diz quando esses polímeros são submetidos a uma deformação, eles comportam-se como compostos com longos segmentos flexíveis, na faixa de 1000-2000 nm, e segmentos rígidos muito menores, de aproximadamente 150 nm de extensão, sendo que os

últimos são mantidos unidos tanto quimicamente como por ligações do tipo pontes de hidrogênio, conforme pode ser visto (Desenho 2.18).

Esta segregação é verificada pelas seguintes técnicas: difração de raios-X, análises térmicas (DMTA e DSC) e pelas propriedades mecânicas.



Desenho 2.18. Segmentos flexíveis e segmentos rígidos em elastômeros de poliuretana (HEPBURN, 1992).

### 2.7.3 Copolimerização

Em polímeros alternados e aleatórios onde existe uma mistura íntima forçada das unidades monoméricas a nível molecular, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade terá uma contribuição ponderada de cada constituinte. Assim, para estes tipo de copolímeros o valor de  $T_g$  normalmente se situa entre os valores de  $T_g$  apresentados pelos homopolímeros individuais. A temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) de copolímeros normalmente cai com o aumento da cadeia do segundo componente. A discussão do efeito de copolimerização sobre a ( $T_m$ ) deve ser encarada de maneira extremamente cuidadosa, pois normalmente a copolimerização (gerando copolímeros dos tipos aleatórios e alternados) inibe a cristalização, produzindo copolímeros amorfos (sem  $T_m$ ). Segundo Seymour e Carraher (1992) copolímeros em blocos graftizados e blocos cristalizáveis apresentam longos segmentos com apenas uma  $T_g$  e  $T_m$ . Nos copolímeros em bloco, situam-se os copolímeros segmentados, nos quais há a ocorrência de segregação de fases, como materiais muito versáteis tecnologicamente.

Dentre estes, as poliuretanas ocupam posição de destaque. É importante, assim, que se discutam as propriedades mais importantes destes materiais, como será feito nas seções seguintes.

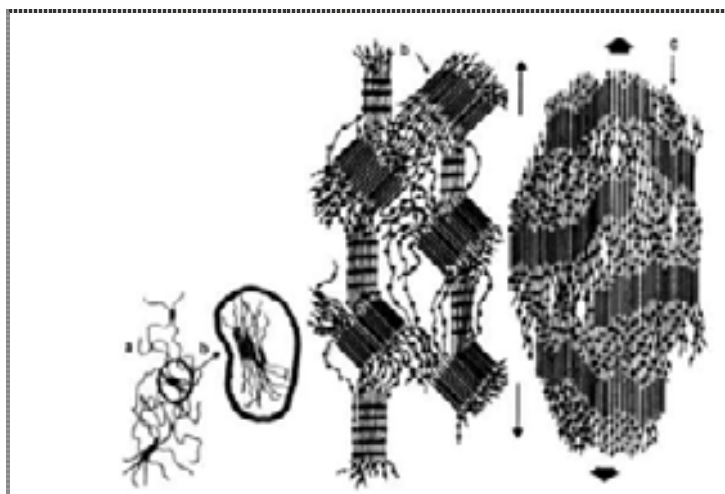
### 2.7.4 Propriedades das poliuretanas

Poliuretanas sintetizadas com diisocianatos e polióis são polímeros em bloco, apresentando um bloco rico em ligações do tipo uretana e um bloco rico em ligações do tipo éter (ou éster, no caso de poliésteres). Estes blocos são imiscíveis, caracterizando assim uma morfologia na qual o material apresenta-se com domínios separados: uma fase rígida (rica em ligações uretana ou segmentos rígidos) e uma fase macia (rica em ligações éter ou éster ou segmentos flexíveis).

### 2.7.4.1 Segmentos rígidos

Segmentos rígidos advêm das interações entre as cadeias, principalmente através de ligações de hidrogênio. Esses tipos de segmentos contribuem para as excelentes propriedades mecânicas das poliuretanas.

Vilar (1999) mostra conforme a aplicação de forças mecânicas, podem ocorrer mudanças na orientação e na mobilidade das estruturas dentro dos domínios dos segmentos rígidos, dependendo da temperatura. Nesse processo, as pontes de hidrogênio iniciais são rompidas e outras energeticamente mais favoráveis, são conseqüentemente formadas. Ocorre, então, mudança na estrutura da poliuretana na direção da tensão aplicada, como é mostrado (Desenho 2.19).

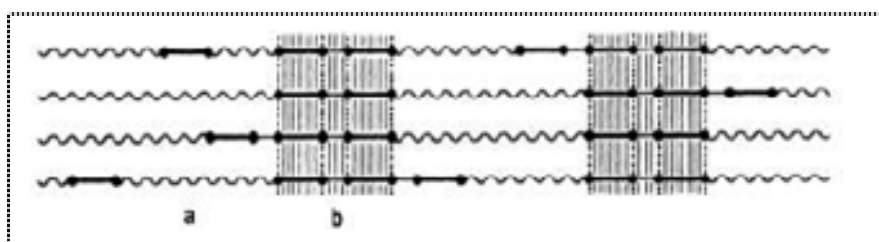


Desenho 2.19. Efeito da tensão na estrutura da poliuretana segmentada (a) segmento flexível, (b) segmento rígido, (c) segmento flexível cristalizado sob tensão.

O Desenho 2.19 mostra a conseqüência desta tensão distribuída nos segmentos rígidos: como resultado da orientação, a resistência do material é aumentada. A faixa de fusão dos domínios dos segmentos rígidos determina a estabilidade térmica das poliuretanas (PUs) lineares segmentadas. O aumento do tamanho do segmento rígido faz com que a faixa de

temperatura de fusão também aumente. Para diferentes extensores de cadeia, também essa faixa pode se modificar. Acima do ponto de fusão dos segmentos rígidos a poliuretana linear forma um líquido viscoso homogêneo, podendo ser processada como termoplástico. Todavia, muitas vezes a faixa de temperatura de fusão está acima de 250 ° C e superior à temperatura de decomposição da poliuretana, significando que as poliuretanas lineares podem se degradar antes de apresentar comportamento de termoplásticos. As matrizes poliméricas de segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos são mantidas aderidas por interações físicas.

A morfologia depende da natureza e do tamanho dos segmentos rígidos, os quais formam zonas tridimensionais, arranjadas espacialmente e predominantemente paracristalinas. No caso de resfriamento bastante lento e de comprimento suficiente dos segmentos rígidos, são formados microcristalitos, conforme mostrado (Desenho 2.20).



Desenho 2.20. Interações entre os segmentos rígidos

As ligações secundárias dependem da proximidade e do arranjo espacial entre os segmentos rígidos. Estas ligações são principalmente pontes de hidrogênio entre os grupos uretânicos adjacentes. Outra interação importante é a existente entre os elétrons  $\pi$  dos anéis aromáticos dos isocianatos.

#### 2.7.4.2 Segmentos flexíveis

Os segmentos flexíveis apresentam-se normalmente enovelados. Apresentam mobilidade que depende grandemente de sua natureza química e tamanho das cadeias. As propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas e o comportamento químico da poliuretana podem ser controlados por estes segmentos. Para obter boas propriedades elastoméricas,

especialmente resistência ao impacto, o segmento flexível deve ser amorfo e ter uma temperatura de transição vítrea suficientemente baixa.

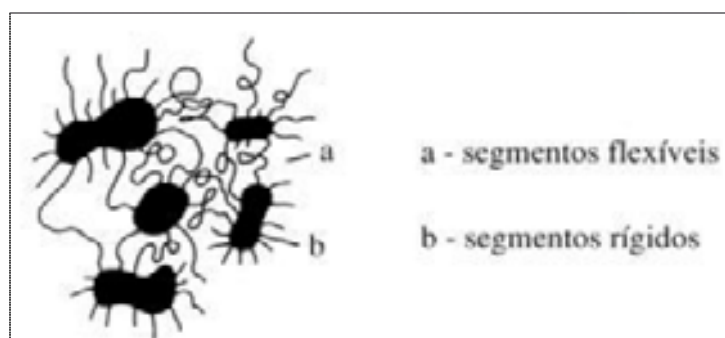
Vilar (1999) na preparação da poliuretana elastomérica, o poliols deverá ter massa molar entre 1.000 e 4.000 g/mol, correspondendo a um grau de polimerização entre 120 e 300 e as ações covalentes dos segmentos flexíveis inibem o escoamento plástico da cadeia, originando resiliência elastomérica. A mobilidade do segmento flexível é bastante reduzida nos produtos contendo grandes teores de segmento rígido ( $> 50\%$ ). A tensão de ruptura, o módulo de elasticidade a 300% de alongamento e o rasgo são bastante afetados pelo ponto de fusão do segmento flexível. O aumento do comprimento das cadeias dos segmentos flexíveis e o decréscimo do teor de segmentos rígidos, bem como a linearidade das cadeias da poliuretana, favorecem a cristalização da fase flexível.

#### **2.7.4.3 Razões de segregação de fases**

Mais especificamente, a segregação de fases pode ser analisada morfologicamente como resultante dos seguintes fatores:

1. uma região apresenta a temperatura de transição vítrea baixa;
2. uma região apresenta temperatura de transição vítrea alta, pois existe uma forte ligação de hidrogênio, que é uma regra;
3. uma região da interface, onde ambas as espécies são numerosas.

As poliuretanas termoplásticas apresentam segmentos flexíveis e apolares, os quais são geralmente incompatíveis com os segmentos rígidos e polares conforme mostrado (Desenho 2.21).



Desenho 2.21. Esquema das estruturas de domínios segregados nas poliuretanas (VILAR, 1999)

A incompatibilidade dos segmentos polares é devida à diferença da energia coesiva de seus constituintes, as quais são mostradas (Tabela 2.3).

Em função de incompatibilidade tem-se como consequência a segregação de fases.

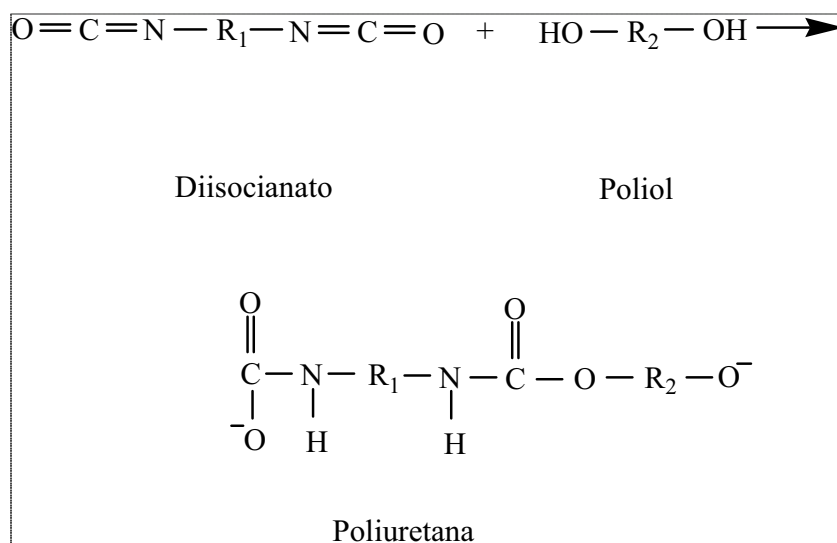
Tabela 2.3. Energia coesiva de grupos orgânicos.

<i>Grupo</i>	<i>Energia coesiva(kcal/mol)</i>
CH <sub>2</sub> (hidrocarboneto)	0,68
-O (éter)	1,00
-COO (éster)	2,90
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (fenileno)	3,90
-CONH-(amida)	8,50
<b>-OCONH-(uretana)</b>	<b>8,74</b>

Desta forma, a segregação de fases será tanto maior quanto menor for a polaridade dos segmentos flexíveis. Assim, a segregação de fases será maior nas PUs de hidrocarbonetos, seguida nas de poliéteres e menor ainda nas de poliésteres.

## 2.8 Polimerização da poliuretana

A polimerização da poliuretana ocorre quando um composto com dois ou mais grupos isocianatos em uma estrutura reage com um poliol. A reação encontra-se (Desenho 2.22).



Desenho 2.22. Esquema de formação de poliuretana a partir de poliol e diisocianato (VILAR, 1999).

Para uma polimerização com diisocianatos alifáticos usam-se catalisadores, de forma que a reação de formação dos grupos uretana seja favorecida em lugar da formação de grupos alofanato, a qual já foi mostrada (Desenho 2.16).

Segundo Vilar (1999) mostra que as principais matérias-primas empregadas na fabricação de poliuretanas são os di ou poliisocianatos e os polímeros hidroxilados de baixa massa molar (polióis ou poliésteres). Os compostos que contêm grupos isocianatos são altamente reativos. Geralmente é feita uma prépolimerização, que consiste da reação de um di ou poliisocianato com um poliol, nas proporções previamente determinadas, para a obtenção do teor de

isocianato livre desejado. A reação de polimerização ocorre pela mistura do pré-polímero com o polioliol final, que conduz à polimerização em etapa, gerando a poliuretana de massa molar alta e além da reação principal podem também ocorrer reações paralelas, já citadas anteriormente, a mais comum sendo a reação do isocianato com a água, que libera dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que pode promover a expansão do polímero, como foi mostrado (Desenho 2.13).

Exemplos de polióis (poliésteres e poliéteres) e diisocianatos na obtenção de poliuretanas são descritos nas seções seguintes.

Os polióis mais simples são os glicóis, de baixas massas molares. Atualmente, a preparação de poliuretanas é baseada em polióis de massa molar alta, sendo as principais classes os **poliéteres** e **poliésteres**, que serão descritos a seguir.

### 2.8.1 Polióis poliéteres

Um polioliol poliéter é resultado de uma reação polimérica de um óxido orgânico com um composto contendo dois ou mais hidrogênios ativos. Podemos citar, por exemplo, dois tipos de polióis poliéteres para a obtenção de poliuretanas: polipropileno glicol (PPG) e politetrametileno glicol (PTMEG). O PPG é obtido principalmente através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e também, em alguns casos, pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno. A primeira etapa do processo de obtenção do PPG consiste na reação de um composto hidroxilado com uma base forte, que usualmente é o hidróxido de potássio, formando o alcoolato correspondente e iniciando a reação de polimerização. A funcionalidade do composto hidroxilado utilizado corresponde à funcionalidade do polioliol poliéter resultante. O PTMEG, por outro lado, é fabricado pela polimerização catiônica do tetrahydrofurano (THF).

## 2.8.2 Polióis poliésteres

Polióis poliésteres são fabricados pela reação de policondensação a partir do ácido adípico e excesso de glicol. Podemos citar dois tipos de polióis poliésteres para obter poliuretanas: 1,4-butano diol e 1,6-hexano diol. São bastante reativos, de cadeias lineares difuncionais e massa molar entre 600 e 2500 g/mol, geralmente utilizando-se massa molar de 2000 g/mol. Apresentam vantagens sobre os polióis poliéteres, como resistência estrutural a óleos, solventes e oxigênio e resistência ao rasgo e ao corte, significativamente maior do que nas poliuretanas à base de poliéter (VILAR, 1999).

## 2.9 Diisocianatos

Compostos contendo grupos isocianatos são encontrados em duas classes distintas. Os aromáticos, sendo, o mais utilizado o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de difenil metano (MDI); e alifáticos, sendo os mais utilizados o diisocianato de hexametileno (HDI) e o diisocianato de isoforona (IPDI). Os sistemas mais relatados na literatura são à base de poliéter ou poliéster di-hidroxilados e diisocianatos alifáticos (VILAR, 1999).

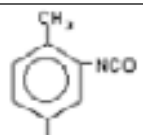
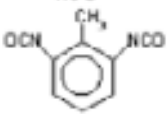
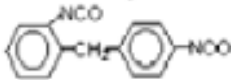
A seguir são realizados breves comentários sobre os diisocianatos e catalisadores de forma bem sucinta.

### 2.9.1 Diisocianatos aromáticos

O diisocianato de tolueno (TDI) é normalmente utilizado como uma mistura dos isômeros 2-4 e 2-6, nas proporções 80/20 (TDI-80/20) e 65/35 (TDI-65/35) ou puro (TDI-100). O TDI - 80/20 é o mais utilizado nos elastômeros de poliuretana/uréia curadas com diaminas aromáticas, sendo o TDI-65/35 e o TDI-100 (2,4-TDI) menos empregados. Devido à volatilidade, o TDI é raramente usado na produção de poliuretanas pelo processo em etapa. É um diisocianato

com funcionalidade igual a dois ( $f = 2$ ). Apresenta maior reatividade do grupamento NCO localizado na posição quatro do anel aromático, em relação aos grupamentos NCO nas posições dois e seis, devido principalmente ao impedimento estérico do grupamento metila vizinho, conforme mostrado (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Diisocianatos aromáticos.

Nome	Fórmula molecular	Estrutura
2,4-diisocianato de tolueno (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$	
2,6-diisocianato de tolueno (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$	
2,4'-diisocianato de difenil metano (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	

O diisocianato de difenil-metano (MDI) puro é sólido, devendo ser aquecido antes do uso, o que dificulta ainda mais o processo. No entanto, alguns tipos de MDIs poliméricos permitem a formação dos elastômeros pelo processo de uma etapa, e têm sido muito utilizados. Esses diisocianatos aromáticos são mostrados (Tabela 2.4).

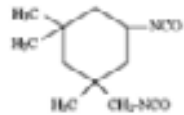
### 2.9.2 Diisocianatos alifáticos

Diisocianatos alifáticos são obtidos a partir da fosfogenação das diaminas alifáticas correspondentes. O diisocianato de hexametileno (HDI) e o diisocianato de isoforona (IPDI) são menos reativos e menos voláteis, apresentando menor toxicidade, devido a menor pressão de vapor.

O HDI é fabricado a partir da hexametileno diamina (HDA), que é obtida pela redução catalítica da adiponitrila.

O IPDI é fabricado a partir da isofoforona diamina (IPDA), que é produzida a partir de acetona, ácido cianídrico e amônia. Esse composto apresenta grupamento isocianato com reatividades diferentes devido ao impedimento estérico em sua estrutura molecular. Os diisocianatos alifáticos são mostrados (Tabela 2.5).

Tabela 2.5. Diisocianatos alifáticos.

<i>Nome</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Estrutura</i>
Diisocianato de hexametileno (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO
Diisocianato de isofoforona (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$	

## 2.10 Mecanismo da reação entre álcoois e isocianatos (Efeito catalítico)

Isocianatos são compostos contendo funções hidroxila na molécula constituindo componentes fundamentais à formação de poliuretanas. O efeito estérico e indutivo do álcool utilizado é um dos fatores determinantes da cinética da reação.

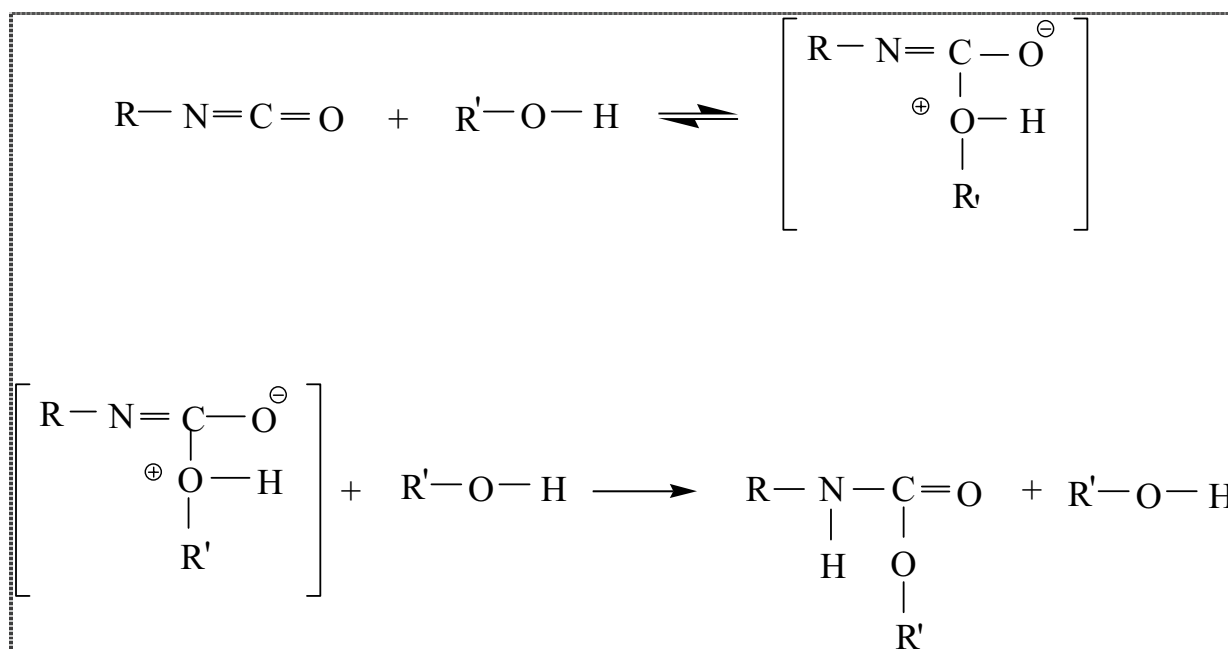
Desta forma, a estrutura dos compostos hidroxilados, da mesma forma que nos isocianatos, influencia na reatividade. Nos álcoois, ela segue a ordem  $OH_{prim} > OH_{sec} > OH_{terc}$ . Esta ordem de reatividade se deve devido ao efeito estérico de grupamentos metílicos vizinhos, como mostrado (Tabela 2.6).

