

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MARESSA GANDOLFI

**DESENVOLVIMENTO DE UM PRÉ-POLÍMERO DE URETANA A
BASE DE ÓLEO DE MAMONA E TOLUENO DIISOCIANATO (TDI)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

MARESSA GANDOLFI

**DESENVOLVIMENTO DE UM PRÉ-POLÍMERO DE URETANA A
BASE DE ÓLEO DE MAMONA E TOLUENO DIISOCIANATO (TDI)**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres

LONDRINA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de
Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE UM PRÉ-POLÍMERO DE URETANA A BASE DE ÓLEO DE MAMONA E TOLUENO DIISOCIANATO (TDI)

Por

MARESSA GANDOLFI

Monografia apresentada no dia 07 de novembro de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO**.

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)
Orientador

Prof. Dr. Fábio César Ferreira
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química-DAQUI-LD)

Prof. Dr. Francisco Rosario
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me guiado durante os cinco anos em que estive na Universidade e por ter me dado forças para nunca desistir. Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para que fosse possível a execução deste trabalho, em especial:

Ao meu orientador Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres que me auxiliou em todas as etapas deste projeto de trabalho de conclusão de curso, foi paciente e não seria possível a execução do trabalho sem sua experiência;

Aos meus pais, Marcos Antônio Gandolfi e Maisa Simone da Rocha Gandolfi que me deram suporte e apoio não só durante a etapa do trabalho de conclusão de curso, mas durante todos os anos em que estive na Universidade;

A minha família que sempre me incentivou e mesmo longe, nunca me deixou desistir;

Ao técnico de laboratório Filippe de Carvalho Bernardino que auxiliou nas etapas de síntese e de caracterização do material;

A empresa A. Azevedo Ind. e Com. de Óleos LTDA pelo fornecimento da amostra de óleo de mamona;

A empresa Rhodia Solvay Group pelo fornecimento de dibutil-dilauriato de estanho;

A empresa Dow Brasil S/A pelo fornecimento de tolueno diisocianato (TDI)

A banca examinadora Prof. Dr. Fábio César Ferreira e Prof. Dr. Francisco Rosário por terem dedicado seu tempo para análise e examinação deste trabalho;

As minhas amigas, Isabella Belagamba, Laura Catenaccio e Amanda Gesser que estiveram ao meu lado em todos os momentos da faculdade e me apoiaram durante toda a fase do trabalho.

RESUMO

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

As poliuretanas constituem uma classe muito versátil de materiais poliméricos, com uma vasta utilização na indústria, que abrange os mais diversos segmentos de aplicações. As principais matérias primas para obtenção das poliuretanas são os polióis e isocianatos. Os polióis, em geral, são derivados do petróleo, um recurso não renovável, por isso, diversas rotas alternativas vem sendo estudadas para produção de polióis. Uma delas é a obtenção destes a partir de óleos vegetais. Dentre os óleos vegetais para fabricação de polióis, o óleo de mamona se destaca, devido ao seu baixo custo de produção, alta produtividade e por ser derivado de um recurso natural renovável. O óleo de mamona cru é um composto natural hidroxilado, que pode reagir diretamente com isocianatos para a formação de polímeros de uretana. A obtenção de produtos de uretana a partir de pré-polímeros, é uma rota de processamento interessante em termos de controle da reação e da toxicidade dos reagentes. Neste trabalho foi desenvolvido um pré-polímero de uretana a partir da reação direta de óleo de mamona cru e TDI. O pré-polímero produzido foi caracterizado em termos de conteúdo de NCO, viscosidade e espectrometria de infravermelho. A processabilidade do material por derramamento simples (casting) foi satisfatória, própria de elastômeros fundíveis à base de poliuretana disponíveis no mercado. O produto final, após a cura do pré-polímero com etileno glicol, apresentou características elastoméricas e boas propriedades mecânicas, compatíveis com aplicações em peças técnicas, revestimentos e adesivos.

Palavras-chave: Poliuretanas. Óleo de mamona. Pré-polímero. Elastômeros fundíveis.

ABSTRACT

GANDOLFI, M 2016, 69 pages. Term Paper. Development of urethane prepolymer based on castor oil and toluene diisocyanate (TDI) – Materials Engineering Department, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2016.