Tabela 2.6. Reatividade de diferentes álcoois com isocianato de dibutil.

<i>Álcool</i>	<i>Velocidade (mol/l.s)</i>
Metanol	0,28
Etanol	0,48
Isoproponal	0,23
<b>t-butanol</b>	<b>0,08</b>

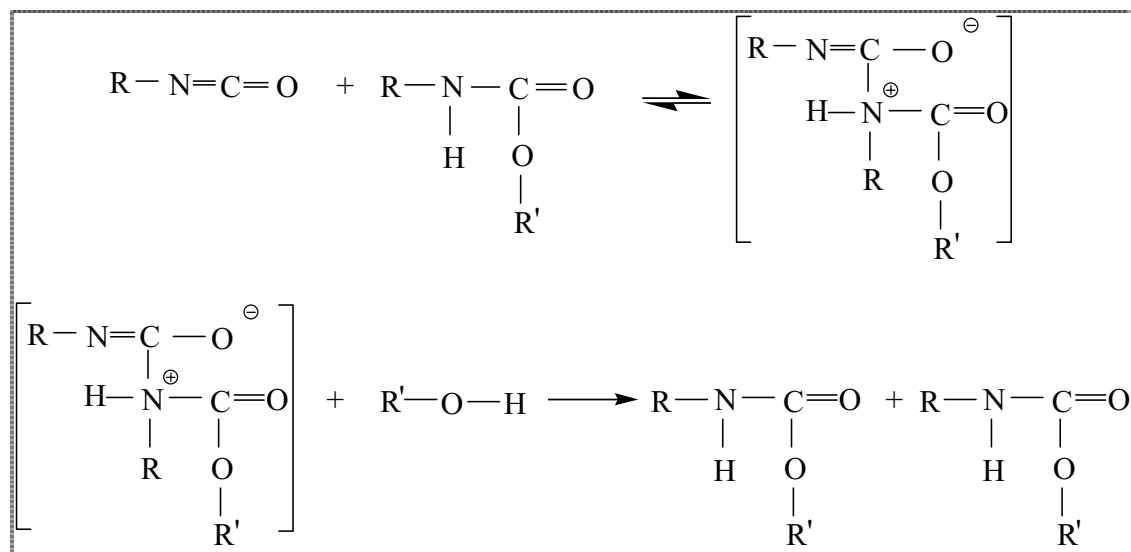
Segundo Ozaki (1972) os estudos cinéticos da reação entre poliéteres-polióis e diisocianato de tolueno indicam que a reatividade do álcool independe do comprimento da cadeia e do número de grupos funcionais OH presentes na estrutura, obedecendo, porém à seqüência de reatividade já mencionada.

A reação entre álcoois e isocianatos apresenta velocidade relativamente moderada a 30 °C (Vilar, 1999), sendo normalmente catalisada por bases, principalmente as aminas terciárias e por organometais. O mecanismo da reação autocatalisada entre isocianatos e álcoois é apresentada no (Desenho 2.23).



Desenho 2.23 Reação autocatalisada entre álcoois e isocianatos.

A formação do **grupo uretana** também pode proceder segundo um mecanismo de autocatálise. Em uma polimerização, a própria formação do polímero acelera a reação e este tipo de catálise é chamado de autocatálise. O Desenho 2.24 mostra o efeito de catálise pelo grupamento uretana.



Desenho 2.24. Reação catalisada pelo grupamento uretana.

### 2.10.1 Reatividade dos diisocianatos

Vilar (1999) as reações dos diisocianatos são geralmente mais complicadas cineticamente que as dos monoisocianatos. A reatividade inicial de um diisocianato aromático é similar a de um monoisocianato substituído por um grupo ativador, que no caso é o segundo grupamento isocianato. Tão logo o grupo isocianato reaja (com um álcool, por exemplo), o grupo isocianato remanescente passa a ter a reatividade de um monoisocianato com um grupo substituinte uretana.

O grupo uretana em posição meta ou para tem efeito ativador bem menor do que um grupo NCO na mesma posição, conforme mostrado (Tabela 2.7).

Tabela 2.7. Efeito relativo dos substituintes na reatividade do isocianato de 2-etil-hexano em benzeno a 28 ° C.

Substituintes	Reatividade
p-SO <sub>2</sub>	>50
pm-NO <sub>2</sub>	41
m-NO <sub>2</sub>	33
m-CF <sub>3</sub>	10
m-Cl	7,5
m-Br	7,5
m-NCO	5
p-NCO	4
p-Cl	3,5
p-NHCOOR	1,5
p-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,5
m-NHCOOR	1,5
m-CH <sub>3</sub> O	1,3
p-n-NCO	0,7
m-CH <sub>3</sub>	0,6
p-CH <sub>3</sub>	0,6
m-CH <sub>3</sub>	0,5
o-CH <sub>3</sub>	0,08
o-CH <sub>3</sub> O	0,04

Como conseqüência, a reatividade de um diisocianato contendo ambos os grupos NCO no mesmo anel aromático deverá cair significativamente quando a reação atingir 50% de conversão. O decréscimo da reatividade deverá ser ainda maior se um outro substituinte estiver presente em posição orto em relação ao segundo NCO. Podemos citar como exemplo deste efeito o 2,4-diisocianato de tolueno, onde o grupo NCO na posição para reage muito mais rapidamente do que aquele na posição orto. Este fato é devido à diferença de reatividade entre os dois grupos NCO presentes nas posições 2 e 4 do anel aromático do isômero 2,4-diisocianato de tolueno.

Portanto, o grupo NCO na posição para do isômero 2,4-diisocianato de tolueno é o mais reativo e irá reagir preferencialmente conforme (Tabela 2.8).

Tabela 2.8. Velocidade de reação para 2,4 TDI.

NCO/OH	1ª metade da reação, k (l/mol.s)	2ª metade da reação, k (l/mol.s)
4:1	8,15	0,92
2:1	5,10	0,52
1:1	2,62	0,25

A reatividade dos grupos NCO nas posições 2 e 6 do isômero 2,6-diisocianato de tolueno é o valor médio da reatividade dos dois grupos NCO do anel aromático. O primeiro grupo NCO que reage é mais reativo do que o segundo, visto que o grupo NCO é mais ativante do anel, do que o grupo uretana formado após a reação do primeiro. Isto explica a maior reatividade média dos grupos NCO nas posições 2 e 6 (orto em relação ao grupo metila) do isômero 2,6-diisocianato de tolueno em relação à do grupo NCO na posição 2 (também orto em relação ao grupo metila) do isômero 2,4-diisocianato de tolueno. Nos diisocianatos em que os dois grupos NCO estão em anéis aromáticos diferentes, como no caso do MDI, ou são separados por cadeias alifáticas, o efeito do grupo NCO ou uretana no segundo grupo isocianato é pouco importante. Diisocianatos aromáticos podem ser exemplificados através das reações envolvendo TDI e MDI, observando-se também a relação OH/NCO, em que a velocidade da reação e a energia de ativação são diferentes nas duas metades da reação, conforme (Tabelas 2.8 a 2.10).

Tabela 2.9. Velocidade de reação para o 4,4' MDI.

NCO/OH	1ª metade da reação, k (l/mol.s)	2ª metade da reação, k (l/mol.s)
4:1	5,30	-
2:1	3,18	-
1:1	1,89	-

Tabela 2.10 Velocidade média de reação para o TDI e MDI.

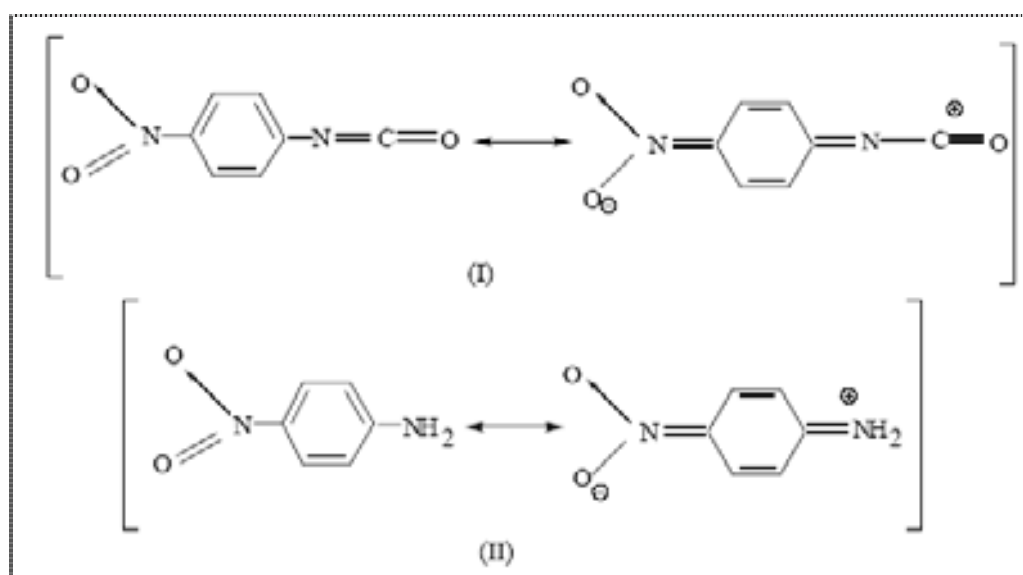
NCO/OH	1ª metade da reação, k (l/mol.s)	Energia de ativação ( $\epsilon_a$ kcal/eq)
2:1	2,81	9,2
2:1	3,18	9,6

### 2.10.2 Efeito da estrutura na reatividade

Os substituintes aumentam a carga positiva no carbono do grupo NCO. Assim, isocianatos alifáticos são menos reativos que os aromáticos. Estes serão tanto mais reativos

quanto maior for a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático. O efeito do substituinte nos compostos nucleofílicos, como as aminas, é o oposto do observado para o NCO.

Portanto, as aminas alifáticas são mais reativas que as aromáticas e, como consequência, estas serão menos reativas quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático, conforme (Desenho 2.25).



Desenho 2.25. Estruturas de ressonâncias de (I) isocianatos e (II) aminas aromáticas

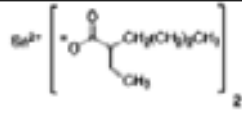
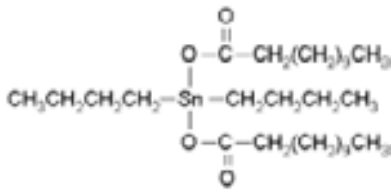
Além do efeito eletrônico do substituinte, os fatores estéricos são também importantes. Substituintes volumosos na posição orto do anel aromático, ramificações ou substituintes volumosos próximos ao sítio de reação, em compostos alifáticos, diminuem a velocidade de reação. Os fatores estéricos também influenciam a especificidade dos catalisadores, visto que eles necessitam se aproximar do sítio da reação para exercer seu efeito catalítico.

### 2.10.3 Catalisadores

Os catalisadores apresentam problemas relacionados à preparação de poliuretana é a competição entre a reação do isocianato com o poliálcool e a reação entre o isocianato e o

grupamento uretana. No entanto, este problema pode ser resolvido controlando-se essas reações por meio de diferentes catalisadores. A seleção dos catalisadores pode mudar a ordem de reatividade decrescente dos compostos (aminas primárias > amins secundárias > álcoois primários > água > álcoois secundários > hidrogênio nos grupos de ácidos carboxílicos > hidrogênios no grupo uréia > hidrogênios no grupo de ligação uretânica > amidas). O impedimento estérico tem influência bastante importante na reatividade e, de uma maneira ou outra, pode mudar essa relação (VILAR, 1999). Os álcoois primários, geralmente reagem com o isocianato com uma velocidade de reação três vezes superior que a reação com os álcoois secundários. Os catalisadores mais utilizados são os organometálicos. São necessárias, assim, algumas considerações a respeito dos catalisadores organometálicos. Catalisadores organometálicos são largamente empregados por apresentarem forte efeito na reação de polimerização. Compostos de estanho, por exemplo, são bastante ativos na promoção da reação de geleificação, porém são muito sensíveis à estabilidade hidrolítica. Na presença de água ou umidade, o estanho é facilmente oxidado (VILAR, 1999). Os mais utilizados são o octoato de estanho (SnOcT) e o dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL), cujas estruturas são mostradas (Tabela 2.11).

Tabela 2.11. Catalisadores organometálicos.

Nome	Fórmula molecular	Fórmula estrutural
SnOcT	$[\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2]$	
DBTDL	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$	

SnOcT – Octoato de estanho

DBTDL – Dibutil –dilaurato de estanho

O estanho apresenta dois estados de oxidação:  $\text{Sn}^{2+}$  (estanoso) é encontrado em compostos inorgânicos como o octoato estanosos e  $\text{Sn}^{4+}$  (estânico) é encontrado nos compostos organoestânicos, como o dibutil-dilaurato de estanho, DBTDL. Catalisadores como DBTDL têm

efeito catalítico mais pronunciado na reação de polimerização entre o isocianato e o álcool do que na reação de expansão entre o isocianato e a água. Por outro lado, os catalisadores à base de  $\text{Sn}^{2+}$ , como o octoato estanoso, apresentam efeito catalítico mais intenso na reação de expansão do isocianato com água.

O mecanismo de ativação da reação de formação de poliuretana por catalisadores organometálicos é mais complicado de ser classificado. As seguintes considerações podem ser feitas:

1. Eles podem complexar-se com o par de elétrons não-compartilhado tanto do átomo de oxigênio como do nitrogênio do grupo isocianato;
2. Eles se complexam tanto com o grupo NCO do isocianato, quanto com o grupo OH do álcool. Este complexo, formado pelo organometal simultaneamente, com o álcool e o isocianato, é a explicação para o maior efeito catalítico da reação NCO/álcool do que NCO/água.

## 2.11 Aplicações

O mundo contemporâneo adentrou no terceiro milênio em uma irreversível globalização atrelada a soluções tecnológicas, fundamentadas no desenvolvimento das poliuretanas. Inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos e esses versáteis materiais têm sido usados nas mais diversas áreas.

Algumas dessas aplicações são apresentadas (Quadro 1).

Quadro 1. Desenvolvimentos em poliuretanas.

Aplicação	Referência
Biomateriais implantes e terapêuticos	(XUE; GREISLER, 2003; MAHKAM; SHARIF-SANJANI, 2003)
Polímeros biodegradáveis	(ZHANG et al. 2003)
Materiais de engenharia	(REN; ROBINSON, 2002)
Espumas rígidas e flexíveis	(MODESTI et al., 2002)
Dispositivos ópticos não-lineares	(BELTRANI et al., 2001)
Adesivos	(TOUT, 2000)
Elastômeros	(NUNES, FONSECA; PEREIRA, 2000)
Materiais eletrônicos	(DOUNIS; WILKES, 1997)
Indústria de tintas	(WEISS, 1997)
Obtenção de pós	(DOUNIS; WILKES, 1997; SHIMITT,
Filmes aderentes	(WENNING; WEISS, 1997)

Durante anos, foram registradas inúmeras referências a respeito de trabalhos desenvolvidos com resinas de poliuretanas derivadas do óleo de mamona. Segundo Santos (2004) deste período mais de 700 aplicações têm sido sugeridas e a quantidade de materiais desenvolvidos aumentou significativamente, a ponto de abranger diferentes segmentos de aplicação.

Desta forma, esta revisão é dirigida à abordagem da obtenção e propriedades de poliuretanas à base de óleo de mamona, como descrito a seguir.

## 2.12 Poliuretanas com óleo de mamona

O desenvolvimento de poliuretanas derivadas de óleo de mamona teve origem na década de 1940, continuando até os dias atuais (VILAR, 1999).

Malmonge et al., (2005) caracterizaram filmes de poliuretanas derivadas de óleo de mamona. Melo e Pasa (2004) produziram poliuretanas ditas “ecologicamente corretas”

derivadas de polióis renováveis e resina de alcatrão, um subproduto do carvão e óleo, para obter pós.

Popak et al., (2004) desenvolveram poliuretanas derivadas de óleo de mamona, destinadas a reparar desvios da crista tibial em cães com luxação de patela. Em animais de pequeno porte, este é considerado um problema ortopédico muito comum nas clínicas veterinárias.

Chierice (2005) pesquisou resinas de poliuretanas derivadas do óleo de mamona, como uma nova opção no rejuvenescimento facial. As resinas foram utilizadas na forma de fios serrilhados para implante subdérmico, chamados de “Fio Lifting Biológico”, os quais são implantes realizados na pele para a correção de flacidez.

Mahkam e Sharif-Sanjani (2003), Xue e Reisler (2003) produziram biomateriais para implantes e também agentes terapêuticos. Zhang et al., (2003) materiais poliméricos biodegradáveis foram produzidos à base de óleo de mamona. Modesti et al., (2002) espumas rígidas e flexíveis.

Ren e Robinson (2002) desenvolveram materiais de engenharia e Beltrani et al., (2001) dispositivos ópticos não-lineares.

Silvestre Filho (2001) estudou o comportamento mecânico da poliuretana derivada de óleo de mamona, reforçado com fibra de carbono, na forma bicomponente (um polioli e um pré-polímero), a sua contribuição na pesquisa foi em obter hastes para implante de quadril.

Resende et al., (2001) estudaram experimentalmente, uma prótese de poliuretana derivada de óleo de mamona, na forma elastomérica para avaliar a sua eficiência. A sua pesquisa contribui como substituta parcial do tendão calcâneo comum em coelhos.

Ajithkumar, Patel e Kansara (2000) produziram poliuretanas à base de óleo de mamona com poliéster. Jeong et al., (2000) desenvolveram materiais eletrônicos e Tout, (2000); Jesus, (2000) adesivos à base de óleo de mamona. Uma outra contribuição foi o desenvolvimento de um novo polímero derivado de óleo de mamona denominado de cimento. Obtendo-se, assim,

aplicação ao preenchimento dos defeitos ósseos diafisários e segmentares em raios de coelhos (IGNÁCIO et al., 1997).

Weiss (1997) desenvolveu para a indústria de tintas poliuretanas a base de óleo de mamona; Dounis e Wilkes, (1997) filmes aderentes; Shimitt, Wenning e Weiss, (1997) pós a base das poliuretanas. Outros pesquisadores sintetizaram poliuretanas à base de óleo de mamona (TRÂN, VIALLE e PHAM, 1997; TRÂN; PHAM, 1997).

Ohara et al., (1995) estudaram resinas de poliuretanas à base de óleo de mamona associada a carbonato de cálcio, nas formas compactas e porosas, destinadas ao preenchimento de falhas ósseas, via implantes intraósseos e intra-articulares em coelhos.

Suresh e Thachil (1994) sintetizaram poliuretanas derivadas de óleo de mamona e Saxena et al., (1992) estudaram as propriedades e morfologias das poliuretanas à base de óleo de mamona. A partir dos trabalhos citados nessa seção, podemos encontrar uma quantidade colossal de trabalhos abordando este tema.

Desta forma, sugere-se alguns artigos apresentados por estes pesquisadores neste trabalho: Desta forma, sugere-se alguns artigos apresentados por estes pesquisadores Malmonge, Santos e Sakamoto (2005), Yeganeh e Mehdizadeh (2004), Silva e Pasa (2004), Somani et al. (2003), Zhang et al. (2003), Xue e Greisler, (2003), Zhou et al. (2003), Sakamoto, Kanda e Gupta, (2002), Srivastava e Singh (2002), Sakamoto et al. (2002), Goering et al. (2002), Ismail e Hussain (2002), Thomas, Jayabalan e Sandhya (2001), Li, Vatanparast e Lemmetyninem, (2000), Javni et al. (1999), Billmayer Jr. et al. (1999), Zoran, Javni e Guo (1999), Gaginella et al. (1998), Gonzaga et al. (1998), Trân e Pham (1997), Trân, Vialle e Pham (1997), Caupin (1997), Khan et al. (1995), Jingjiang et al. 1991), Qipeng, Shixia e Qingyu (1990), Mukherjea (1989), Saikumar e Rajadurai (1987), Knaub e Camberlin (1986), Varma, Deshpande e Nadkarni (1985), Petrovi e Fajnik (1984), Zoran e Fajnik (1984), Wilkes et al. (1979), Mukherjea, Saha e Sanyal (1978), Khan et al. (1978), Ghanem, Moustafa e Badran (1975).

---

---

# **Capítulo 3**

## **Materiais e Métodos**

---

---

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Estudos preliminares

#### 3.1.1 Introdução

Neste capítulo são apresentados os procedimentos empregados no processo de síntese para obtenção da poliuretana (PU), derivada do óleo de mamona. Apresentam-se tópicos envolvendo a caracterização do óleo de mamona, a polimerização em massa, o modelo cinético, o teste de inchamento e tratamento térmico realizado através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC).

#### 3.1.2 Caracterização do óleo de mamona

Para obter a PU utilizou-se óleo de mamona, seco segundo a técnica de destilação a vácuo, durante toda a etapa experimental. A seguir são descritos os métodos empregados para caracterizar o óleo de mamona: **Massa molar**, **Ponto de fusão**, **Índice de refração (I. R.)**, **Índice de iodo, (I.I.)**; **Índice de saponificação (I.S<sub>K</sub>)**; **Índice de hidroxila (I.H.)**, **solubilidade e Teste de umidade** .

### 3.1.3 Reagentes, solventes e equipamentos

Durante o processo de preparação da poliuretana à base de óleo de mamona, foram utilizadas diversas substâncias químicas e equipamento, os quais estão resumidamente descritos a seguir, com os respectivos graus de pureza e fabricantes (para os reagentes e solventes).

- **Reagentes:** óleo de mamona seco a vácuo, de produção regional (Proquinor, Brasil); diisocianato de isoforona, IPDI, 98% (Aldrich) e dibutil-dilarauto de estanho DBTDL, (Aldrich), hidróxido de sódio, aprox. 97% (Vetec); ácido sulfúrico, 98% (Synth); biftalato de potássio, 99,95% (Vetec); sulfato de sódio anidro, 99% (Reatec); tiosulfato de sódio, 99,5% (Synth); ácido clorídrico, 37% (Syntec); tetracloreto de carbono, 99,95% (Synth); carbonato de potássio, 98% (Vetec); iodeto de potássio, 99% (Reagan).
- **Equipamentos:** Os equipamentos utilizados neste trabalho de tese são mostrados (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Equipamentos utilizados durante os procedimentos experimentais.

<b>Equipamento</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Modelo</b>
DSC	SHIMADZU	DSC-50H
Balança analítica	SHIMADZU	Librar AEL-450M
Estufa	Biomatic	COEL
Manta aquecedora	Fisaton	-
Agitador magnético	Fisaton	-
Infravermelho	Thermo Nicolet	Nexus 470-FTIR
Karl Fischer Titulador	Mettler Toledo	DL 31
Balança	Mettler Toledo	AG 285
Relógio Comparador	Mitutoyo	-
Paquímetro Digital	-	-
Refratômetro	Auto Abbé	-

### **3.1.4 Principais técnicas de análise**

### **3.1.5 Massa molar**

O cálculo da massa molar foi determinado segundo o método escrito por (MORETO; FETT, 1989).

### **3.1.6 Ponto de fusão**

O ponto de fusão do óleo de mamona foi determinado com o equipamento para ponto de fusão da Microquímica - modelo MQ APF - 301.

### **3.1.7 Índice de refração**

O índice de refração (I. R.) de um líquido é uma constante física que, juntamente com o ponto de ebulição, ajuda na caracterização dos líquidos orgânicos (CHAAR, 2000). Neste trabalho, o índice de refração foi estimado em um refratômetro de Abbé, modelo 10500/10501 da Leica.

### **3.1.8 Espectroscopia na região do infravermelho**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos usando pastilhas de KBr, para sólidos, e filmes para as substâncias líquidas, em espectrofotômetro NEXUS NICOLET modelo 470-FTIR, utilizando-se uma faixa espectral de 400-5000  $\text{cm}^{-1}$  resolução de  $\pm 16 \text{ min}^{-1}$

em uma média de trinta e duas varreduras por espectro. Todos os espectros estão apresentados no capítulo de resultados e discussão deste trabalho.

### 3.1.9 Índices oleoquímicos

#### 3.1.9.1 Índice de saponificação de Koststorfer (I. S<sub>K</sub>)

O índice de saponificação de Koststorfer (I. S<sub>K</sub>) ou equivalente de neutralização é a medida da quantidade de álcali, expresso em mg de KOH, necessária para neutralizar um grama de ácido graxo.

**Técnica** (WARTH, 1956)

Pesaram-se 2 g da amostra, em um erlenmeyer, e adicionaram-se, com o auxílio de uma bureta, 20 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 4%. O erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo, e a mistura foi aquecida à ebulição branda durante 1 h. Após o refluxo, a solução foi resfriada e titulada com HCl-0,5 N, em presença de fenolftaleína. Foi realizada, em seguida, uma prova em branco colocando todos os reativos, exceto a amostra. Cálculo do I. S está conforme Equação (3.1).

$$I.S_K = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot E_{KOH}}{P} \quad (3.1)$$

onde  $P$  é a massa da amostra em grama,  $V_{HCl}$  é a diferença em mL de gastos nas titulações com a amostra e com o branco e  $E_{KOH}$  é o equivalente do KOH.

### 3.1.9.2 Índice de iodo

O índice de iodo (I. I.) é a medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos. O princípio baseia-se na absorção de um halogênio, destacando-se o iodo, de forma estequiométrica, sendo os resultados expressos em termos de iodo (gramas de iodo por 100 gramas da amostra), independente do halogênio ou combinações de halogênios empregados (WARTH, 1956).

As principais reações envolvidas no método podem ser facilmente compreendidas a partir das Equações (3.2) e (3.3).



O método de determinação utilizado foi o de Wijs (MORETO; FETT, 1989) devido à facilidade de aplicação e por ser o mais difundido (MEHLENBACHER, 1979).

#### Técnica (MORETO; FETT, 1989)

Pesaram-se 0,25 g da amostra, em vidro de relógio, a qual foi transferida para erlenmeyer de 500 mL, contendo 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução Wijs. A mistura foi agitada cuidadosamente, e colocada em repouso por 30 minutos, ao abrigo da luz, à temperatura ambiente (27 ° C). Adicionaram-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água destilada. A solução foi titulada com tiosulfato de sódio 0,1 N até o ponto de uma fraca coloração amarela, quando foram adicionados 2 mL de solução de amido, e a titulação continuou até o ponto final (desaparecimento da coloração azul). Foram realizadas as provas em branco.

Cálculo do I.I.

$$I. I = \frac{(V_A - V_B) \cdot N_{Na_2S_2O_4} \cdot 1,269}{P}, \quad (3.4)$$

onde  $(V_A - V_B)$  é a diferença entre os volumes da solução de  $Na_2S_2O_4$  - 0,1 N gastos na determinação do branco e da amostra, respectivamente, e P é a massa em gramas.

### 3.1.9.3 Índice de hidroxila (I.H.) e acetila (I.A)

O índice de hidroxila (I.H.) é uma medida da quantidade de hidroxila (-OH) existente em uma molécula graxa. Ele é medido em termos de miligramas de KOH equivalentes ao conteúdo de hidroxilas, presentes em 1 g de óleo ou ácido graxo. O índice de acetila (I. A.), por sua vez, é a medida da quantidade de KOH, em miligramas, necessária para saponificar o grupo acetil ( $CH_3CO$ ) de 1 g da amostra acetilada. Os métodos de determinação dos índices I.H. e I.A., encontrados na literatura (Warth, 1956), relatam que tais índices são calculados pela diferença entre os índices de saponificação das amostras acetiladas e não acetiladas (amostra inicial). Desta forma, têm-se as equações (3.5) e (3.6) para o cálculo dos índices de hidroxila e acetila.

$$I.H = \frac{IS_f - IS_i}{1,000 - 0,00075 \cdot IS_f} \quad (3.5)$$

$$I.A = \frac{IS_f - IS_i}{1,000 - 0,00075 \cdot IS_i} \quad (3.6)$$

onde  $IS_f$  é o índice de saponificação após a acetilação é o  $IS_i$  índice de saponificação antes da acetilação.

#### 3.1.9.4 Acetilação com anidrido acético-piridina

As amostras foram acetiladas pelo método anidrido acético-piridina e os índices de saponificação.

##### **Técnica empregada:**

Procedimento: Pesaram-se 20 g da amostra em estudo em um balão de 200 mL e adicionaram-se 40 mL da solução de anidro-acético piridina (1:3). O balão foi adaptado a um condensador de refluxo e a mistura reacional refluxada durante 120 minutos, em banho de óleo à temperatura de 60 °C. Após esse tempo, transferiu-se para um béquer contendo 150 g de gelo picado, extraiu-se com clorofórmio (1 x 50 mL) e neutralizou-se com solução aquosa de ácido clorídrico 0,1 N (2 x 50 mL). O produto foi lavado com água (1 x 50 mL), secado com sulfato de sódio anidro e filtrado obtendo-se um rendimento de 45,12%.

#### 3.1.10 Solubilidade

Foi determinada a solubilidade do óleo de mamona em sete tipos de solventes: **metanol, acetato de etila, tolueno, clorofórmio, hexano, benzeno e etanol**. Inicialmente, colocou-se aproximadamente 0,1 g de óleo de mamona em 10 tubos de ensaio (para cada amostra foram preparados 2 tubos) e adicionados aos respectivos tubos. Observou-se a interação do óleo de mamona (amostra) com o solvente, com agitação da solução no início e após alguns minutos até solubilização total.

### 3.1.11 Determinação do teor de umidade

A determinação do teor de umidade do óleo de mamona realizou-se por meio do método Karl Fischer, comparando com o método ASTM correspondente (ASTM, 1996).

#### Método

Esse método baseia-se na redução de iodo de acordo com a reação tradicional de Karl Fischer.

O mecanismo da reação ocorre da seguinte forma de acordo com Equações (3.7), (3.8) e (3.9):



#### Procedimento

Na determinação do teor de umidade, utilizaram-se 5 mL de óleo de mamona, depositados no aparelho Karl Fischer Titulador, da marca Mettler Toledo DL-31, de precisão de 98%, com erro permitido de 2%. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Para o teste utilizou-se o método indicado para óleo diesel, que apresenta uma faixa de densidade de 0,820 - 0,880 g/cm<sup>-1</sup> e para o óleo de mamona com densidade à temperatura de 25° C equivalente a 0,957 - 0,961 g/cm<sup>-1</sup>.

Primeiro, adicionaram-se alguns mililitros de solvente da amostra no frasco de titulação o suficiente para cobrir as pontas do eletrodo. Ligou-se o agitador magnético regulando-se a velocidade para obter uma agitação uniforme e sem turbulências. Iniciou-se a titulação com o reagente Karl Fischer observando-se atentamente o deslocamento do ponteiro. Com o término da

titulação, coloca-se a amostra no reator, observando-se o orifício da entrada da amostra, que deve ser vedada o mais rapidamente possível para evitar a absorção da umidade atmosférica (filtro com sílica gel). Antes de adicionar a amostra, determinou-se sua densidade, sem haver a necessidade de correção da temperatura. Repetiu-se a titulação da mesma forma realizada anteriormente, anotando-se o volume de reagente Karl Fisher gasto; em seguida calculou-se o teor de água na amostra.

Para realizar o teste de umidade, utilizaram-se oito amostras de óleo de mamona. Destas oito amostras, quatro foram feitas com óleo de mamona sem secagem prévia e as outras quatro restantes com óleo de mamona seco a vácuo.

### 3.2 Calorimetria diferencial exploratória, DSC

A técnica de análise DSC tem como objetivo registrar temperaturas de transição, através da comparação de temperaturas da amostra e de uma referência totalmente inerte dentro da faixa de temperatura ensaiada. Observando-se como esta diferença de temperatura varia com o aquecimento a uma taxa constante, é possível registrar transições importantes como a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de degradação; estas resultam picos endotérmicos ou exotérmicos no gráfico de quantidade de calor *versus* temperatura. Análises posteriores são feitas com base na quantificação do calor envolvido nestas transições (HATAKEYAMA; QUINN, 1994). Para Mothé (2006) as vantagens apresentadas por estas técnicas são:

1. As amostras podem ser analisadas em larga faixa de temperaturas, sob vários programas de temperaturas;
2. As amostras podem ser sólidas, líquidas ou géis;
3. Necessita-se de pequena quantidade de amostra;
4. A atmosfera de ensaio é padronizada (inerte, oxidante, ou uma composição de gases);
5. Flexibilidade no tempo de ensaio, podendo levar desde alguns minutos até várias horas.

### 3.3 Obtenção e monitoramento da poliuretana à base de óleo de mamona sem e com catalisador no DSC

O processo de polimerização foi acompanhado através de Calorimetria Diferencial Exploratória, DSC.

#### 3.3.1 Procedimento experimental para obtenção da poliuretana

Inicialmente, realizou-se a destilação a vácuo do diisocianato de isoforona (IPDI), nas seguintes condições experimentais:

- (i) preparou-se o sistema operacional;
- (ii) estabeleceu-se um intervalo de tempo de destilação de 360 minutos;
- (iii) estabeleceu-se a temperatura do banho de óleo em 220 °C;
- (iv) caracterizou-se a amostra pela técnica de espectrofotometria na região do infravermelho.

**Técnica:** A análise térmica adotada no monitoramento cinético da reação da poliuretana pelo DSC seguiu alguns critérios. Calibrou-se o instrumento utilizando uma amostra padrão. Realizou-se a análise no compartimento de referência contendo um cadinho vazio e no compartimento da amostra contendo outro cadinho com a substância padrão. O padrão de calibração para análise em DSC usado neste trabalho foi o metal índio, bastante utilizado com esta finalidade. O índio tem ponto de fusão de 156,40 °C e  $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,50 \text{ J g}$  (BERNAL et al., 2002).

A matéria-prima fornecida pela PROQUINOR-BRASIL foi o óleo de mamona, seco a vácuo, à temperatura de 100 ° C em um intervalo de tempo de 240 minutos, utilizado em todos os experimentos.

Em um primeiro experimento, procurou-se investigar o comportamento da poliuretana através de um estudo cinético realizado no DSC, para a compreensão da cinética da reação de polimerização em massa.

**No sistema (1)**, a reação foi promovida com a utilização de óleo de mamona seco e diisocianato de isoforona (IPDI, com 98% de grau de pureza), pelo método de polimerização em massa.

**No sistema (2)**, utilizaram-se óleo de mamona seco, dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL) como catalisador e IPDI, pelo método de polimerização em massa.

### 3.3.1.1 Sistema (1): reação não catalisada

A **reação não catalisada** foi denominado de **Sistema (1)**.

Inicialmente, determinou-se a estequiometria das massas para corresponder a uma razão NCO/OH = 1. Estas amostras foram submetidas a análise térmica de **Calorimetria Diferencial Exploratória, DSC**.

Para a obtenção das curvas DSC da poliuretana, utilizou-se um aparelho DSC-50 Differential Scanning Calorimeter. Os ensaios foram realizados com taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de 5 °C min<sup>-1</sup>, 7,5 °C min<sup>-1</sup>, 10 °C min<sup>-1</sup>, 12 °C min<sup>-1</sup> e 15 °C min<sup>-1</sup>, em um intervalo de temperatura (T) de 28°-250 °C, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 50 mL/min), e (M) a massa das amostras pesando 26-27 mg com uma célula vazia como referência. Em seguida, as amostras foram pesadas em uma balança da marca SHIMADZU, modelo Librar AEL- 450 M. Desta forma, preparou-se uma série de 10 amostras para serem medidas e analisadas via DSC. Todos os ensaios transcorreram com amostras em duplicatas e as condições experimentais foram as seguintes:

- 1- Em um béquer (35 mL), adicionaram-se 3,78 g de óleo de mamona seco a vácuo e 1,22 g de IPDI;
- 2- Agitou-se vigorosamente a solução, para promover a polimerização em massa em temperatura ambiente, minutos antes das medidas no DSC.

#### **A. Preparação da amostra no DSC**

Com a amostra preparada depositou-se o material de estudo em um cadinho provido de uma tampa de alumínio para amostra líquida (neste caso o sistema fechado hermeticamente). Pesou-se a amostra e a seguir selou-se o cadinho de alumínio com uma prensa. O contato entre as superfícies do material a ser estudado e o cadinho deve ser o maior possível, uma vez que tem a função de melhorar a resolução do pico registrado.

#### **3.3.1.2 Sistema (2): reação catalisada**

A reação catalisada foi denominada de **Sistema (2)**

A estequiometria, as medidas e as condições operacionais no aparelho DSC foram as mesmas do **Sistema (1)**. Da mesma forma, preparou-se uma série de 10 amostras para serem efetuadas as corridas no DSC.

As condições experimentais foram estabelecidas seguindo a metodologia:

#### **Preparação da amostra**

- 1- Em um béquer (35 mL) adicionaram-se 3,78 g de óleo de mamona seco sob vácuo, 1,22 g de IPDI e 0,0123 g do catalisador (DBTDL);
- 2- Agitou-se vigorosamente a solução, para promover a polimerização em temperatura ambiente, minutos antes das medidas do DSC.

## **B. Preparação da amostra no DSC**

Com a amostra preparada, depositou-se o material de estudo em um cadinho de alumínio provido de uma tampa para amostra líquida (neste caso a amostra fica mais hermética). Pesou-se a amostra e, a seguir, selou-se o cadinho de alumínio na prensa.

Analogamente, realizou-se o monitoramento cinético da reação da formação da poliuretana à base de óleo de mamona sem e com catalisador, partindo de um modelo cinético simples, no aparelho DSC-50H.

### **3.3.2 Obtenção dos corpos-de-prova da poliuretana**

Preparou-se a poliuretana pela mistura de três componentes: óleo de mamona (48,680 g), diisocianato de isoforona (36,320 g) e 0,00025 g de DBTDL (catalisador), com uma relação de NCO:OH=1. Depositaram-se os componentes em um béquer de 100 mL, sendo, em seguida, agitados vigorosamente em um intervalo de tempo de 150 minutos, conforme mostrado (Desenho 3.1). A finalização da reação atingiu o “ponto de gel”. Em seguida, a mistura foi depositada no molde, devidamente aplicado com o desmoldante, de dimensões (16 cm x 10,433 cm x 0,5 cm = 83,5 cm<sup>3</sup>), de formato retangular, fechado por um dispositivo (tampa) fixado por meio de parafusos. Depois o molde foi prensado para eliminar bolha. Em seguida, o material foi colocado em uma estufa à temperatura de 120 °C durante 270 minutos, para a reação de cura, retirando-se cuidadosamente a poliuretana.



Desenho 3.1. Aparato experimental utilizado para a obtenção da poliuretana.

O sistema experimental mostrado no Desenho 3.1 é composto dos seguintes sistemas:

**(a) Sistema de injeção:**

1. Cilindro com nitrogênio gasoso, usado para injetar uma linha tênue de nitrogênio no sistema reacional a fim de criar atmosfera inerte;

**(b) Sistema do misturador:**

1. **Tubo de injeção de gás:** um pequeno tubo de vidro de 0,5 cm de diâmetro interno, com conexão para o misturador de capacidade de 600 mL, orifício de 0,6 cm na tampa de teflon usado para conduzir uma linha muito tênue de nitrogênio até o fundo do misturador para criar atmosfera inerte;
2. **Orifício de monitoração:** orifício na tampa de teflon de 0,8 cm de diâmetro interno, permitindo a inserção do termômetro no meio reacional. Sua função foi servir de suporte para o termômetro ao monitorar a temperatura da reação;
3. **Condensador:** condensador de refluxo de bola com junta esmerilhada, de 25 cm de comprimento, conectado ao misturador;
4. **Agitador mecânico:** o modelo do agitador é do tipo hélice marítima com duas pás, com diâmetro de 5,5 cm, planas com inclinação de 17°. Para obtenção desta inclinação, utilizou-se um transferidor ótico de precisão de 1° com capacidade de 0-90°. O eixo do agitador possui dimensão de 20 cm de material de aço inoxidável-306 acoplado ao motor, com velocidade de 500 rpm.

**(c) Sistema de aquecimento e controle de temperatura**

1. **Agitador magnético com aquecimento:** utilizado para monitorar a temperatura de reação

a fim de controlar e manter a temperatura estável durante o processo de síntese.

2. **Banho de areia:** um recipiente esférico de vidro temperado de 14 cm de diâmetro contendo areia lavada, denominado de banho de aquecimento, a fim de manter a transferência de calor constante no misturador.

### 3.4 Grau de inchamento

**Método utilizado:** Pequenas porções do polímero são adicionadas a vários solventes com parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) conhecidos separadamente. Após o equilíbrio ser atingido, a amostra é retirada e, por pesagem ou outro método mais conveniente, mede-se o inchamento. Desta forma, plotasse um gráfico de inchamento do polímero *versus* o parâmetro de solubilidade dos solventes.

#### 3.4.1 Parâmetro de solubilidade

**Método:** Parâmetros de solubilidade são determinados experimentalmente por diversas técnicas. Em uma delas, o polímero é tratado com vários solventes de diferentes parâmetros de solubilidade  $\delta$ . O melhor solvente será aquele que proporcionar maior grau de inchamento (GEDDE, 1995).

Segundo BRANDRUP; IMMERSU (1989) os parâmetros de solubilidade dos solventes em estudo são:

Tetracloro de carbono [ $\delta = 8,60(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ];

Tolueno [ $\delta = 9,0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ];

Acetato de etila [ $\delta = 9,05 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ];

Benzeno [ $\delta = 9,2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ];

Clorofórmio [ $\delta=9,30(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ];

Etanol [ $\delta=12,7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ];

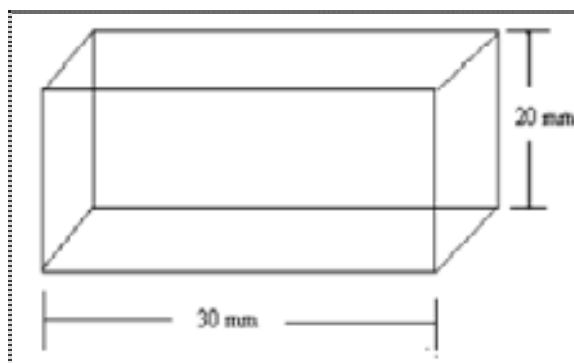
Metanol [ $\delta=14,5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ] e

Água [ $\delta=23,40(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ].