Polyurethanes are a very versatile class of polymeric materials, widely used in industry, and covering most diverse segments of applications. Main raw materials for polyurethanes are polyols and isocyanates. Polyols are generally derived from petroleum, a nonrenewable resource, so several alternative routes for the production of polyols have been studied. One of these is the obtaining of polyols from vegetable oils. Among the vegetables, castor oil stands out due to its low production costs, high productivity and the fact of being derived from a renewable resource. Crude castor oil is a hydroxylated natural compound, which can react directly with isocyanates to form urethane polymers. Obtaining urethane products from prepolymers is an interesting processing route in terms of control of the reaction and the toxicity of the reactants.

In this paper was developed a pre-urethane polymer from a direct reaction of raw castor oil and TDI. The pre-polymer was characterized in terms of NCO content, viscosity and infra-red spectrometry. The material processability by casting was satisfactory, likewise castable elastomers polyurethane available on market. The final product, before the curing of the pre-polymer with glycol ethylene, has shown elastomers characteristics and good mechanical properties, compatible with application in technical parts, coating and adhesives.

Key Words: Polyurethanes. Castor Oil. Prepolymer. Castable Elastomers.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos contendo hidrogênio ativo, em ordem decrescente de reatividade com isocianatos	19
Tabela 2 - Temperaturas de reversão aproximadas de produtos de uretana de volta para isocianatos e polióis	20
Tabela 3 - Iniciadores mais comuns para polióis de poliéter.	29
Tabela 4 - Propriedades típicas de polióis poliésteres	30
Tabela 5 - Composição do óleo de mamona.	32
Tabela 6 - Extensores de cadeia mais comuns utilizados na indústria de uretana. ..	35
Tabela 7 - Alguns catalisadores utilizados na síntese de poliuretanas.	37
Tabela 8: Porcentagem de NCO no pré-polímero em relação ao tempo de reação..	55
Tabela 9: Resultados obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade do pré-polímero à temperatura ambiente e a 60°C.	58
Tabela 10: Dureza Shore A para cinco amostras do polímero de poliuretana.	61
Tabela 11: Resultados globais dos ensaios de tração.	64
Tabela 12: Resultados específicos do ensaio de tração para os corpos de prova do tipo IV: média, desvio padrão e intervalo de confiança (95%).....	64
Tabela 13: Propriedades mecânicas do Adiprene L100©.	65
Tabela 14: Propriedades mecânicas de algumas borrachas convencionais	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação entre isocianato e hidroxila para formação de uretana.	13
Figura 2: Ligação uretana	14
Figura 3: Estrutura de ressonância do grupo isocianato	18
Figura 4: Estado de transição geralmente aceito para a formação não catalisada de uretana	18
Figura 5: Diferentes estruturas de TDI e proporção das misturas entre 2,4- TDI e 2,6-TDI.	25
Figura 6: Esquema geral para a produção de MDI.....	26
Figura 7: Estrutura do MDI puro	27
Figura 8: Estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoleico, principal constituinte do óleo de mamona	32
Figura 9: Representação esquemática de uma cadeia polimérica de poliuretana	39
Figura 10: a) representação idealizada em cluster dos segmentos rígidos; b) representação idealizada da morfologia de poliuretana. (SONNENSCHNEIDER, 2015).	40
Figura 11: Reatores utilizados na síntese do pré-polímero	43
Figura 12: Rêometro Brookfield R/S plus (RS4+SST) disponível no câmpus da UTFPR Londrina.	44
Figura 13: Sistema para secagem do óleo de mamona através da utilização de uma bomba de vácuo e uma manta de aquecimento.....	46
Figura 14: controle de temperatura do óleo de mamona submetido à secagem.....	46
Figura 15: Arranjo de modelo de corpos de prova em caixa de madeira, para confecção de molde em silicone.	49
Figura 16: Molde de corpos de prova de tração, em silicone, após desmoldagem da caixa de madeira.	49
Figura 17: Moldagem por <i>casting</i> dos corpos de prova de tração.....	51
Figura 18: Molde com os corpos de prova de tração, após cura do material em estufa.	51
Figura 19: Corpos de prova do elastômero fina, obtido a partir do pré-polímero de uretana produzido.	52
Figura 20: Posição dos mordentes das garras da maquina de ensaio nos corpos de prova de tração.	53