### 3.4.2 Teste de inchamento da poliuretana em solventes orgânicos

O teste de inchamento é a forma mais simplificada de se caracterizar um material polimérico. Podem ser analisadas as propriedades físico-químicas do material, por meio de testes de inchamento, permitindo assim conhecer a densidade de reticulação ( $n^{\text{dR}}$ ), o coeficiente de inchamento (% Q.I), a capacidade de sorção (A) e a reticulação efetiva ( $\chi_y$ ).

Desta forma, realizou-se um teste de inchamento em nove corpos-de-prova cortados nas dimensões de 30 mm de comprimento por 20 mm de altura, com espessura variável entre 0,2 - 0,3 mm de acordo (Desenho 3.2).



Desenho 3.2. Dimensões do corpo-de-prova da poliuretana.

As medidas dos corpos-de-prova da poliuretana ocorreram primeiro em massa seca realizadas antes da imersão nos solventes. Cada corpo-de-prova da poliuretana foi inchado em diferentes solventes e retirou-se o excesso do solvente presente na superfície da poliuretana com papel de filtro. Deste modo, realizaram-se medidas com paquímetro digital e relógio comparador de precisão 0,01 mm/10 mm, seguidas de pesagens. Os solventes testados foram

escolhidos com base nos valores de seus parâmetros de solubilidade, os quais deveriam estar próximos ao valor de parâmetros de solubilidade do produto estudado.

Iniciou-se o teste de inchamento ao se depositar os corpos-de-prova de poliuretana nos recipientes de vidro devidamente identificados com os solventes escolhidos. O tempo determinado para o teste de inchamento foi em um intervalo de tempo de 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos de imersão, com temperatura controlada a 15 °C. Inicialmente, mediram-se as dimensões das amostras secas dos corpos-de-prova que foram devidamente pesadas [comprimento (mm), a altura (mm) e a espessura (mm)]. Os corpos-de-prova de poliuretana foram imersos separadamente em 10 mL de cada um dos solventes. As medidas foram todas realizadas em duplicatas para se tomar a média.

O teste realizou-se em intervalos de tempo de 300, 360, 420 e 480 minutos, sob a temperatura controlada de 15 °C e depois se efetuaram, as medidas e pesagens de todas as amostras. Deste modo, determinou-se o grau de inchamento da poliuretana em todos os solventes em estudo.

### 3.4.3 Cálculo do grau de inchamento da poliuretana

O cálculo do grau de inchamento (% Q.I) foi realizado de acordo com a Equação (3.10).

$$\%Q.I = \left( \frac{m_i - m_0}{m_0} \right) .100\% \quad (3.10)$$

onde:  $m_i$  é a massa do polímero inchado (g);  $m_0$  é a massa do polímero seco (g) (antes do inchamento)

---

---

# **Capítulo 4**

## **Resultados e Discussão**

---

---

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Análises das matérias-primas

Os resultados apresentados a seguir são referentes à análise dos índices oleoquímicos e físico-químicos do óleo de mamona utilizado neste trabalho.

#### 4.1.1 Massa molar

A massa molar encontrada para o óleo de mamona foi **928 g/mol**.

#### 4.1.2 Ponto de fusão

O valor encontrado foi **5 °C**

#### 4.1.3 Índice de refração

Para o índice de refração o resultado encontrado foi **1,4662**.

#### 4.1.4 Teste de umidade

Os resultados do teor de umidade do óleo de mamona, sem secagem prévia e com secagem a vácuo, são mostrados, respectivamente (Tabelas 4.1 e 4.2).

Tabela 4.1. Teor de umidade do óleo de mamona sem secagem prévia.

<b>Leitura</b>	<b>Resultado (ppm)</b>	<b>Resultado (%)</b>
Amostra 1	3.098,48	0,31
Amostra 2	2.893,64	0,29
Amostra 3	2.345,85	0,24
Amostra 4	2.298,93	0,23
<b>Média</b>	<b>2,659,22</b>	<b>0,27</b>

Tabela 4.2. Teor de umidade do óleo de mamona seco a vácuo.

<b>Leitura</b>	<b>Resultado (ppm)</b>	<b>Resultado (%)</b>
Amostra 1	1.964,35	0,20
Amostra 2	1.778,60	0,18
Amostra 3	2.345,85	0,23
Amostra 4	2.298,93	0,23
<b>Média</b>	<b>2.096,93</b>	<b>0,21</b>

#### 4.1.5 Teste de solubilidade

Os resultados dos testes de solubilidade das amostras do óleo de mamona realizados a frio e a quente forneceram melhores respostas quando se utilizaram clorofórmio e tolueno como solventes.

### 4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho pode ser usada para obter informações acerca dos grupos funcionais dos componentes dos óleos, principalmente grupos contendo oxigênio, uma vez que as vibrações moleculares desses grupos são perceptíveis nessa região do espectro. Apesar de ser uma técnica altamente sensível, é pouco seletiva no caso de misturas e ineficiente para quantificar concentrações de componentes individuais. No entanto, a espectroscopia na região do infravermelho é uma das ferramentas mais comuns para a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos puros, pois, com exceção de poucas moléculas homonucleares, tais como O, N e Cl, todas as espécies moleculares absorvem radiação no I.V. (CHAAR, 2000).

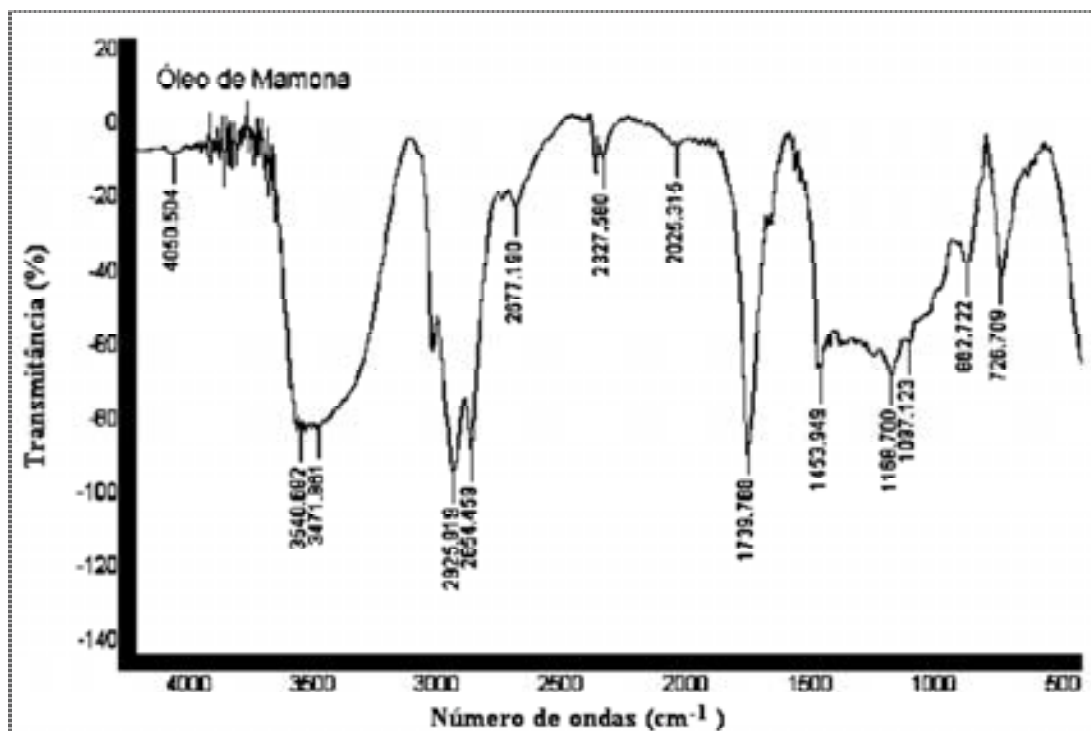
Segundo Chaar (2000) a intensidade de absorção é uma função da variação do momento de dipolo envolvido na vibração. Duas categorias básicas de vibrações moleculares são conhecidas: as vibrações de deformação axial (estiramento) envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos; as vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança no ângulo entre duas ligações.

**Aplicação:** Análise quantitativa e qualitativa de polímeros e aditivos em compostos poliméricos; Acompanhamento de reações químicas em polímeros; Identificação de cargas inorgânicas em composições poliméricas, de filmes multicamadas e de materiais laminados (CHAAR, 2000).

#### 4.1.6.1 Espectro FTIR do óleo de mamona

O espectro obtido na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) correspondente à estrutura do óleo de mamona mostrado (Desenho 4.1). As atribuições de picos encontram-se na Tabela 4.3, que contém as principais bandas de absorção, com seus respectivos números de onda e modos de deformação. As absorções do espectro, comparadas com a literatura, ocorreram na mesma frequência. A forte banda de absorção em 3540 - 3471  $\text{cm}^{-1}$ , no espectro, é atribuída ao estiramento O-H. As bandas em 2925 e 2854  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao

estiramento C-H de alifáticos. A banda que absorve em  $1739\text{ cm}^{-1}$  é característica de grupo C=O éster.



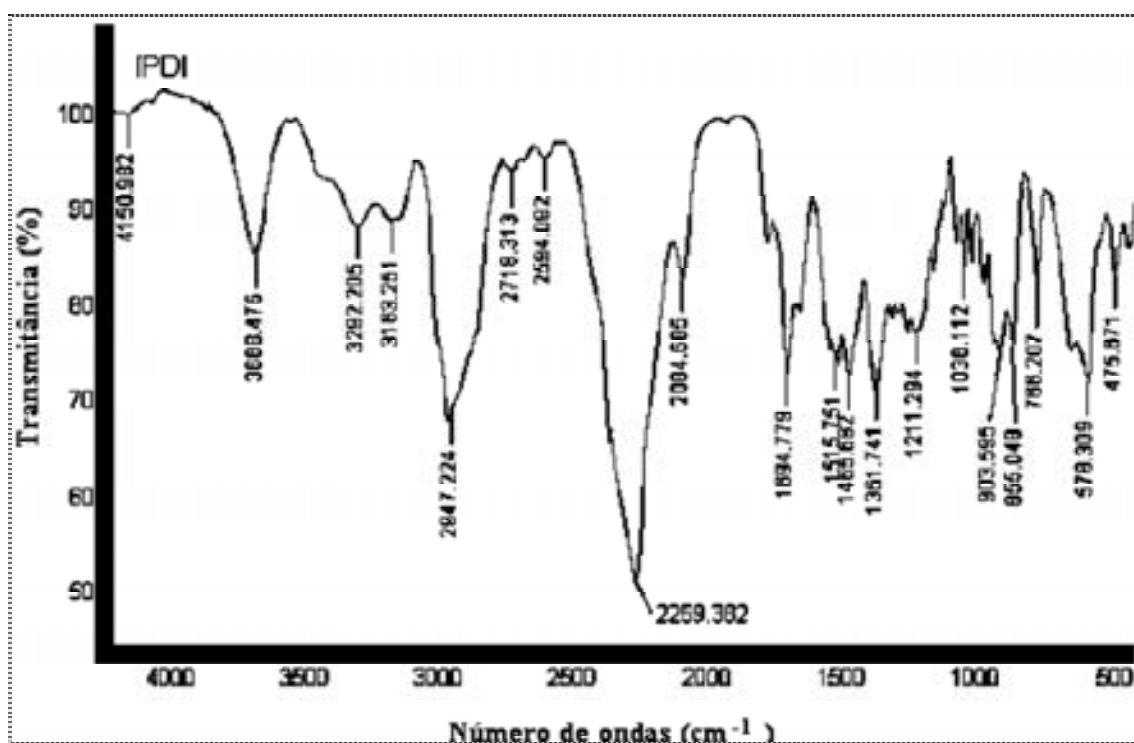
Desenho 4.1. Espectro na região do infravermelho do óleo de mamona.

Tabela 4.3. Principais bandas de absorção e modos vibracionais do óleo de mamona na região do infravermelho.

Tipo de ligação	Grupo funcional	Modo vibracional	Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	Hidroxila	Estiramento Axial	3540-3471
C-H Alifático	Metil/metileno	Estiramento Axial	2925 e 2854
C=O	Éster	Estiramento Axial	1739
C-H	Metil	Deformação Axial	1453
C-O	Éster	Deformação Axial	1168
CH <sub>2</sub>	Metileno de cadeias longas	Deformação Axial	726

#### 4.1.6.2 Espectro FTIR do diisocianato de isoforona

O espectro de FTIR obtido para o diisocianato de isoforona mostrado (Desenho 4.2). A banda de absorção em  $3668\text{ cm}^{-1}$  é característica de estiramento Ar-N; aquela em  $3163\text{ cm}^{-1}$  corresponde a Ar-C-H e as bandas em  $2259\text{ cm}^{-1}$  e  $1361\text{ cm}^{-1}$  são características do grupo isocianato ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ); as demais absorções encontram-se (Tabela 4.4).



Desenho 4.2. Espectro FTIR do diisocianato de isoforona.

Tabela 4.4. Principais bandas de absorção e modos vibracionais do diisocianato de isoforona na região do infravermelho.

Grupo funcional	Modo vibracional	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
Ar-N	Estiramento axial	3668
Ar-C-H	Estiramento axial	3163
C-H	Estiramento axial	2847 e 2718
N=C=O	Estiramento axial	2259
N=C=O	Deformação axial	1361
C-H	Deformação axial	1446

## 4.2 Índice oleoquímico

### 4.2.1 Índice de saponificação e de hidroxila

A pureza do óleo é indicada por meio da sua funcionalidade (em termos das hidroxilas) tem valor de aproximadamente 2,7. O valor encontrado na literatura para o índice de hidroxila está em torno de 163,5 mgKOH/g (VILAR, 1999).

Os resultados dos cálculos do índice de saponificação após a acetilação e antes da acetilação, bem como, o índice de hidroxila das amostras empregadas neste estudo, foram encontrados de acordo com as Equações (3.5) e (3.6). Os valores são mostrados (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Resultado encontrado para o índice de hidroxila e índice de saponificação.

I.S <sub>f</sub>	I. S <sub>i</sub>	I.H.mgKOH/g	I H H <sub>2</sub> O mgKOH/g	I H.óleo mgKOH/g
184,33	323,67	163,5	23,1	186,6

I.S<sub>f</sub> é o índice de saponificação após a acetilação

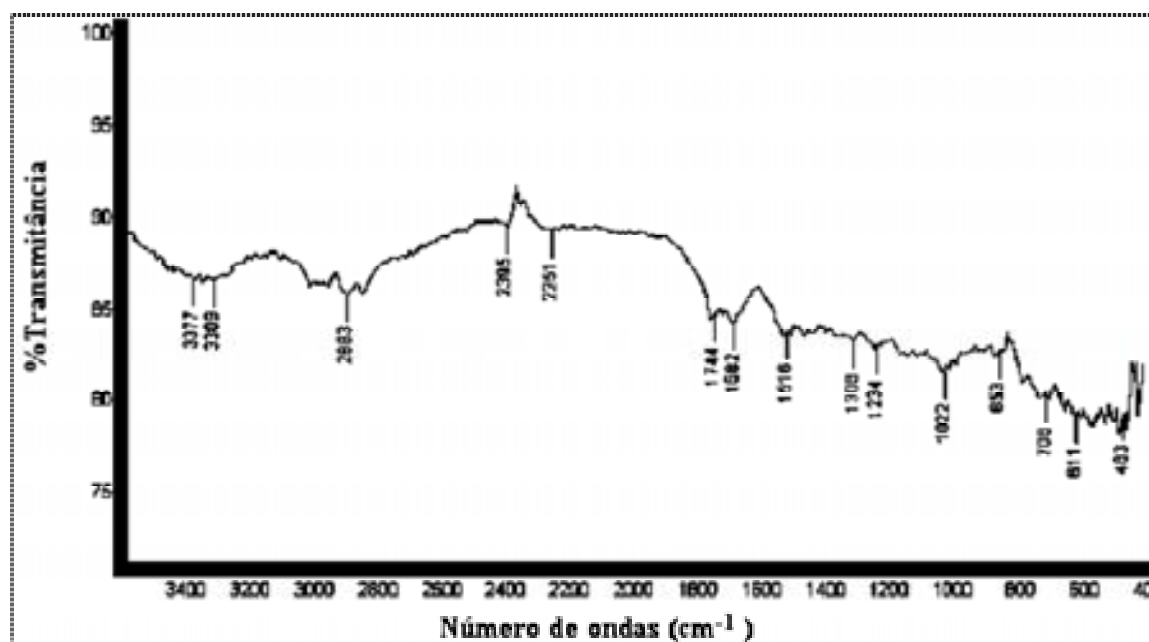
I. S<sub>i</sub> é o índice de saponificação antes da acetilação.

### 4.2.2 Índice de iodo

O valor encontrado para o índice de iodo do óleo de mamona, de acordo com os métodos utilizados, foi de 87,5.

### 4.3 Obtenção da poliuretana

As poliuretanas obtidas com e sem catalisador constituíram-se de materiais insolúveis, o que é uma indicação da presença de reticulação nos mesmos. Os principais grupamentos químicos nas poliuretanas foram caracterizados via espectroscopia de absorção no infravermelho, como mostrado na Tabela 4.6 e no Desenho 4.3. A formação da poliuretana é indicada claramente pela ausência da banda na região de absorção 2358-2098  $\text{cm}^{-1}$ , relativa ao grupamento NCO, indicando que os materiais foram completamente curados. O óleo de mamona tem dois sítios ativos: a dupla ligação do ácido ricinoléico e o grupo carbonila do éster ligado ao glicerol. A dupla ligação da poliuretana caracterizando o grupo vinil foi observada na intensidade média do pico a 1682  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção da banda de -OH encontra-se em 3309  $\text{cm}^{-1}$ .



Desenho 4.3. Espectro FTIR da poliuretana do óleo de mamona.

Tabela 4.6. Principais bandas de absorção e modos vibracionais da poliuretana na região do Infravermelho.

Tipo de ligação	Grupo funcional	Modo vibracional	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
O-H	Hidroxila	Estiramento Axial	3309
C-H	CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	Estiramento Axial	2893
C=O	Éster	Estiramento Axial	1744
C-O	Éster	Deformação Axial	1180
CH <sub>2</sub>	Cadeia longa (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Deformação Axial	706

#### 4.4 Processo de inchamento

O processo de inchamento de um material polimérico ocorre a nível molecular, envolvendo a difusão de moléculas de um líquido para o interior do polímero. Esta difusão é possível devido à mobilidade dos segmentos locais das cadeias do polímero permitindo alojar as moléculas do líquido. Na presença de solventes adequados (afinidades), os polímeros reticulados incham incorporando o solvente, enquanto as cadeias puderem ser distendidas, e os segmentos são forçados a assumir uma conformação mais alongada (-YANG; KOENIG, 2004).

A teoria do inchamento desenvolvida por Flory e Rehner (apud -Yang; Koenig, 2004) considerando que o fenômeno de inchamento é controlado por três fatores:

- 1<sup>a</sup>. A variação de entropia pela mistura solvente-polímero;
- 2<sup>a</sup>. A variação de entropia conformacional devido à redução do número de conformações das cadeias, em consequência de seu estiramento;
- 3<sup>a</sup>. A entalpia de mistura do solvente e polímero.

O inchamento depende do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, podendo ser relacionado com o parâmetro de interação solvente/polímero. Polímeros reticulados não se dissolvem em nenhum solvente, pois as cadeias estão ligadas umas às outras, ou seja, entrelaçadas. No entanto, na presença de solventes as cadeias são lineares e solúveis, daí

os polímeros reticulados incharem incorporando solvente enquanto as cadeias puderem ser distendidas FLORY & REIHMER (apud –YANG; KOENIG, 2004).

#### 4.4.1 Parâmetro de solubilidade

O parâmetro de solubilidade do polímero ( $\delta$ ) é tomado no ponto correspondente ao máximo de inchamento, situação em que se observa o pico máximo da curva contínua ajustada aos pontos experimentais. Através dos valores dos parâmetros de solubilidade ( $\delta$ ) de polímeros em misturas pode-se verificar se pares poliméricos foram ou não compatíveis. O parâmetro de solubilidade diferencial ( $\Delta$ ) definido como ( $\delta_1 - \delta_2$ ) é um parâmetro importante que governa a separação de fases entre dois segmentos amorfos de alta massa molar: quanto menor ele for, ou seja, quanto mais próximo de zero for a diferença entre os parâmetros de solubilidade individuais, maiores serão as chances de se obter uma mistura compatível (NOISHAY; MCGRATH, 1977).

O parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ), que pode ser expresso em  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/3}$  no sistema CGS, é a raiz quadrada da densidade de energia coesiva. A energia coesiva é a energia necessária para remover uma molécula de seu meio e levá-la para longe de sua vizinhança. Assim, para líquidos, a energia coesiva está associada a evaporação. A Equação (4.1) representa sua definição.

$$\text{DEC} = \frac{\Delta H_v}{V} \quad (4.1)$$

onde, DEC é a densidade de energia coesiva;  $\Delta H_v$ , é o calor latente de evaporação a 25 °C.

O termo  $\Delta H_v / V$  representa a energia de vaporização por unidade de volume. Portanto, a miscibilidade de um polímero para um determinado solvente é avaliada quantitativamente pela diferença ( $\delta_1 - \delta_2$ ).