Figura 21: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à temperatura ambiente (taxa de deformação controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à temperatura ambiente (taxa de deformação controlada).....	56
Figura 22: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à temperatura ambiente (tensão controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à temperatura ambiente (tensão controlada).	56
Figura 23: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à 60°C (taxa de deformação controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à 60°C (taxa de deformação controlada).	57
Figura 24: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à 60°C (tensão controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à 60°C (tensão controlada).....	57
Figura 25: Comportamento da viscosidade de um plástico de Bingham em função da taxa de cisalhamento.	58
Figura 26: Espectro de infravermelho do pré-pólímero.	59
Figura 27: Espectro de IR do pré-polímero de isoforona-óleo de mamona em diferentes concentrações molares.....	60
Figura 28: Espectro de infravermelho de a) óleo de mamona; b) óleo de mamona poliuretana em 0; c) 30; d) 120 minutos de reação.	60
Figura 29: Gráfico tensão x deformação para corpos de prova tipo IV a 500 mm/min.	62
Figura 30: Curva tensão x deformação para os corpos de prova tipo I ensaiados a 500 mm/min.....	63
Figura 31: Curva tensão x deformação para o corpo de prova do tipo I ensaiado à velocidade de 50 mm/min.....	63

LISTA DE REAÇÕES

Reação 1: Reação de Wurtz para formação de isocianato a partir de sulfatos orgânicos e cianato.	13
Reação 2 - Estado de transição geralmente aceito para formação de uretana.....	20
Reação 3 - Reação de adição de poliuretana.	20
Reação 4 - Reação de isocinato com água, formando uma amina, com a evolução de dióxido de carbono.	21
Reação 5 - Reação de amina (primária) com isocianato para formar ureia	21
Reação 6 - Reação de uma amina secundária com isocianato.....	22
Reação 7 - Formação de alofanato através da reação de uretana e isocinato. O grupo R pode constituir uma porção adicional de isocianato, resultando em ligação cruzada.	23
Reação 8 - Formação de um biureto através da reação de uma ureia dissubstituída com isocinato.	24
Reação 9 - Formação de um diol através da reação do óxido de propileno com etileno glicol.....	28
Reação 10 - Formação de um triol através da reação do óxido de propileno com glicerina.	28
Reação 11 - Reação de um ácido dibásico e um diol para formar um poliéster.....	30
Reação 12 - Formação de um pré-polímero de uretana.	34
Reação 13 - Reação de um pré-polímero com um extensor de cadeia para formar um polímero de alto peso molecular	34

SUMÁRIO

1 Introdução	13
1.1 Justificativa.....	16
2 Objetivos	17
2.1 Objetivo Geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3 Referencial Teórico	18
3.1 Fundamentos da química das poliuretanas.....	18
3.1.1 Reações dos isocianatos com polióis.....	19
3.1.2 Reações dos isocianatos com água.....	21
3.1.3 Reação dos isocianatos com aminas.....	22
3.1.4 Reações secundárias dos isocianatos.....	22
3.1.5 Polimerização de isocianatos.....	24
3.2 Principais matérias-primas da indústria das poliuretanas.....	24
3.2.1 Isocianatos.....	25
3.2.2 Polióis tradicionais (poliéteres e poliésteres).....	27
3.2.3 Polióis de origem vegetal.....	30
3.2.4 Pré-polímeros.....	34
3.2.5 Extensores de cadeia.....	35
3.2.6 Catalisadores e outros aditivos.....	36
3.3 Estrutura dos elastômeros fundíveis de poliuretana.....	38
4 Materiais e métodos	42
4.1 Materiais.....	42
4.1.1 Materiais para a reação de polimerização (formação do pré-polímero).....	42
4.1.2 Materiais para análise.....	42
4.1.3 Materiais para cura.....	42
4.1.4 Materiais para o molde.....	42
4.2 Equipamentos.....	43
4.2.1 Reator.....	43
4.2.2 Vidrarias para análise.....	43
4.2.3 Equipamentos de análise.....	44
4.2.4 Diversos.....	44
4.3 Procedimentos experimentais.....	45
4.3.1 Pesos equivalentes do poliálcool e do isocianato.....	45
4.3.2 Análises e procedimentos preliminares.....	45
4.3.3 Reação de polimerização.....	47
4.3.4 Métodos analíticos de acompanhamento da reação.....	47
4.3.5 Fabricação do Molde de Silicone.....	48