#### 4.4.2 Análises do teste de inchamento das poliuretanas em solvente orgânico

As Tabelas 4.7 a 4.14 apresentam os resultados obtidos nas análises dos testes de inchamento das poliuretanas do óleo de mamona em diferentes solventes orgânicos. Para as referidas Tabelas, utiliza-se a seguinte legenda:

L = Largura do corpo-de-prova (mm);

C = Comprimento do corpo-de-prova (mm);

E = Espessura do corpo-de -prova (mm);

V = Volume do corpo-de-prova (mm<sup>3</sup>);

$\frac{\Delta V}{V}$  = Variação relativa de volume (%);

$\frac{\Delta m}{m}$  = Variação relativa de massa (%);

m(t)= massa do corpo-de-prova no instante t = 0.

Tabela 4.7. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em tolueno.

<i>Tempo</i>		<i>Medida em Paquímetro Digital</i>					
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	9,150	18,600	5,953	1013,141	-	-	0,9364
30	9,4500	19,400	6,253	1146,362	13,15	49,25	1,3976
60	11,700	22,500	6,257	1647,155	62,58	64,78	1,5430
90	11,750	23,300	6,260	1713,831	69,16	76,00	1,6481
120	11800	23,600	6,270	1746,070	72,34	85,09	1,7332
180	12,400	24,400	6,287	1902,195	87,75	112,77	1,9924
300	12,450	26,100	6,577	2137,163	110,94	115,28	2,0159
360	12,750	26,900	6,750	2315,081	128,50	125,39	2,1106
420	12,800	26,900	6,760	2327,603	129,74	129,83	2,1521
480	12,950	26,900	6,843	2383,793	135,29	177,93	2,6025
<b>1330</b>	<b>13,800</b>	<b>28,500</b>	<b>7,300</b>	<b>2871,090</b>	<b>183,38</b>	<b>178,99</b>	<b>2,61,25</b>

Tabela 4.8. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em benzeno.

<i>Tempo</i>			<i>Medida em Paquímetro Digital</i>				
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	8,850	20,300	5,175	926,481	-	-	0,8030
30	9,200	21,100	5,410	1050,189	13,35	64,38	1,3200
60	11,750	24,100	5,493	1555,480	67,89	78,93	1,4368
90	11,850	25,900	5,413	1661,331	79,32	98,27	1,5921
120	12,050	26,000	5,582	1748,841	88,76	103,12	1,6311
180	12,800	26,500	5,823	1975,162	113,19	132,23	1,8648
300	12,850	27,900	5,833	2091,218	125,218	136,49	1,8990
360	13,000	28,300	5,977	2198,938	137,34	143,86	1,9582
420	13,150	28,500	5,650	2117,479	144,73	144,77	1,9655
480	13,300	28,600	6,190	2354,552	154,14	172,88	2,1912
<b>1330</b>	13,300	30,400	6,820	2757,462	197,63	253,91	2,8419

Tabela 4.9. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em tetracloreto de carbono.

<i>Tempo</i>			<i>Medida em Paquímetro Digital</i>				
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	9,500	19,400	5,420	9989,06	-	-	0,9033
30	10,850	22,600	5,690	1395,245	39,68	59,54	1,4411
60	11,300	22,700	5,757	1476,728	47,83	77,39	1,6024
90	11,350	23,300	5,847	1546,268	54,80	92,43	1,7382
120	11,350	23,400	5,947	1579,464	58,12	98,12	1,7902
180	11,350	23,500	6,080	1621,688	62,35	128,32	2,0624
300	11,400	24,200	6,107	1684,794	68,66	131,54	2,0915
360	11,500	24,200	6,163	1715,163	71,70	141,61	2,1825
420	11,715	24,200	6,170	1749,213	75,11	146,21	2,2240
480	12,300	24,400	6,300	1189,756	89,28	259,59	3,2482
<b>1330</b>	13,200	26,700	6,397	2254,559	125,70	264,91	3,2962

Tabela 4.10. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em metanol.

<i>Tempo</i>		<i>Medida em Paquímetro Digital</i>					
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	9,550	12,700	4,213	510,974	-	-	0,8147
30	10,150	21,200	4,273	919,464	79,94	6,16	0,8649
60	10,950	21,500	4,287	1009,267	97,52	8,25	0,8819
90	11,050	21,500	4,317	1025,611	100,76	9,61	0,8930
120	11,050	21,500	4,357	1035,114	102,58	10,37	0,8992
180	11,060	21,500	4,363	1037,478	103,04	12,64	0,9177
300	11,060	21,800	4,380	1056,053	106,67	13,35	0,9235
360	11,550	21,800	4,420	1112,912	117,80	13,92	0,9281
420	11,700	21,800	4,423	1128,130	120,78	14,25	0,9308
480	11,700	21,800	4,527	1154,657	125,97	22,11	0,9948
<b>1330</b>	11,920	21,800	4,543	1180,526	131,03	-	-

Tabela 4.11. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em etanol.

<i>Tempo</i>		<i>Medida em Paquímetro Digital</i>					
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	9,250	20,000	5,167	955,895	-	-	0,9413
30	9,650	21,400	5,210	1075,917	12,55	9,28	1,0287
60	10,650	21,500	5,213	1193,647	24,87	11,55	1,0500
90	10,900	21,500	5,253	1231,040	28,78	12,99	1,0636
120	10,900	21,500	5,300	1242,055	29,94	14,37	1,0766
180	10,900	21,500	5,300	1242,055	29,94	17,24	1,1036
300	10,900	21,500	5,300	1242,055	29,94	17,88	1,1096
360	10,955	21,500	5,307	1249,971	30,76	18,47	1,1152
420	11,445	21,500	5,343	1314,739	37,54	18,99	1,1201
480	11,450	21,500	5,407	1242,055	39,25	31,64	1,2391
<b>1330</b>	11,450	21,500	5,577	1372,978	43,63	-	-

Tabela 4.12. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em água destilada.

<i>Tempo</i>		<i>Medida em Paquímetro Digital</i>					
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	9,400	19,400	4,480	816,973	-	-	0,8501
30	9,450	19,400	4,500	824,985	0,98	1,19	0,8602
60	9,500	19,400	4,507	830,640	1,67	1,79	0,8653
90	9,600	19,400	4,507	839,384	2,34	1,94	0,8666
120	9,600	19,400	4,507	839,384	2,74	2,03	0,8674
180	9,600	19,400	4,513	840,501	2,88	3,32	0,8783
300	9,600	19,600	4,517	849,919	4,03	2,33	0,8699
360	9,750	19,800	4,560	880,308	7,75	1,36	0,8617
420	9,750	19,800	4,567	881,659	7,92	1,23	0,8606
480	9,750	19,800	4,577	883,590	8,15	2,10	0,8680
<b>1330</b>	9,750	19,800	4,653	898,264	9,95	1,18	0,8601

Tabela 4.13. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em clorofórmio.

<i>Tempo</i>		<i>Medida em Paquímetro Digital</i>					
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	9,250	19,300	5,903	1053,833	-	-	0,8082
30	9,450	19,800	6,050	1132,015	7,48	189,33	2,3384
60	12,900	24,900	6,500	2103,925	99,64	261,07	2,9182
90	13,550	26,400	6,657	2381,348	125,97	298,19	3,2182
120	13,700	27,000	6,733	2490,537	136,33	303,98	3,2650
180	13,900	28,800	6,937	2777,020	163,52	368,56	3,7869
300	14,800	30,100	7,003	3119,696	196,03	370,87	3,8056
360	14,550	29,900	7,190	3127,973	196,82	365,22	3,7599
420	15,000	29,800	7,240	3236,280	207,10	314,12	3,3469
480	15,400	32,900	7,227	3661,632	247,46	205,75	2,4711
<b>1330</b>	15,850	32,900	7,263	3787,400	259,39	255,37	2,8721

Tabela 4.14. Resultado do teste de inchamento do corpo-de-prova da poliuretana do óleo de mamona imerso em acetato de etila.

<i>Tempo</i>		<i>Medida em Paquímetro Digital</i>					
t (min)	L (mm)	C(mm)	E(mm)	V(mm <sup>3</sup> )	(%) $\frac{\Delta V}{V}$	(%) $\frac{\Delta m}{m}$	m(t)
0	7,800	12,200	3,777	359,419	-	-	0,7302
30	9,600	12,600	4,427	535,490	48,99	39,77	1,0206
60	11,500	21,700	4,420	1103,011	206,89	48,37	1,0834
90	11,650	22,700	4,490	1187,403	230,37	61,24	1,1774
120	11,550	23,000	4,590	1219,333	239,25	68,71	1,2319
180	11,600	24,400	4,700	1242,055	270,12	90,17	1,3886
300	12,200	24,800	4,730	1431,109	298,17	91,95	1,4016
360	12,250	24,900	5,050	1540,376	328,57	95,95	1,4308
420	12,950	24,800	5,133	1648,514	358,66	98,49	1,4494
480	13,000	25,400	5,210	1720,343	378,64	122,94	1,6279
<b>1330</b>	<b>13,350</b>	<b>26,650</b>	<b>5,430</b>	<b>1931,872</b>	<b>437,50</b>	<b>211,35</b>	<b>2,2735</b>

O grau de inchamento pode ser definido tanto em termos de variação relativa de volume  $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)$ , quanto em termos de variação de massa  $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)$ . Como pode ser visto nas Tabelas 4.7 a 4.14, o tempo de 1330 minutos não foi suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio. Para tempos maiores ocorreu o esfacelamento (sem solubilização) dos corpos-de-prova, fato que nos impediu de atingir o equilíbrio. De acordo com a literatura se duas substâncias têm parâmetros de solubilidades iguais, elas devem ser mutuamente miscíveis, pois a mistura apresentará  $\Delta G_m$  negativo (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001); (KREVELEN, 1990). Em termos práticos e resumidos, os solventes podem ser classificados, de acordo com sua qualidade termodinâmica, em bons, intermediários e maus solventes para um determinado polímero, segundo os limites não muito rígidos apresentado na Tabela 4.15 onde  $\delta_p$  denota o parâmetro de solubilidade do polímero e  $\delta_s$  denota o parâmetro de solubilidade do solvente (KREVELEN, 1990).

Tabela 4.15. Classificação dos solventes segundo a diferença entre os parâmetros de solubilidade em  $[(\text{cal}/\text{cm}^3)]^{1/2}$ .

<i>Solvente</i>	<i>Parâmetro de solubilidade</i>
Bom	$0 <  \delta_p - \delta_s  < 0,5$
Intermediário	$0,5 <  \delta_p - \delta_s  < 1,5$
Mau	$1,5 <  \delta_p - \delta_s $

A solubilidade depende, fundamentalmente da interação das moléculas do soluto com o solvente. Quando as moléculas do solvente têm mais afinidade com o polímero do que com elas próprias, podem penetrar entre as cadeias macromoleculares, gerando interações de caráter físico-químico. Forças intermoleculares, como pontes de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo ou mesmo forças de van der Waals, permitem a dispersão, a nível molecular, dos polímeros, isto é, a sua dissolução.

Mano (1999) quando as macromoléculas têm mais afinidade com elas próprias do que com o solvente, elas não se dissolvem. Em macromoléculas muito cristalinas (cristalitos), a penetração dos solventes é dificultada, aumentando, portanto, a insolubilidade do material. Se o polímero tem estrutura reticulada adquirida após a cura, a macromolécula torna-se gigantesca e a dispersão molecular é impossível.

Em termos qualitativos, uma regra diferencia um bom solvente de um mau-solvente: "semelhante dissolve semelhante". Embora limitada esta regra permite selecionar bons solventes para a maioria dos polímeros (MANO, 1999). O fato de se trabalhar em condições fora do equilíbrio é limitante, no sentido de que não se pode calcular a densidade de reticulação do elastômero resultante. Entretanto, assume-se que, quanto mais próximo o parâmetro de interação do elastômero estiver do parâmetro de interação do solvente, maior será o inchamento, e a ocorrência de um máximo em um gráfico de grau de inchamento indicará o valor de  $\delta$  para o elastômero (Gráfico 4.4). Se analisarmos o Gráfico 4.4, na qual o grau de inchamento é plotado como função do parâmetro de interação, para um tempo de inchamento de 1330 minutos, podemos verificar que o valor do parâmetro de interação do elastômero está em torno de 9,70  $[(\text{cal}/\text{cm}^3)]^{1/2}$ . Neste caso, o grau de inchamento é calculado como uma variação relativa na

massa. O mesmo resultado é encontrado se o grau de inchamento for definido como variação relativa no volume.

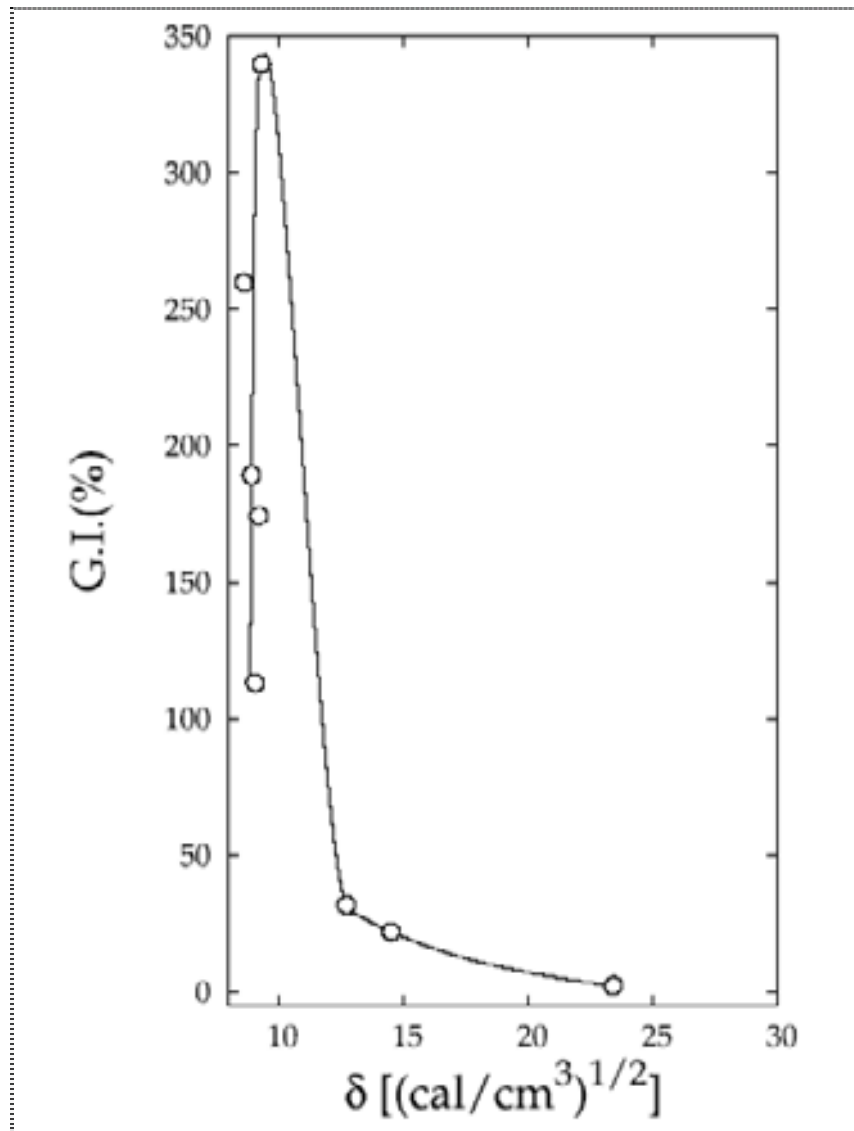


Gráfico 4.4. Resultado do parâmetro de Hildebrand encontrado na poliuretana em estudo

Segundo Krevelen (1990) o parâmetro de inchamento do náilon 66 está em torno de  $14 \text{ [(cal/cm}^3\text{)]}^{1/2}$  representando a fase rígida; para o polietileno apresenta-se um valor de aproximação de  $7,7 \text{ [(cal/cm}^3\text{)]}^{1/2}$  e para o poliacrilato encontra-se em torno de  $8,70 \text{ [(cal/cm}^3\text{)]}^{1/2}$ .

O parâmetro de interação da região da macromolécula rica em óleo de mamona tem parâmetro de interação entre os valores do polietileno e do poliacrilato (KREVELEN, 1990).

O valor de parâmetro de interação encontrado para o elastômero, como um todo, encontrasse, portanto, entre os apolares (representados pelo polietileno e poliacrilato) e os valores relativos aos segmentos polares (representados pelo náilon 66).

Para iniciarmos a discussão dos resultados obtidos no monitoramento cinético de polimerização em massa via DSC da poliuretana à base de óleo de mamona, é interessante a apresentação de alguns conceitos fundamentais a respeito da termoquímica e da lei de Arrhenius (FINDLAY; KITCHERNER, 1971; PILLA, 1980; CASTELLAN, 1983). Antes da discussão dos resultados em si, tal análise será implementada.

#### **4.5 Calorimetria diferencial exploratória, DSC**

Segundo Wendlandt (1985) o termo DSC foi utilizado primeiramente em 1963, para definir um sistema desenvolvido pela Perkin-Elmer.

**A calorimetria diferencial exploratória** é um método termoanalítico que possibilita avaliar mudanças físicas e químicas de uma amostra durante o seu aquecimento ou resfriamento. As transformações ocorrem na amostra podendo envolver absorção de calor, no caso de um processo endotérmico, ou liberação de calor, no caso de um processo exotérmico. Esta técnica permite verificar a quantidade de calor envolvido nas transições térmicas da amostra, possibilitando a determinação da capacidade calorífica, calores de transição, calores de reação e temperaturas de transição vítrea e de fusão dos materiais poliméricos. Segundo recomendação da Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC), a nomenclatura e a abreviatura seguem o padrão sugerido por (IONASHIRO; GIOLITO, 1980).

Esta técnica vem sendo usada para um melhor entendimento da relação estrutura e propriedade, além de avaliar a estabilidade térmica. Neste campo, fornecem-se dados como o limite máximo de temperatura do material analisado, além de possibilitar a realização de um estudo para determinar parâmetros como energia de ativação e fator pré-exponencial (MOTHÉ; ARAÚJO, 2000; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002); A estrutura cristalina e/ou a composição dos materiais pode mudar durante o aquecimento ou resfriamento; pela análise térmica, é possível

observar estas variações. Nos polímeros podem ser observadas propriedades como transição vítrea, temperatura de fusão e cristalização, perda de massa, reações químicas, dentre outras. O critério estabelecido pelo DSC para avaliar a miscibilidade dos materiais poliméricos é o da modificação das propriedades térmicas do material, incluindo-se mudanças nas temperaturas de fusão, na temperatura de transição vítrea e no grau de cristalinidade. Em polímeros semicristalinos estas três propriedades podem mudar, enquanto que em polímeros amorfos as mudanças ocorrem somente nas temperaturas de transição vítrea. Em geral, para uma detecção segura da miscibilidade se exige que os polímeros amorfos tenham uma diferença grande nas temperaturas de transição vítrea, porém, em muitos casos o próprio alargamento da faixa de temperatura de transição pode servir como um indicativo da miscibilidade parcial. Na análise térmica, a transição vítrea é análoga a uma transição termodinâmica de segunda ordem, caracterizada por uma variação do calor específico em função da temperatura naquele ponto, a qual é explorada pelas técnicas calorimétricas, sendo o instrumento mais comum o de DSC. Embora a maioria dos polímeros seja apropriada para estudos calorimétricos, há algumas exceções óbvias. As  $T_g$  dos componentes devem estar claramente separadas por uma certa faixa de temperatura para que se possam distinguir os componentes entre  $T_g$  distintas. Outro requisito é que as temperaturas de decomposição dos polímeros constituintes devem estar acima de sua  $T_g$  mais alta. Entretanto, ao se tratar de material reticulado, sua caracterização deverá abranger aspectos como a densidade de reticulação e fração solúvel. Em sistemas multifásicos, a caracterização da rede pode ser muito útil à compreensão das questões relacionadas a segregação de fases e a morfologia.

#### **4.6 Monitoramento cinético da polimerização via DSC**

Para o desenvolvimento adequado do modelo utilizado neste trabalho é, primeiramente, necessário definirmos alguns parâmetros.

### 4.6.1 Cinética e energia de ativação

A cinética química é a parte da química que se preocupa com as taxas de reações. O termo taxa é utilizado para descrever uma alteração em determinada quantidade por unidade de tempo. Seria, por exemplo, a mudança na concentração de um dos componentes de certa reação, num período de tempo (mol/segundo). Se  $\chi$  é uma função que determina a concentração de um reagente em uma reação, e  $(t)$  é tempo, então a taxa de reação para um pequeno intervalo será dada pela Equação (4.2):

$$\text{Taxa de reação} = \frac{dX}{dt} \quad (4.2)$$

A taxa de reação para cada ponto de uma curva de concentração *versus* tempo  $(t)$  é diretamente proporcional à concentração naquele momento. A equação resultante traduz uma lei experimental descrevendo a taxa dessa reação conhecida como lei de reação. A constante de proporcionalidade que rege esta lei é a taxa constante ou constante reacional  $(k)$ .