4.4	Caracterização final do pré-polímero	49
4.5	Cura do pré-polímero	50
4.6	Propriedades mecânicas dos materiais curados	52
5	Resultados e discussão	54
5.1	Índice de OH e peso molecular do óleo de mamona.....	54
5.2	Quantidades de óleo de mamona e de TDI para a síntese do pré-polímero.....	54
5.3	Reação de síntese	55
5.4	Porcentagem de NCO do pré-polímero.....	55
5.5	Quantidade de etileno glicol para cura do pré-polímero.....	55
5.6	Reometria.....	56
5.7	Espectroscopia de Infravermelho.	59
5.8	Dureza.....	61
5.9	Propriedades de tração	62
6	Conclusão.....	66
7	Bibliografia.....	67

1 INTRODUÇÃO

As poliuretanas formam uma classe de materiais poliméricos muito versáteis e de grande importância na vida moderna, constituindo uma indústria vigorosa, que abrange os mais diversos segmentos de aplicações (VILAR, 1999; CANGEMI et al, 2009).

A origem das poliuretanas data de 1849, quando Wurtz descobriu a formação de monoisocianatos alifáticos, reagindo sulfatos orgânicos com cianato, como pode ser observado na Reação 1 (SAUNDERS, 1978; PERES, 2016) e a subsequente formação de uretanas, mostrada na Figura 1. (PEREIRA, 2010)



Reação 1: Reação de Wurtz para formação de isocianato a partir de sulfatos orgânicos e cianato. (PERES, 2016)



Figura 1: Reação entre isocianato e hidroxila para formação de uretana. (PEREIRA, 2010)

Entretanto, somente em 1937 nos laboratórios da I.G. Farben Industrie na Alemanha, Otto Bayer e colaboradores visando produzir fibras que pudessem substituir as fibras de poliamida (nylon) descobriram a poliadição de isocianatos e glicóis, abrindo o caminho para uma indústria vigorosa e uma vasta família de materiais poliméricos, entre elas, as poliuretanas. (CARDOSO, 2007; PERES, 2016; SONNENSCHNEIN, 2015)

Poliuretanas são assim chamadas devido à presença da ligação uretana (Figura 2), na estrutura molecular do polímero. Outros grupos químicos também podem estar presentes na estrutura das poliuretanas, como uréia, éster, éter, alofanatos e biuretos, podendo modificar significativamente as propriedades finais do material.

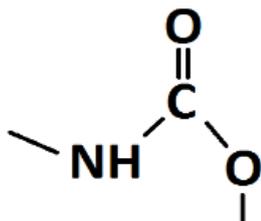


Figura 2: Ligação uretana. (PERES, 2016)

A reação das poliuretanas ocorre através da reação de um poliisocianato, contendo dois ou mais grupos isocianatos, com polióis. Os polióis são substâncias geralmente líquidas, contendo dois ou mais grupos hidroxila (-OH) ligados a uma única molécula. Alguns isocianatos e uma vasta gama de polióis de diferentes pesos moleculares e funcionalidades são utilizados para produzir os mais diversos tipos de poliuretanas.

As poliuretanas constituem a classe mais versátil de polímeros. São amplamente utilizados como matérias-primas e materiais de fabricação na indústria de transporte, mobília, energia, química, alimentos, construção e na área biomédica. Poliuretanas estão em toda parte ao nosso redor, principalmente na forma de espumas rígidas e flexíveis, elastômeros, fibras, adesivos e revestimentos.

Na indústria de poliuretanas pode-se produzir uma grande quantidade de plásticos de elevado desempenho com um baixo custo. Isso ocorre porque o custo de matérias-primas não são as únicas considerações nos custos totais de produção de um material.

Outros fatores que influenciam significativamente no menor custo de produção são os tempos de ciclo, o custo ferramental e acabamento, bem como taxas de rejeição e oportunidades para reciclagem. Na maior parte dos casos, a moldagem da poliuretana requer apenas baixas pressões, portanto, os moldes podem ser feitos de materiais menos dispendiosos. Isso permite a produção simples de protótipos de baixo custo para o desenvolvimento de novos produtos ou refinamento dos já estabelecidos.

As poliuretanas também diferem muito dos outros materiais plásticos, pois o processador pode controlar a natureza e as propriedades do produto final. Isso é possível porque a maioria das poliuretanas é fabricada utilizando máquinas de processo reativo, através da mistura dos produtos químicos de poliuretana que reagem para formar o polímero. O polímero é geralmente formado na etapa final

durante a reação de polimerização. Esses fatores contribuem muito para a versatilidade das poliuretanas, pois elas podem ser adaptadas com precisão notável para atender às necessidades de uma determinada aplicação.

Uma opção frequentemente adotada na indústria das poliuretanas, principalmente para controlar melhor a reatividade do sistema no processamento, as propriedades do produto final e mesmo a toxicidade dos reagentes, é a utilização dos chamados oligômeros. Pré-polímeros são produtos intermediários entre os monômeros e um polímero final, geralmente líquido à temperatura ambiente, que resultam da reação de um polioliol ou uma mistura de polióis com excesso de isocianato.

As matérias primas principais na indústria dos elastômeros à base de pré-polímeros de uretana são basicamente três: diisocianato, polioliol e um agente de cura. (IONESCU, 2005)

Os polióis podem ser de diferentes tipos, por exemplo, poliéster, poliéter, policarbonato, poliacrilato, entre outros. Entretanto, o polioliol pode possuir diferentes tamanhos de cadeia, enquanto que as propriedades dos poliuretanos dependem na natureza e da estrutura dos polióis. Cadeias longas com baixa funcionalidade geram elastômeros poliuretanos flexíveis, já cadeias de polióis pequenas com alta funcionalidade geram produtos mais rígidos, pois formam mais ligações cruzadas. (IONESCU, 2005)

Os isocianatos mais importantes e utilizados para a fabricação das poliuretanas são os aromáticos devido à sua alta reatividade, destacando-se entre eles o tolueno diisocianato (TDI) e o 4,4- diisocianato difenilmetano (4,4 MDI).

Os polióis e isocianatos normalmente empregados na indústria das poliuretanas são derivados do petróleo, um recurso não renovável e caro. Recentemente, tem-se buscado empregar polióis derivados de fontes alternativas, como os óleos vegetais, dentre eles o óleo de mamona. Os óleos vegetais provêm de fontes naturais muito abundantes e regularmente renovadas, são produtos de custo relativamente baixo, com grande potencial para biodegradação, o que é atraente em termos de disposição final de resíduos (CORCUERA, et al, 2010). Por isso, os óleos derivados de petróleo têm sido substituídos por óleos vegetais, que são fontes alternativas, como o óleo de mamona. (IONESCU, 2005)

O óleo de mamona é um polioliol trifuncional, ou seja, possui três hidroxilas em sua estrutura que podem reagir com o diisocianato. Em princípio, como

consequência da hidrofobia dos triglicerídeos, o óleo de mamona tende a produzir poliuretanos com excelentes propriedades químicas e mecânicas. (IONESCU, 2005)

Hoje, há uma conscientização e busca por produtos que diminuam os impactos ambientais, sendo que o óleo de mamona surge como uma fonte de recurso renovável capaz de reagir com isocianatos, como por exemplo, o TDI, para formar pré-polímeros. Estes pré-polímeros podem posteriormente reagir com determinadas substâncias (agentes de cura, ou extensores de cadeia), podendo produzir polímeros de uretana com propriedades interessantes, além de potencialmente serem biocompatíveis. (CANGEMI, 2009).