As reações também podem ser classificadas em termos da sua ordem. A ordem da reação indica se ela depende de um ou mais reagentes. Por exemplo, uma equação de ordem um, implica que a reação depende da concentração de somente um reagente; de ordem dois depende da concentração de dois reagentes e assim sucessivamente. O expoente acompanhado do reagente da taxa de reação geralmente fornece a ordem da reação. Caso se disponha de vários componentes, a soma de todos os expoentes fornece a ordem global da reação. Esses expoentes são obtidos por meio de ensaios experimentais realizados em laboratório. Os fatores que determinam a taxa de uma reação podem ser expressos pela teoria das colisões. Este modelo assume que a taxa de cada reação depende da frequência das colisões entre as partículas envolvidas na reação. Para que as moléculas reajam entre si, elas precisam: (i) colidirem; (ii) ter certa quantidade de energia e (iii) possuir determinada geometria.

Para se aumentar a taxa de reação, é necessário que mais moléculas reajam. Isto é possível alterando-se os seguintes fatores:

1. **A área de superfície** (dos sólidos) - quando a área de superfície é aumentada, permitem-se mais colisões, e também cresce o número de moléculas com a geometria ideal;

2. **Temperatura** - Ao aumentar a temperatura mais moléculas possuem a energia certa para reagir (energia de ativação);
3. **Concentração** - Ao aumentar a concentração (para gases e soluções), permitem-se mais colisões e mais moléculas com a geometria ideal para reagir;
4. **Catálise** - Ao se usar um catalisador, promove-se um modo de ajudar as moléculas a obterem a geometria ideal.

A taxa de reação pode também ser representada por meio de uma Equação geral (4.3), como descrito a seguir:

$$\text{Taxa de reação} = k[A]^a[B]^b \dots \quad (4.3)$$

onde, [A], [B]... → concentração dos reagentes;

k → taxa constante, um valor que depende da temperatura;

a, b, ... → coeficientes encontrados através de ensaios em laboratório.

Se tem uma reação na qual A, B e C são reagentes, então pode-se descrever a ordem da reação como sendo:

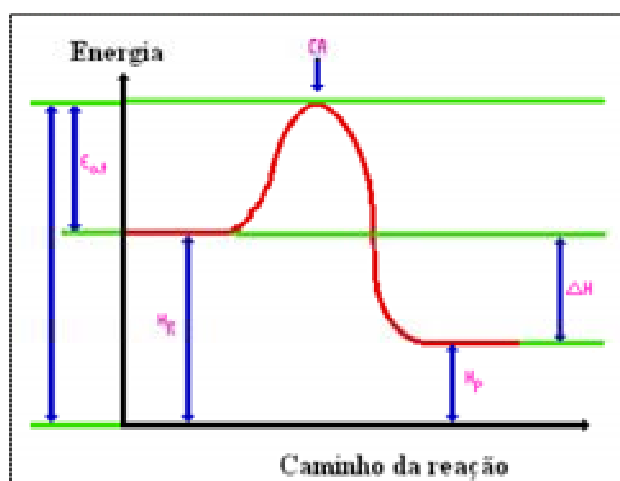
- (i) **Taxa de reação = k[A]** → se a taxa de reação depender somente da concentração de A, implicando que a reação é de primeira ordem;
- (ii) **Taxa de reação k[A][B]** → se a taxa de reação depender da concentração de A e B, implicando que a reação é de segunda ordem;
- (iii) **Taxa de reação = k[A][B][C]** → se a taxa de reação depender da concentração de A, B e C, implicando que a reação é de terceira ordem.

Neste dois últimos casos, a ordem da reação é definida como sendo a soma dos expoentes dos reagentes. Em geral, reações de primeira ordem são mais comuns. Reações de ordem zero são aquelas em que a mudança na reação independe da concentração de qualquer reagente. É possível, assim, determinar a ordem de uma reação, e conseqüentemente sua taxa de

reação, usando-se a taxa inicial, que inclui a concentração dos reagentes e a velocidade com que seus produtos são formados.

A **energia de ativação** ( $E_A$ ) é um parâmetro que mede a sensibilidade de uma reação a uma temperatura. Desta forma, a **energia de ativação** provém da idéia de que as moléculas devem ter uma quantidade mínima de energia cinética para reagir. Esta energia é aquela necessária para transformar os reagentes em produtos. Nas reações exotérmicas, os reagentes estão em um estado de energia maior do que o estado dos produtos. Assim sendo, a energia de ativação é a diferença entre a energia necessária para ativar a reação e o nível de energia dos reagentes, sendo que o calor total gerado na reação é a diferença entre o nível de energia dos reagentes e o nível de energia dos produtos. Quanto maior a energia de ativação, menor será a velocidade da reação. Ao atingir a energia de ativação é formado um **complexo ativado**. O complexo ativado possui entalpia maior que a dos reagentes e dos produtos, sendo bastante instável; com isso, o complexo é desfeito e dá origem aos produtos da reação (ATKINS, 1998; BROWN et al., 2000).

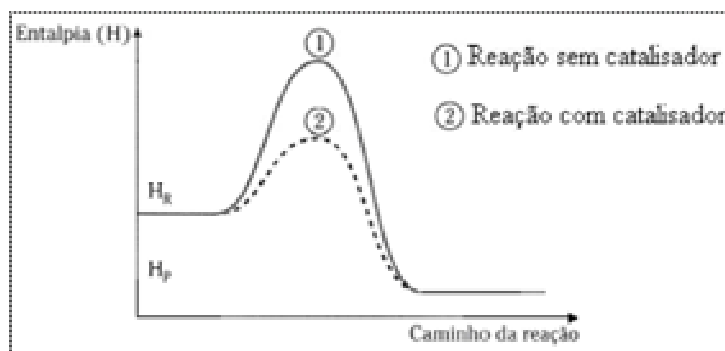
O esquema geral das relações energéticas de uma reação qualquer com formação de complexo ativado mostrado (Desenho 4.5).



Desenho 4.5. Diagrama de energia potencial.

No Desenho 4.5, C.A. representa o complexo ativado;  $E_a$  representa a energia de ativação;  $H_R$  representa a entalpia dos reagentes;  $H_p$  representa a entalpia dos produtos e  $\Delta H$  representa a variação de entalpia. O catalisador aumenta a velocidade de reação, sem ser consumido durante tal processo. A principal função do catalisador é diminuir a energia de

ativação, facilitando a transformação dos reagentes em produtos. As curvas reações sem catalisador e com catalisador é mostrada (Desenho 4.6).



Desenho 4.6. Curvas reacionais sem catalisador e com catalisador.

Em uma difusão reacional o valor da energia de ativação aparente está diretamente relacionado com a facilidade de formação de passagens de tamanho suficiente para as moléculas permeantes, que por sua vez está diretamente relacionada à densidade de energia coesiva das cadeias poliméricas. Qualquer fator que altere a magnitude da densidade de energia coesiva altera tanto a magnitude como a forma dos movimentos dos segmentos das cadeias e, portanto, afeta o processo de difusão.

O aumento da densidade de polímeros amorfos geralmente diminui o coeficiente de difusão, devido à diminuição do volume livre. O grau de saturação das cadeias poliméricas também é outro fator que interfere. Aumentando-se o grau de saturação diminui-se o coeficiente de difusão.

O **fator pré-exponencial** ( $A_0$ ) depende da temperatura e mede a taxa de colisões entre as moléculas, representando a fração das colisões que têm energia cinética suficiente para efetuar a reação (energia maior que a energia de ativação), ou seja, colisões que são bem sucedidas.

Se for necessário conhecer a mudança na taxa constante entre duas temperaturas, conhecendo-se o valor da energia de ativação, e assumindo-se que o fator de frequência  $A$  é constante, tem-se a Equação (4.4):

$$\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = e^{-\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} \quad (4.4)$$

onde  $k(T_1)$  e  $k(T_2)$  → taxa constante da reação nas temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ ;  $E_a$  → energia e ativação;  $R$  → constante universal dos gases; e  $T_1$  e  $T_2$  temperatura da reação em Kelvin.

Como objetivo deste trabalho, buscou-se a fundamentação teórica referente à utilização desta técnica. Para tal, os trabalhos pesquisados foram sucintamente descritos, focando os principais problemas encontrados e analisando-os segundo as soluções propostas pelos pesquisadores do Projeto Cinético ICTAC, principalmente para as reações cinéticas de polimerização em massa. Este será o escopo do trabalho.

#### 4.6.2 Expressão cinética para a polimerização em massa

Seja descrever a cinética da reação de polimerização em massa entre óleo de mamona e IPDI, a partir de uma expressão cinética simples de n-ésima ordem.

A cinética exata da reação é muito mais complexa do que a expressão utilizada neste trabalho.

Foram obtidos diferentes valores de energia de ativação aparente ( $E_A$ ) e fator de frequência aparente ( $A_0$ ) para diferentes taxas de aquecimento, além do estudo do mecanismo de polimerização em massa em termos de dependência entre estes fatores e a temperatura.

Stanford, Still e Wilkinson (2003) eles têm discutindo o perfil do histórico térmico das amostras quando submetidas a mudança de temperatura no processo de polimerização. Entretanto, no caso de polimerização em massa, esta pode ser também limitada pelo fluxo de calor sem a amostra resultante da cinética de polimerização. Esta tem sido mostrada pelo mecanismo RIM de moldagem por injeção desenvolvendo-se um perfil de temperatura através da espécie obtida, resultando uma espécie mais complexa e de morfologia instável. Conseqüentemente, um controle apropriado e um entendimento do processo de polimerização em

massa são fundamentais para aplicações que exigem reprodutibilidade, para não mencionar controle de reação de cura por si mesmo.

Ephraim, Woodward e Mesrobian (1958) muitos estudos cinéticos foram realizados com a polimerização em solução caracterizando a influência da natureza do solvente sob a taxa de reação, e encontraram os efeitos sob a taxa correlacionada com a constante dielétrica do solvente, com desvios da cinética de 2ª ordem, atribuídos à ligação de hidrogênio entre o álcool e as moléculas do solvente.

Orbeth e Bruenner (1968) a ocorrência de catálise via grupo uretana e mostraram que a ordem de reação depende de algumas condições, podendo variar entre 2 e 3 (ocorrência do efeito autocatalítico).

Numa cinética de 2ª ordem, realmente encontraram um comportamento usual quando analisaram a reação de isocianato e, no caso de diisocianatos assimétricos, encontraram duas velocidades específicas (uma relacionada para cada grupo de isocianato) (KROL; EWOJTURSKA, 2003); (PAVIER; GANDINI, 2000); (AJITHKUMAR, KANSARA e PATEL, 1998).

Dusek e Havlíček (1993) estas aproximações, no caso de polimerização em massa, dependem da temperatura e da existência de ligação cruzada, sendo limitadas pelas ocorrências dos processos de difusão controlada (neste caso, não são somente governadas pelos reagentes na cura cinética). A conversão aumenta, pois o processo é puramente viscoelástico, o que se tornou mais importante. Em uma cinética em função dos processos de difusão controlada, em regra, a dependência tempo-conversão tem sido amplamente reportada para outros mecanismos de polimerização em etapa, tais como no caso das resinas epóxi (SCHAWWE, 2002; FLAMMERSHEIM; OPERFERMANN, 2002).

Feita uma breve introdução teórica sobre a cinética de polimerização, a partir de agora serão descritos e discutidos os resultados da cinética de reação da polimerização em massa entre o óleo de mamona e o diisocianato de isoforona, usando uma expressão cinética simples de ordem aparente, energia de ativação e o fator de frequência nas condições não isotérmicas. O mecanismo de polimerização em massa pode ser discutindo em termos da dependência entre estes fatores e a temperatura.

Diante disso, inicia-se a discussão dos resultados da reação de polimerização em massa das poliuretanas que foram monitoradas via DSC.

#### 4.6.3 Análise dos Resultados de DSC

Como foi discutindo anteriormente na **polimerização em massa** os processos cinéticos são muito complexos, de forma que a abordagem utilizada nesse trabalho foi representar primeiro o processo de preparação da poliuretana em uma determinada taxa de aquecimento, como uma expressão geral, que foi assumida de n-ésima ordem (a-ésima ordem em relação a OH e b-ésima ordem em relação ao NCO).

Como todos os sistemas (**Sistema 1, sem catalisador**) e (**Sistema 2, com catalisador**) usados no experimento tiveram uma razão de NCO/OH de 1 (Essa estequiometria foi adotada para a facilitação dos cálculos envolvidos na reação de polimerização em massa) resultando em  $[NCO]=[OH]$  em qualquer momento, durante o processo de polimerização.

Assim, a expressão cinética é associada a uma velocidade específica  $K_n$ , podendo ser escrita de acordo com as Equações (4.5), (4.6) e (4.7):

$$\frac{d[NCO]}{dt} = \frac{d[OH]}{dt} = k_n[NCO]^a[OH]^b = k_n[NCO]^n \quad (4.5)$$

ou

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n(1 - \alpha)^n \quad (4.6)$$

onde

$$\alpha = \frac{[NCO]_0 - [NCO]}{[NCO]_0} \quad (4.7)$$

Na Equação (4.6)  $K_n = k_n [NCO]_0^{n-1}$  denota a velocidade específica;

A Equação (4.7) define o grau de conversão ( $\alpha$ );

O termo  $[NCO]_0$  denota a concentração inicial dos grupos NCO no tempo  $t = 0$ .

Se a reação completa entre todos os grupos NCO e OH, tiverem uma entalpia de  $\Delta H_0$ , então o grau de conversão será  $\alpha = \frac{H(t)}{\Delta H_0}$ , onde  $H(t)$  é a energia liberada no tempo ( $t$ ) durante a reação. Então, a Equação (4.6) poderá ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{1}{\Delta H_0} \frac{dH}{dt} = K_n \left( 1 - \frac{H(t)}{\Delta H_0} \right)^n \quad (4.8)$$

A **velocidade específica**  $K_n$  pode ser relacionada à temperatura ( $T$ ) por meio da equação de dependência de Arrhenius, que está relacionada na Equação (4.9).

$$K_n = A_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.9)$$

onde  $R$  é a **constante universal dos gases**,  $A_0$  é o **fator de frequência aparente** e  $E_A$  é a **energia de ativação aparente**. Desta forma, substituindo-se as Equações (4.9), (4.8) tem-se finalmente a Equação (4.10).

$$\frac{dH}{dt} = \frac{A_0}{(\Delta H_0)^{n-1}} e^{-E_A/RT} [\Delta H_0 - H(t)] \quad (4.10)$$

A taxa de aquecimento,  $\beta$ , está relacionada ao tempo ( $t$ ) e à temperatura ( $T$ ) conforme mostrado na Equação (4.11).

$$T = T_0 + \beta t \implies dT = \beta dt \quad (4.11)$$

onde  $T_0$  é a **temperatura inicial** e  $\beta$  é a **taxa de aquecimento**. Assim, pode-se mostrar que:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\beta A_0}{(\Delta H_0)^{n-1}} e^{-E_A/RT} [\Delta H_0 - H(t)]^n \quad (4.12)$$

A Equação (4.12) pode agora ser numericamente resolvida, de tal forma que a curva resultante  $H(T)$  *versus*  $T$  seria ajustada aos dados através da regressão não linear dos parâmetros de **energia de ativação** ( $E_A$ ) a **entalpia** ( $\Delta H_0$ ) e o **fator de frequência** ( $A_0$ ). O valor de  $H(T)$  pode ser facilmente obtido por meio de integração numérica dos dados de  $\Delta H/dt$  do equipamento. Todavia, os dados podem ser ajustados pela regressão não linear juntamente com o método de Runge-Kutta para a solução da Equação (4.12) (ZVETKOV, 2002). Uma outra forma de determinar os parâmetros poderia ser por meio da Equação (4.8), com valores de  $\frac{dH}{dt}$ ,  $T$  e  $H$  que podem ser obtidos do equipamento; entretanto, os dados deveriam ser ajustados pela regressão não linear multivariada.

Nesse trabalho, um procedimento híbrido foi usado para obter os parâmetros. Para cada taxa de aquecimento, os dados de  $H$  integrados foram expressos como uma função da temperatura usando uma série de potência. Desta forma, tem-se a Equação (4.13), expressa da seguinte forma:

$$H(T) = \sum_{i=1}^9 a_i (T - T_R)^i \quad (4.13)$$

onde  $a_i$  define os parâmetros da série de potência e  $T_R$  é a temperatura de referência, ou seja, a primeira temperatura registrada no DSC, escolhida por ser a temperatura na qual o processo exotérmico foi registrado pela primeira vez no equipamento DSC. O ajuste perfeito entre os dados e a série pode ser visto Gráfico 4.7 mediante aplicação da Equação (4.13).

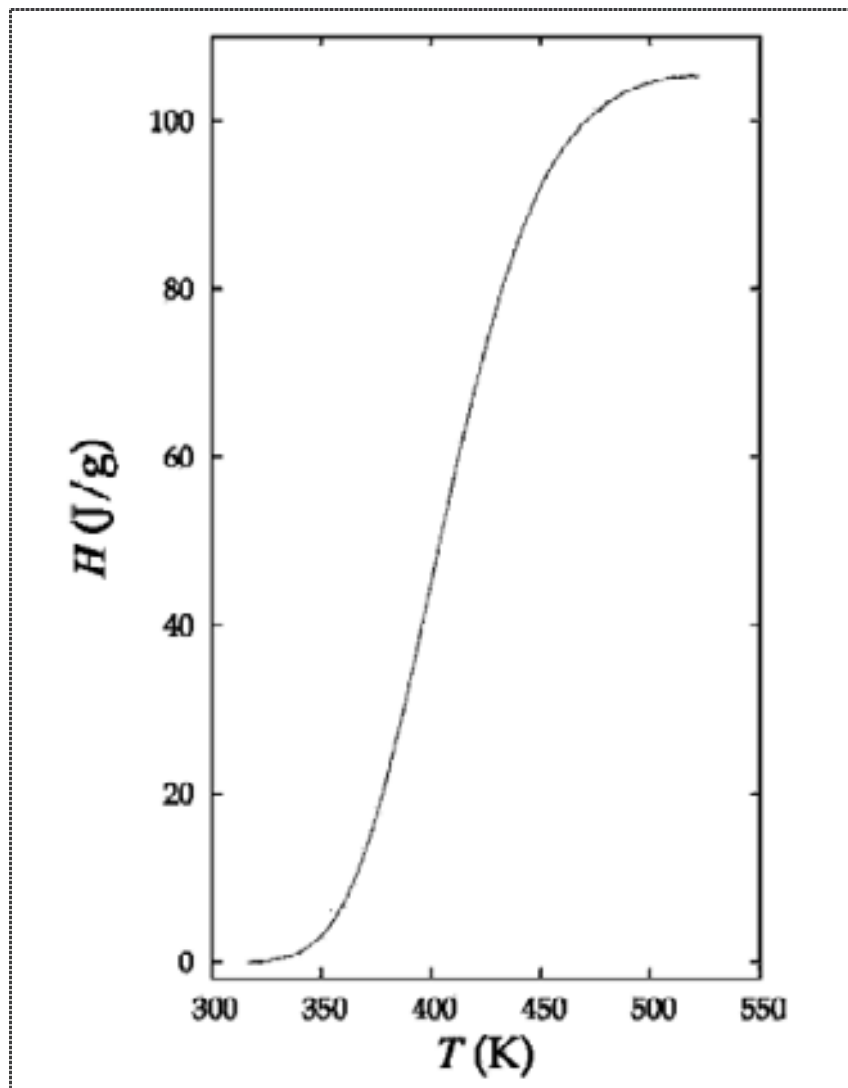


Gráfico 4.7. H em função da temperatura na reação do óleo de mamona e IPDI, com taxa de aquecimento,  $\beta=5\text{Kmin}^{-1}$ . As **linhas sólidas** representam os dados experimentais e as **linhas pontilhadas** representam os dados obtidos pela Equação (4.8).

A Equação (4.13) foi então substituída na Equação (4.10), resultando a Equação (4.14).

$$\frac{dH}{dt} = \frac{A_0}{(\Delta H_0)^{n-1}} e^{-E_A/RT} \left[ \Delta H_0 - \sum \alpha_i (T - T_R)^i \right]^n \quad (4.14)$$

A Equação (4.14) pode ser usada agora para relacionar  $\frac{dH}{dt}$  a T pela regressão não linear multivariada, de tal forma que os parâmetros  $\Delta H_0$ ,  $A_0$  e  $E_A$  e n possam ser determinados. Entretanto, Vyazovkin e Sbirrazzuoli, (2000) encontraram aproximações pelo modelo cinético de ordem n com apenas uma curva de aquecimento, ocasionando problemas ao trabalharem com a reação de cura de epóxi anidrido, de acordo com os procedimentos recomendados pelo Projeto Cinético, ICTAC (BROWN et al., 2000; BURNHAM, 2000; MACIEJWSKI, 2000; RODUIT, 2000; VYAZOVKIN, 2000).

Na primeira etapa deste trabalho, analisou-se a dependência da energia de ativação aparente e a conversão usando o método isoconvensional (VYAZOVKIN, 2000). De acordo com esse método, a reação cinética foi descrita como um modelo free, traduzido pela expressão dada pela Equação (4.15).

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (4.15)$$

onde  $f(\alpha)$  não tem forma definitiva. De acordo com este método, a energia de ativação aparente, pode ser vista como dependente da conversão, como se segue na Equação (4.16):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[f(\alpha) \Delta_\alpha] - \frac{E\alpha}{RT} \quad (4.16)$$

Como consequência, com os dados ajustados de  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  versus a temperatura correspondente, pode-se determinar o valor de  $E_\alpha$  a partir da inclinação resultante do ajuste. Os valores de  $E_\alpha$  foram calculados em nossos experimentos e os resultados dos dados são expostos (Gráfico 4.8).

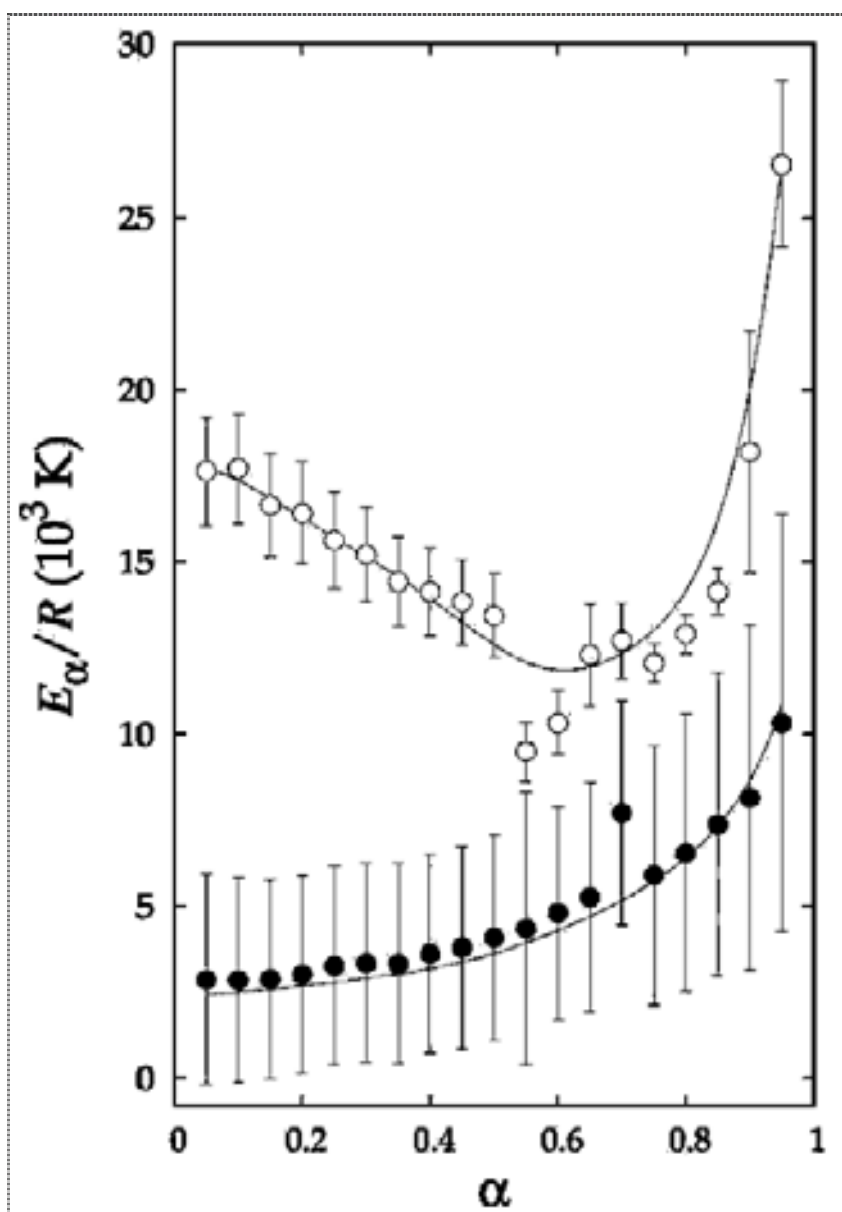


Gráfico 4.8. Valores encontrados da energia de ativação aparente pelo método isoconversional  $E_\alpha$  é uma função da conversão. Os **círculos abertos** representam a reação sem catalisador e os **círculos fechados** representam a reação com catalisador

De acordo com a Gráfico 4.8, pode-se observar que:

- (i) A  $E_\alpha$  para o sistema de reação catalisada é mais baixa do que o valor apresentado no sistema de reação sem catalisador (para todos valores de analisados);

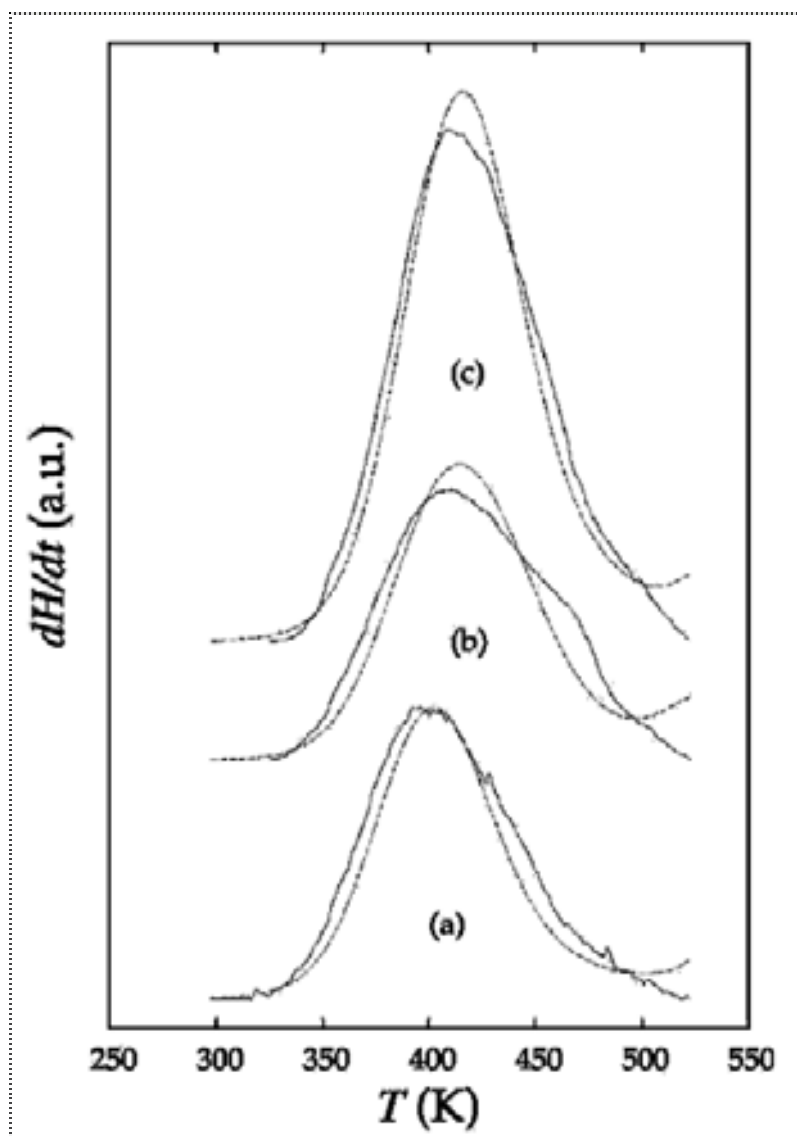
ii) Para o caso do sistema de reação com catalisador,  $E_{\alpha}$ , aumentou continuamente com a conversão. Este resultado é consistente com o aumento da viscosidade do sistema, correspondendo a uma difusão reacional mais difícil, chamada de reação de difusão controlada;

(iii) Para graus de conversão baixos,  $E_{\alpha}$ , diminuiu no sistema de reação sem catalisador, como já foi mencionado na literatura Orbeth e Bruenner (1968) formando grupos uretana na polimerização e na reação catalisada e diminuindo a energia de ativação aparente. Esta diminuição não foi detectada no caso do sistema de reação com catalisador, podendo ter havido três razões para ocorrer isto:

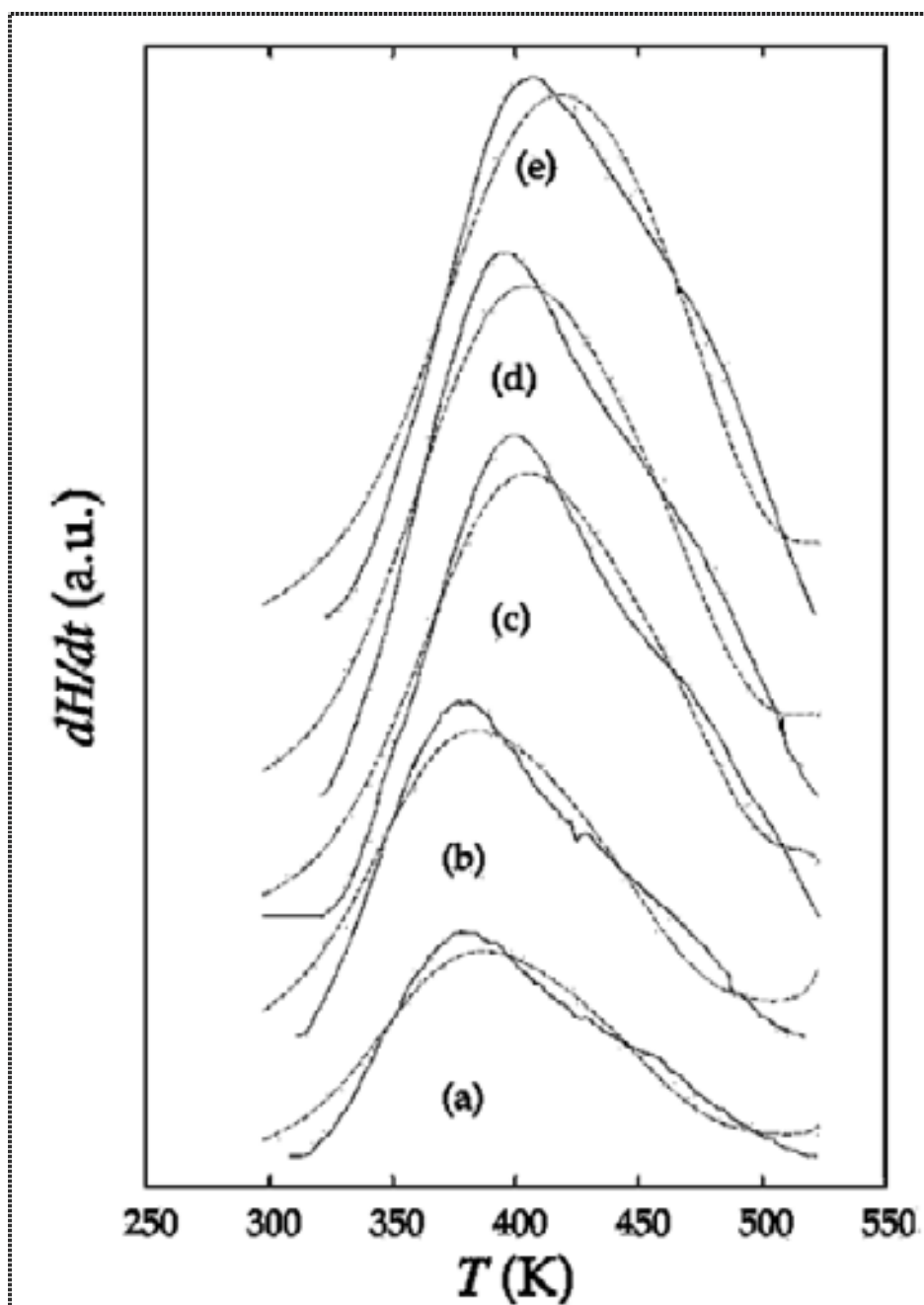
1. A diminuição da energia de ativação se deve à presença do catalisador, que é relativamente mais importante do que a diminuição da energia de ativação, devido ao fato de o processo ser autocatalítico;
2. Nos sistemas com catalisador, as conversões aumentaram em temperaturas baixas, resultando, assim, um processo de difusão controlada com baixos graus de conversões;
3. Para a determinação de  $E_{\alpha}$ , também foram considerados os erros envolvidos nos experimentos.

Os dados foram então ajustados conforme a Equação (4.14), no entanto necessitou-se de um valor definitivo de  $E_{\alpha}/R$  encontrando-se  $E_{\alpha}/R = 9,5 \cdot 10^3 K$  para os sistemas catalisados.

Os Gráficos 4.9 e 4.10 mostram as curvas DSC para os **sistemas sem catalisador e com catalisador**, respectivamente.



Gráficos 4.9. Curvas DSC da reação do óleo de mamona e IPDI sem catalisador. As **linhas sólidas** representam os resultados obtidos experimentalmente; as **linhas pontilhadas** representam a Equação (4.14). Taxas de aquecimento (a)  $\beta = 5 \text{ Kmin}^{-1}$ , (b)  $\beta = 7,5 \text{ Kmin}^{-1}$  (c)  $\beta = 10 \text{ Kmin}^{-1}$ .



Gráficos 4.10. Curvas DSC da reação do óleo de mamona e IPDI, com 0,01 % de catalisador. As **linhas sólidas** representam os resultados obtidos experimentalmente; as **linhas pontilhadas** representam a Equação (4.14). Taxas de aquecimento (a)  $\beta = 5 \text{ Kmin}^{-1}$ , (b)  $\beta = 7,5 \text{ Kmin}^{-1}$  (c)  $\beta = 10 \text{ Kmin}^{-1}$ , (d)  $\beta = 12,5 \text{ Kmin}^{-1}$ , (e)  $\beta = 15 \text{ Kmin}^{-1}$ .

Pode-se ver que os dados se ajustam bem conforme a Equação (4.14) com discrepâncias insignificantes devido, provavelmente, ao fenômeno complexo envolvendo a reação de polimerização, que não foi considerado, dada a simplicidade da análise. Contudo, pode-se observar em ambas as curvas, experimentais e teóricas, que o ponto exotérmico do pico desloca-se na direção dos valores maiores de temperatura à medida que a taxa de aquecimento aumenta. Esse comportamento já foi observado para os sistemas poliméricos, e é uma consequência direta da cinética da reação: à medida que a taxa de aquecimento aumenta, uma quantidade maior de grupos que não reagiram estará presente nas temperaturas mais altas, independentemente da ordem da reação, resultando em um deslocamento dos picos DSC (ZVETKOV, 2001).

O Gráfico 4.11 mostra a dependência do fator pré-exponencial ( $A_0$ ) em relação à taxa de aquecimento ( $\beta$ ). Nesse caso, pode-se observar que a reação não-catalisada tem um fator de frequência aparente bem maior que a aquela catalisada. À medida que o meio viscoso diminui, conversões altas ocorrem a temperaturas altas; no caso do sistema sem catalisador, a frequência de colisões entre os grupos que reagem diminui. Isto só poderia ser a razão para o valor baixo de fator de ativação aparente,  $A_0$ , para a reação não catalisada.

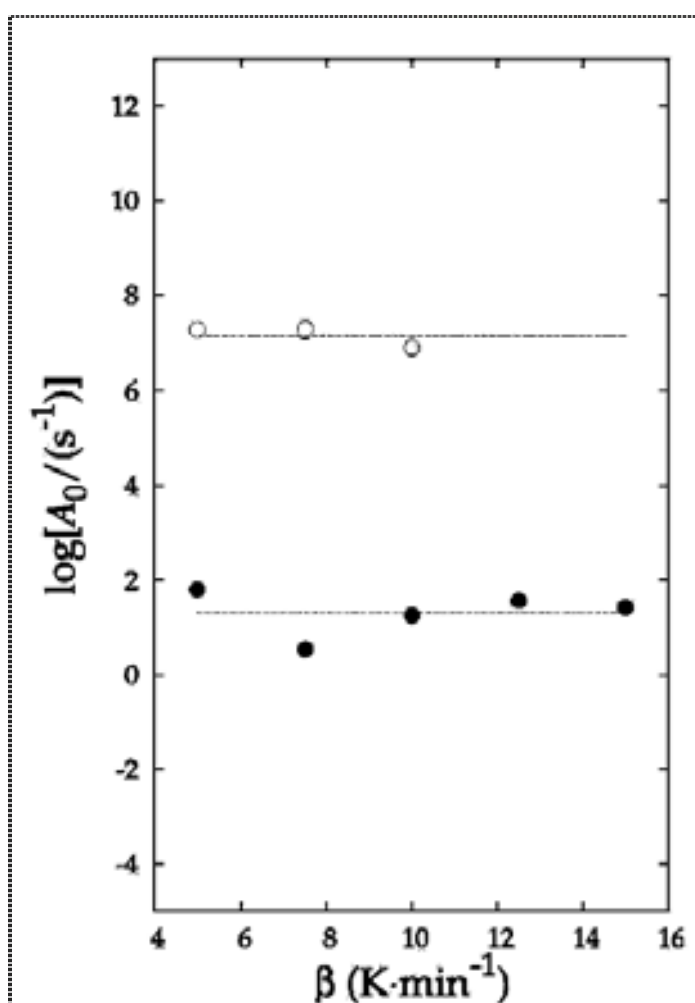


Gráfico 4.11. Fator de frequência aparente ( $A_0$ ) como uma função da taxa de aquecimento  $\beta$ . Os **círculos abertos** representam a reação sem catalisador e os **círculos fechados** representam a reação com catalisador.

O Gráfico 4.12 mostra a dependência da ordem de reação aparente ( $n$ ) e a taxa de aquecimento,  $\beta$ . Para o sistema sem catalisador a reação tende para a terceira ordem, sendo consistente com os resultados da energia de ativação aparente. Eceiza et al., (1999) que essa ordem de reação tem sido observada em sistemas de poliuretana, nos quais há ocorrência do efeito autocatalisado (resultado da formação complexa entre os grupos uretana e isocianato). Com o catalisador, a reação pode ocorrer em temperaturas mais baixas, que pode resultar formações mais estáveis e complexas, melhorando o efeito autocatalítico. No caso do sistema com catalisador, a reação tende para uma ordem aproximadamente igual a 2 (a autocatálise não foi detectada ou não é importante) devido as razões que já foram mencionadas quando se analisaram os resultados de  $E_a$ .

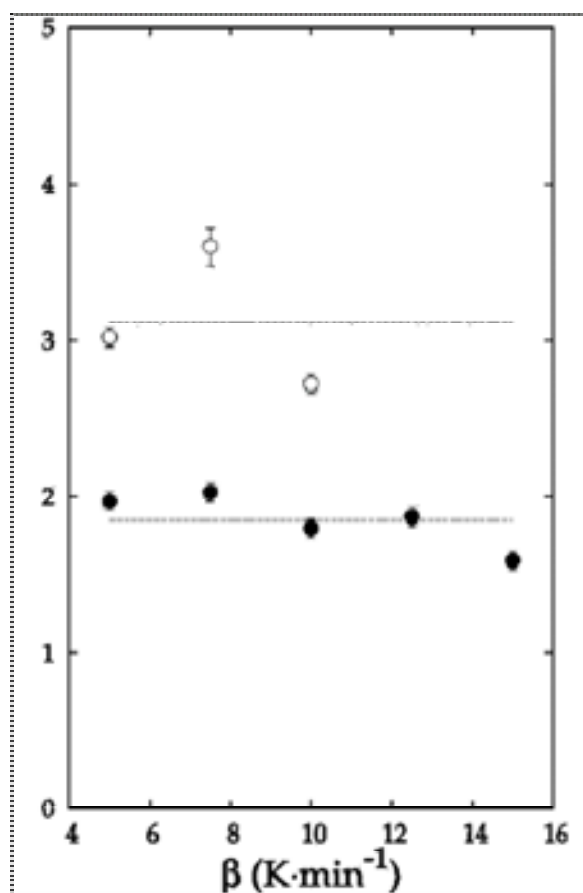


Gráfico 4.12. Ordem de reação aparente ( $n$ ), em função da taxa de aquecimento. Os círculos abertos representam a reação sem catalisador e os círculos fechados representam a reação com catalisador.

---

---

# **Capítulo 5**

## **Conclusões**

---

---

## 5 Conclusões

- A síntese de poliuretana a partir do óleo de mamona e do diisocianato de isoforona mostrou-se factível, sendo o elastômero resultante insolúvel em água e solventes orgânicos.
- Os experimentos de inchamento mostraram que o parâmetro de interação ou de Hildebrand para o elastômero preparado foi intermediário àqueles referentes a segmentos poliméricos apolares (região pobre em grupamento uretana) e a (regiões polares ricas em grupamentos uretana).
- Do estudo cinético concluiu-se que a formação da poliuretana pode ser monitorada usando experimentos no DSC, permitindo quantificar a ordem aparente de reação ( $n$ ) a energia de ativação aparente ( $E_A$ ) e o fator de frequência aparente ( $A_0$ ). Ademais, tais observações foram coerentes com a ocorrência do efeito autocatalítico, possível em sistema com poliuretanas.
- A aplicação do método isoconversional, bem como a determinação dos valores da ordem aparente de reação, ( $n$ ) para os sistemas com e sem catalisador, demonstraram a validade do efeito autocatalítico, ressaltando a sua maior importância em comparação ao sistema sem catalisador.
- A dependência da energia de ativação com o grau de conversão caracterizou o efeito dos processos de difusão controlada na polimerização destes sistemas.