1.1 Justificativa

A indústria de poliuretanas ainda é fortemente baseada em matérias-primas obtidas a partir de petróleo, um recurso natural escasso e não renovável. Por outro lado, os polióis de origem vegetal constituem uma alternativa econômica e ambientalmente viável aos polióis artificialmente sintetizados. Particularmente, o óleo de mamona é relativamente barato e sua estrutura apresenta funcionalidades hidroxiladas, propiciando, em princípio, a obtenção de polímeros de uretana a partir da reação direta com poliisocianatos, como o tolueno diisocianato. Entretanto, apesar de a estrutura do óleo de mamona sugerir a formação de polímeros de engenharia com propriedades interessantes, há relativamente poucos trabalhos descrevendo os produtos de uretana obtidos a partir da reação de polimerização em massa de óleo de mamona *in natura* e tolueno diisocianato, o que justifica a realização deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um pré-polímero de uretana à base de óleo de mamona cru e TDI.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar as condições de reação para a formação de um pré-polímero de uretana à base de óleo de mamona e TDI;
- Caracterizar o pré-polímero obtido em termos de índice de NCO, viscosidade, espectro de infravermelho;
- Testar condições de cura do pré-polímero usando como extensor de cadeia um diol de baixa massa molecular;
- Determinar as propriedades mecânicas do produto final curado.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fundamentos da química das poliuretanas

A química das poliuretanas baseia-se nas reações de isocianatos, que são compostos que tem um ou mais grupos isocianatos altamente reativos em sua estrutura (-N=C=O). Esse grupo reage com hidrogênios ativos ou átomos de hidrogênio que estão ligados a átomos de carbono mais eletronegativos. Os isocianatos podem também reagir com eles próprios. Quando ocorre a reação entre isocianatos polifuncionais e compostos que contenham pelo menos dois hidrogênios ativos por molécula, o resultado será um polímero. (PERES, 2016)

A reatividade do grupo isocianato pode ser explicada considerando as possibilidades de ressonância mostrada na Figura 3 a seguir. (PERES, 2016)

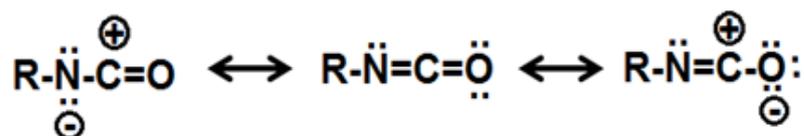


Figura 3: Estrutura de ressonância do grupo isocianato. (PERES,2016)

As reações mais comuns envolvem essencialmente a adição à dupla ligação carbono-nitrogênio. Um centro nucleofílico do composto contendo um hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico. O átomo de hidrogênio se adiciona então ao átomo de nitrogênio como pode ser observado na Figura 4. (PERES, 2016; SAUNDERS, 1978).

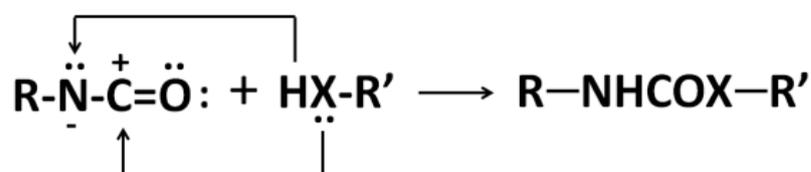


Figura 4: Estado de transição geralmente aceito para a formação não catalisada de uretana. (PERES, 2016).

Grupos que tendem a atrair elétrons ligados à molécula de isocianato aumentam a reatividade do grupo NCO com grupos nucleofílicos, enquanto que grupos doadores de elétrons (*electron-donating groups*) tendem a diminuí-la. Assim,

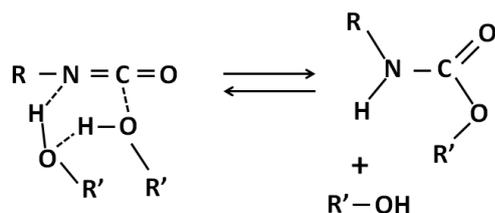
na maioria das reações, isocianatos aromáticos são mais reativos que os isocianatos alifáticos. Eventual impedimento estérico, seja sobre o isocianato seja sobre o composto com hidrogênio ativo, afetará a reação. Dentre muitos compostos com estas características, aqueles de interesse primário para as reações de formação de poliuretanas são listados na Tabela 1:

Tabela 1 - Compostos contendo hidrogênio ativo, em ordem decrescente de reatividade com isocianatos. (PERES, 2016)