O objetivo deste trabalho foi alcançado. Ressalta-se aqui, a importância do uso do óleo de mamona, uma matéria-prima abundante na região Nordeste do Brasil, para a produção de poliuretanas através de polimerização em massa. Dessa forma, pôde-se estabelecer o grande diferencial deste trabalho em relação a outros divulgados na literatura, com base na formulação e aplicação de um modelo cinético simples, que permitiu minimizar problemas comumente encontrados em metodologias tradicionais. As diferentes áreas da Ciência química, como Química Orgânica, Físico-Química e Tecnologia Química estão aqui envolvidas neste trabalho.

---

---

# Referências

---

---

## Referências

AJITHKUMAR, S.; KANSARA, S. S.; PATEL, N. K. Kinetics of castor oil based polyol-toluene diisocyanate reactions. **J. European Polymer**, v. 34, p. 1273–1276, 1998.

AJITHKUMAR, S.; PATEL, N. K.; KANSARA, S. S. Sorption and diffusion of organic solvents through interpenetrating polymer networks IPNs based on polyurethane and unsaturated polyester. **J. European Polymer.**, n. 36, p. 2387–2393, 2000.

ASTM: **standard** test method for tensile properties of plastics. [S.l.]:[s.n.], 1984. (Designation; D 638).

ASTM: standard test methods for water in insulating liquids Karl Fischer reaction method. [S.l.]: [s.n.], 1996.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. 7. ed. New York: Oxford University Press, 1998. cap. 24, p.126.

AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. **O Agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: [s.n.], 2001.

BELTRANI, T. et al. Nonlinear optical properties of polymers containing a new azophenylbenzoxazole chromophore. **Polymer.**, v. 42, p. 4025–4029, 2001.

BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova.**, v. 25, n. 5, p. 849–855, 2002.

BEZERRA, C. M. **Influência da massa molar e dos grupos terminais sobre as temperaturas de transição vítrea e fusão cristalina do poliadipato de etileno**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1994.

BILLMEYER Jr, F. W. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1970.

BRAGA, R. **Plantas do Nordeste, especialmente do Ceará**. 5. ed. [S.l.]: [s.n.], 2001 (Coleção Mossoroense).

BRANDRUP, J.; IMMERSGU, E. H. **Polymer handbook**. 3rd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. cap. 7.

BROWN, M. E.; et al. Computational aspects of kinetics analysis. part A: the ICTAC kinetics project-data, methods and results. **Termochim. Acta.**, v. 355, p. 125–143, 2000.

BRYDSON, J. A. **Plastics material**. London: Butterworth-Heinemann, 1982.

BURNHAM, A. K. Computational aspects of kinetics analysis: part D: the ICTAC kinetics multi-thermal-history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods. **Termochim. Acta.**, v. 355, n. 1-2, p. 165–170, 2000.

CANEVAROLO, S. V. J. **Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos**. [S. I]:[s.n.], 1991.

\_\_\_\_\_. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 17-17. 2002.

CANTO, E. L. **Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?** 4. ed. São Paulo:Moderna, 1995.

CASCHEM. Urethanes, castor oil, chemical derivates. **Tech. Bull.**, n. 100, 1982.

CASTELLAN, G. **Physical chemistry**. New York: Addison Wesley. 1983.

CAUPIN, H. J. **Products from castor oil past present and future**. New York: Marcel Dekker, INC. 1997. p. 787-795.

CLARO NETO, S. A. **Caracterização físico-química de poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CHAAR, J. S. **Estudos analíticos e modificação química por acetilação do linalol contido no óleo essencial da espécie Aniba duckei kostermans**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.

CHIERICE, G. **Produto derivado do óleo de mamona é nova opção no rejuvenescimento facial**. São Paulo.[s.n.], 2005.

CORREA, M. P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1978. cap. 4, p. 63.

DOUNIS, D. V.; WILKES, G. L. Structures-property relationships of flexible polyurethane foams. **Polymer.**, v. 38, p. 2819–2828, 1997.

DUSEK, K.; HAVLÍČEK, I. Diffusion controlled kinetic of crosslinking. **J. Progression in Organic Coatings.**, v. 22, p. 145–159, 1993.

ECEIZA, A. A. et al. Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol. **J. European Polymer.**, n. 35, p. 1949–1958, 1999.

EPHRAIM, S.; WOODWARD, A. E.; MESROBIAN, R. B. Kinetic studies of the reaction of phenyl isocyanate with alcohols in various solvents. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 80, p. 1326–1328, 1958.

FERREIRA, A. B. H. **Dicionário da língua portuguesa revisada e aumentada**. 2. ed. São Paulo: [s.n.], 1986.

FINDLAY, A.; KITCHENER, J. A. **Findl'as pratical physical chemistry**. London: Longman, 1971.

FLAMMERSHEIM, H. J.; OPERFERMANN, J. R. Kinetic evaluation of DSC curves for reacting systems with variable stoichiometric compositions. **Termochim. Acta.**, v. 388, p. 389–400, 2002.

GAGINELLA, T. S. et al. Castor oil: new lessons from an ancient oil. **Phytotherapy Research.**, v. 12, n. 1, p. 128–130, 1998.

GEDDE, U. W. **Polymer physics**. London: [s.n.], 1995.

GHANEM, M. A.; MOUSTAFA, A. B.; BADRAN, B. M. A new castor oil based surface coating. **Powder Technol.**, v. 47, n. 101, p. 25–19, 1975.

GOERING, H. et al. Relaxation behaviour of thermoplastic polyurethanes with covalently attached nitroaniline dipoles. **Polymer.**, n. 43, p. 2787–2794, 2002.

GONZAGA, D. P. et al. Electrical Characterization of Castor-oil resins. In: IEEE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ELECTRICAL. 1998, Virginia. **Conference Record**, Virginia:[s.n.], 1988 p. 7–10.

GRIEVE, M. **Castor Oil Plant**. [S.I.]: [s.n.], 2004.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis**: fundamentals and applications to polymer science. Nova York: John Wiley & Sons, 1994.

HEIMENZ, P. C. **Polymer chemistry basic concepts**. New York: Dekker, 1984.

HEPBURN, C. **Polyurethane elastomers**. 2. ed. New York: Elsevier, 1992.

IGNÁCIO, H. et al. Uso da poliuretana derivada do óleo de mamona para preencher defeitos ósseos diafisários segmentares do rádio. **Revista Bras. Ortop.**, v. 32, n. 10, p. 815–821, 1997.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica.**, v. 26, p. 17–24, 1980.

ISMAIL, E. A.; HUSSAIN, M. H. M. Improvement of polyurethane adhesion to glass using novolac. **J. Adhesion Science and Technology.**, v. 38, n. 11, p. 1509–1513, 2002.

JAVNI, I.; S. Z. PETROVIC.; R. FÜLLER. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Technical Papers.**, v. 45, p. 3801–3805, 1999.

JEONG, H.; ZOU, D.C.; T. TSUTSUI, C.S. HA. Short-term degradation behaviors of light emitting diodes made of polyurethane derivative with large permanent dipoles on the side chain. **Thin Solids Films.**, v. 363, p. 279–281, 2000.

JESUS, M. A. **Estudo do adesivo de poliuretana à base de mamona em madeira laminada colada MLC**. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2000.

JINGJIANG, L. et al. Morphology and dynamic mechanical properties crosslinked polymers based on polyurethanes. **Polymer.**, v. 31, n. 2, p. 339–343, 1991.

KONIG JÚNIOR, B. et al. Biocompatibility of the polyurethane resin of the castor oil bean inserted into the alveolar bone of the dog. **Annals of Anatomy Anatomischer Anzeiger.**, v. 181, n. 6, p. 581–584, 1999.

KHAN, A. A. et al. Pyrolysis of castor oil methyl esters to 10-undecenoic acid and heptaldehyde. **J. Inst. Eng.**, v. 2, n. 3, p. 119–128, 1995.

\_\_\_\_\_. Some new uses of castor oil in chemical industries. **J. Inst. Eng.**, v. 69, n. 2, p. 64–67, 1978.

KNAUB, P.; CAMBERLIN, Y. Castor oil as a way to fast-cured polyurethane ureas. **J. European Polymer.**, v. 22, n. 8, p. 633–635, 1986.

KREVELEN, D.W. V. **Properties of polymers their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions.** 3. ed. Amsterdam: Elsevier, 1990. cap. 6, p. 129–187, 198.

KROL, P.; WOJTURSKA, J. Kinetic study on the reaction of 2,4-and 2,6-tolylene diisocyanate with 1-butanol in the presence of styrene, as a model reaction for the process that yields interpenetrating polyurethane-polyester networks. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 88, p. 327–336, 2003.

KUMAR, A.; GUPTAS, S. K. **Fundamental of polymer science and engineering.** New Delhi: McGraw-Hill, 1978.

LENZ, R. W.; CIARDELLI, F. **Preparation and properties of stereo regular polymers.** Dordrecht: D.Reidl Publischer, 1980.

LI, S.; VATANPARAST, R.; LEMMETYNINEM, H. Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane. **Polymer.**, n. 41, p. 5571–5576, 2000.

LORENZI, H. **Plantas Daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas.** 3. ed. São Paulo: [s.n.], 2000. 279 p.

LUCAS, E. F.; SOARES, G. B.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação do peso molecular e Análise térmica.** São Paulo: E-papers, 2001.

MACEDO, M. H. G. **Mamona.** Brasília, [s.n.], 2004.

MACIEJWSKI, M. Computational aspects of kinetics analysis: part B: the ICTAC kinetics project - the decomposition kinetics of calcium carbonate revisited, or some tips on survival in the kinetic minefield. **Termochim. Acta.**, v. 355, n. 1-2, p. 145–154, 2000.

MAHKAM, M.; SHARIF-SANJANI, N. Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 80, p. 199–202, 2003.

MALMONGE, J. A. et al. Characterization of castor oil based polyurethane films prepared with n-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 98, n. 2, p. 746–749, 2005.

MALMONGE, J. A.; SANTOS, M. A.; SAKAMOTO, W. K. Analysis of dipolar relaxation in polyurethane polyanilina blend. **J. Materials Science.**, v. 40, n. 17, p. 4557–4560, 2005.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. 5. ed. São Paulo: E. Blücher, 1985.

\_\_\_\_\_. **Polímeros como materiais de engenharia**. 2. ed. São Paulo: E. Blücher, 1999.

MATOS, F. J. A. **Plantas Medicinais do Ceará**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 1993.

MEHLENBACHER, V. C. **Análises de grasas y aceites**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.

MELO, B. N.; PASA, V. M. D. Thermal and morphological study of polyurethanes based on eucalyptus tar pitch and castor oil. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 92, n. 5, p.3287–3291, 2004.

MICHAELI, W. et al. **Tecnologia dos plásticos**. 1. ed. São Paulo: E. Blücher, 1995.

MODESTI, M. et al. Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate-polyurethane foams. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 77, p. 195–202, 2002.

MORETO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais processamento e análises 1ª parte**. 2. ed. Florianópolis: Ed. Universidade Federal de Santa Catarina, 1989.

MOTHÉ, C. G. **Calorimetria exploratória diferencial DSC aplicada a polímeros**. In: Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 3. 2002. **Livros de resumos**. [S.l]:[s.n.], 2002.

MOTHÉ, C. G.; ARAÚJO, R. R. Properties of polyurethane elastomers and composites by thermal analysis. **Termochim. Acta**, v. 357 - 358, n. 14, p. 321–325, 2000.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. 2.ed. São Paulo: I-Ed, 2002.

MUKHERJEA, R. N. Some new of castor oil in chemical industries. **J. Inst. Eng.**, v. 69, p. 64–67, 1989.

MUKHERJEA, R. N.; SAHA, K. K.; SANYAL, S. K. Plasticizing effect of acetylated castor oil on castor oil-based, moisture-cured polyurethane film. **J. Am.Oil Chem.Society.**, v. 55, n. 9, p. 653–656, 1978.

NOISHAY, A.; MCGRATH, J. E. **Block Copolymers: Overview and critical survey**. New York: [s.n.], 1977.

NUNES, R. C. R.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. Polymer-filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer. **Powder Technol.**, v. 19, p. 93–103, 2000.

OHARA, G. et al. Estudo experimental da biocompatibilidade do polímero poliuretano da mamona implantada intra-óssea e intra-articular em coelhos. **Acta Ortp Bras.**, v. 3, n. 2, p. 62–68, 1995.

ORBETH, A. E.; BRUENNER, R. S. The effect of hydrogen bonding on the kinetics of the urethane reaction. **J. Phys. Chem.**, v. 72, p. 845–855, 1968.

OZAKI, S. Recent advances in isocyanate chemistry. **Chemical reviews.**, v. 72, n. 5, p. 326–496, 1972.

PAVIER, C.; GANDINI, A. Urethanes and polyurethanes from oxypropylated sugar beet pulp-I. Kinetic study in solution. **J. European Polymer**, v. 36, p. 1653–1658, 2000.

PETROVI, Z. S.; FAJNIK, D. Preparation and properties of castor oil based polyurethanes. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 29, n. 4, p. 1031–1040, 1984.

PILLA, L. **Físico-químico**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1980.

POPAK, M. P. et al. Poliuretana de mamona (*ricinus communis*) para desvio da crista tibial no cão. **Conference record**, v. 34, n. 3, p. 821–827, 2004.

QIPENG, G.; SHIXIA, F.; QINGYU, Z. Polyurethanes from 2,4-toluene diisocyanate and a mixture of castor oil and hydroxyether of bisphenol-A. **J. European Polymer**, v. 26, n. 11, p. 1177–1180, 1990.

REN, W. J.; ROBINSON, D. N. Creep behavior of a continuous stand, swirl mat reinforced polymeric composite in simulated automotive environments for durability investigation part 2I creep-deformation and model development. **Mater. Sci. Eng. A: Struct.**, v. 332, p. 320–326, 2002.

RESENDE, C. M. F. et al. Estudo experimental do poliuretano de óleo de mamona (*ricinus communis*) como substituto parcial do tendão calcâneo comum em coelhos (*oryctolagus cuniculus*). **J. Brazilian Veterinary Research Animals Sciences.**, v. 53, n. 6, p.695–700, 2001.

RODUIT, B. Computational aspects of kinetic analysis: part E: the ICTAC kinetics of solid state process. **Termochim. Acta**, v. 355, n. 1-2, p. 171–180, 2000.

ROETHELI, J. C. et al. **Lesquerella as source of hydroxyl fatty acids for industrial products**. Washington, DC:[s.n], 1991.

SAIKUMAR, C.; RAJADURAI, S. Synthesis and characterization of castor oil urethane triamine networks. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 34, n. 2, p. 651–656, 1987.

SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H.; GUPTA, D. das. Dielectric and pyroelectric properties of a composite of ferroelectric ceramic and polyurethane. **J. Materials Research Innovations**, v. 5, n. 6, p. 257–260, 2002.

SAKAMOTO, W. K.; KANDA, D. H.; GUPTA, D. das. Dielectric relaxation of vegetable-based polyurethane. **J. Materials Science**, v. 38, n. 7, 1465–1470, 2002.

SANTOS, R. F. **Sistema de produção de mamona em condições irrigadas: considerações gerais**. Brasília: [s.n.], 2004.

SAUNDERS, J. H.; FRISCH, K. C. **Polyurethane chemistry and technology: part I chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1987.

SAXENA, P. K. et al. The effect of castor oil on the structure and properties of polyurethane elastomers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 44, n. 8, p. 1343–1347, 1992.

SCHAWWE, J. E. K. A. Description of chemical and diffusion control in isothermal kinetics of cure kinetics. **Termochim. Acta**, v. 388, p. 299–312, 2002.

SENS, S. L. **Alternativas para a auto-sustentabilidade dos xokleng da terra indígena Ibirama**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, J. C. E. **Polymer chemistry: an Introduction**. 3. ed. New York: Marcel Dekker, INC, 1992.

SHIMITT, F.; WENNING, A.; WEISS, J. V. Isomeric isocyanate in polyurethane powder coating. **Prog. Org. Coat.**, v. 34, p. 227–235, 1997.

SILVA, A. R. C.; PASA, P. V. M. D. New eucalyptus tar-derived polyurethane coatings. **Prog. Org. Coat.**, v. 51, n. 1, p. 6–14, 2004.

SILVESTRE FILHO, G. D. **Comportamento mecânico do poliuretano derivado de óleo de mamona reforçado por fibra de carbono contribuição para o projeto de hastes de implante de quadril**. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

SOMANI, K. P. et al. Castor oil based polyurethane adhesives for wood to-wood bonding. **J. International of Adhesion and Adhesives.**, v. 23, n. 4, p. 269–275, 2003.

SRIVASTAVA, A.; SINGH, P. Gel point prediction of metal-filled castor oil-based polyurethanes system. **Polym. Adv. Technol.**, v. 13, n. 10-12, p. 1055–1066, 2002.

STANFORD, J. L.; STILL, R. H.; WILKINSON, A. N. Effects of soft-segment prepolymer functionality on structure-property relations in RIM copolyurethanes. **Polymer**, p. 3985–3994, 2003.

SURESH, K. I.; THACHIL, E. T. Synthesis and curing of millable polyurethanes based on castor oil. **J. Angewandte Makromolekulare Chemie.**, v. 218, n. 1, p.127–135, 1994.

TAGER, A. **Physical chemistry of polymers**. Moscow: Mir Publishers, 1978. p.137.

THOMAS, V.; JAYABALAN, M.; SANDHYA, S. Studies on polyurethane potting compound based on HDI-TMP adduct for fabrication of haemodialzer. **J. Materials Science: materials in Medicine**, v. 12, n. 2, p. 157–161, 2001.

TOUT, R. A review of adhesives for furniture. **J. International of Adhesion and Adhesives**, v. 20, p. 269–272, 2000.

TRÂN, N. B.; PHAM, Q. T. Castor oil-based polyurethanes: 2. tridimensional polyaddition in bulk between castor oil and diisocyanates-gelation and determination of fw (OH). **Polymer**, v. 38, n. 13, p. 3307–3314, 1997.

TRÂN, N. B.; VIALLE, J.; PHAM, Q. T. Castor oil-based polyuretane: 1. Structural characterization of castor oil-nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. **Polymer**, v. 38, n. 10, p. 2467–2473, 1997.

VARMA, A. J.; DESHPANDE, M. D.; NADKARNI, V. M. Morphology and mechanical properties of silicate filled polyurethane elastomers based on castor oil and polymeric MDI. **J. Angewandte Makromolekulare Chemie.**, v. 132, n. 1, p. 203–209, 1985.

VIEIRA, R. M.; LIMA, E. F. **Importância sócio-econômica e melhoramento genético**. Campina Grande:[s.n.], 2002.

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

VYAZOVKIN, S. Computational aspects of kinetics: part C. the ICTAC kinetics project - the light at the tunnel? **Termochim. Acta**, v. 355, n. 1-2, p. 155–170, 2000.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. Effect of viscosity on the kinetics of initial cure stages. **Macromol .Chem. Phys.**, v. 201, p. 199–203, 2000.

WANG, H. H.; SHIAO, K. R. et al., Rheology of polyurethane solution with different solvents. **Polym. Int.**, n. 51, p. 69–74, 2001.

WARTH, A. H. **The chemistry and technology of waxes, methods for the determining the constants of waxes.** New York: Reihold Corps., 1956.

WEISS, E. A. **Castors sessame sanflower.** [S.l.]: Leonard Hill, 1971.

WEISS, E. A. **Oilseed crops.** [S.l.]: longman, 1983.

\_\_\_\_\_. **Paint and coatings: a mature industry in transition.** **Prog. Polym.Sci.**, v. 22, p. 203–245, 1997.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis.** 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 213–460.

WHELAN, T; GOFF, J. **Injection molding of engineering thermoplastics.** New York: Van Nostrand Reinhold. 1990.

WILKES, G. L. et al. Thermally induced time-dependence of mechanical properties in biomedical grade polyurethanes. **J. Biomedical Materials Research**, v. 13, p. 189–206, 1979.

XUE, L.; GREISLER, H. P. Biomaterials in the development and future of vascular grafts. **J. Vas. Surg.**, v. 37, 472–480 2003.

YEGANEH, H.; MEHDIZADEH, M. R. Synthesis and properties the isocyanate curable millable polyurethane elastomers based castor oil as a renewable resource polyol. **J. European Polymer**, v. 40, n. 6, p. 1233–1238, 2004.

ZHANG, L. et al. Ways of strengthening biodegradable soy-dreg plastics. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 88, p. 422–427, 2003.

ZHOU, Q. et al. Miscibility, free volume behavior and properties of blends from cellulose acetate and castor oil-based polyurethane. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1733–1739, 2003.

ZORAN, P. S.; JAVNI, I.; GUO, A. Electroinsulating polyurethane casting resins based on soy oil and castor oil. **Technical Papers**, v. 45, p. 3801–3805, 1999.

ZORAN, S. P.; FAJNIK, D. Preparation and properties of castor oil based polyurethane. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 24, n. 4, p. 1031–1040, 1984.

ZVETKOV, V. L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I Non-isothermal kinetics study of the reaction of DGEBA with phenylene diamine. **Polymer**, v. 42, p. 6687–6697, 2001.

\_\_\_\_\_. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. II Isothermal kinetics study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine. **Polymer**, v. 43, p. 1069–1080, 2002.

-YANG, L. G.; KOENIG, J. L. FTIR Mapping: polymer swelling and solvent segregation in benzene/ciclohexano-polyisoprene rubber system. **J. European Polymer**, v. 36, p. 33–34, 2004.

---

---

# **Anexo**

---

---

## **Anexo**