COMPOSTO COM HIDROGÊNIO ATIVO	ESTRUTURA TÍPICA	TAXA DE REAÇÃO RELATIVA (SEM CATALISAÇÃO, A 25°C)
Amina alifática primária	$\text{R} - \text{NH}_2$	100.000
Amina secundária alifática	$\text{R}_2 - \text{NH}$	20.000 – 50.000
Amina aromática primária	$\text{Ar} - \text{NH}_2$	200 – 300
Hidroxila primária	$\text{R-CH}_2\text{-OH}$	100
Água	H-O-H	100
Ácido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	40
Hidroxila secundária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	30
Ureias	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-\text{R} \end{array}$	15
Hidroxila terciária	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0,5
Uretana	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{NH}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	0,3
Amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	0,1

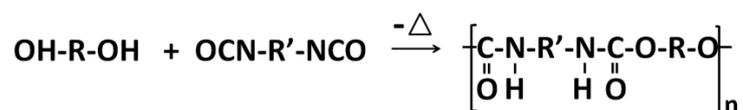
3.1.1 Reações dos isocianatos com polióis

Todos os compostos que contenham um átomo de hidrogênio ligado ao oxigênio reagirão sob condições apropriadas com um isocianato. A família dos álcoois é a classe mais reativa de tais compostos. A reação de um álcool com um isocianato gera uma uretana, como pode ser observado na Reação 2.



Reação 2 - Estado de transição geralmente aceito para formação de uretana. (PERES, 2016)

Reações envolvendo poliisocianatos e polióis (Reação 3) são de extrema importância para a indústria de poliuretanas, na fabricação de espumas, elastômeros, adesivos e revestimentos.



Reação 3 - Reação de adição de poliuretana. (PERES, 2016)

A reação é exotérmica e não há subprodutos formados mesmo sendo uma reação por etapas na formação de poliuretana. No entanto, o produto é um equilíbrio dependente da temperatura com os reagentes. A ligação uretana é capaz de ser revertida de volta ao isocianato e a hidroxila voltar a sua funcionalidade inicial a temperaturas elevadas (Tabela 2). Quanto maior o conteúdo alifático, mais estável termicamente será a estrutura. (PERES, 2016)

Tabela 2 - Temperaturas de reversão aproximadas de produtos de uretana de volta para isocianatos e polióis. (PERES, 2016)

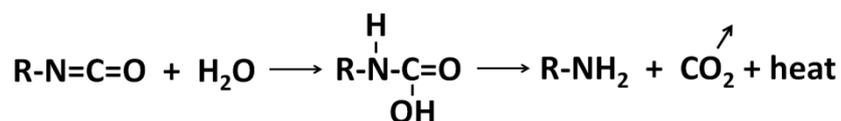
ESTRUTURA URENATA	LIMITE APROXIMADO DE ESTABILIDADE TÉRMICA (°C)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{Alkyl}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{Alkyl} \end{array}$	250
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{Aryl}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{Alkyl} \end{array}$	200
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{Alkyl}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{Aryl} \end{array}$	180
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{Aryl}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{Aryl} \end{array}$	120

A velocidade da reação de polimerização depende da estrutura do isocianato e do poliól. Polióis alifáticos com grupos terminais de hidroxila primária são os mais reativos. Os fenóis reagem com isocianatos de uma forma mais lenta e os grupos uretana resultantes são facilmente quebrados para a obtenção do isocianato original e do fenol. Esta reação é reversível e utilizada na fabricação de isocianatos bloqueados (*blocked isocyanates*) e são ativadas por aquecimento. (PERES, 2016)

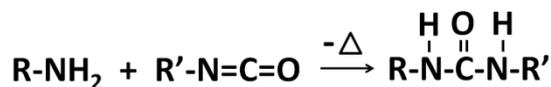
3.1.2 Reações dos isocianatos com água

A reação dos isocianatos com água é muito importante para muitas aplicações na indústria de poliuretana.

O produto inicial da reação com água é o intermediário instável ácido carbâmico substituído, que se decompõe em amina e dióxido de carbono (Reação 4). Posteriormente, a amina reage com excesso de isocianato (ainda mais rapidamente do que a água) para se obter ureia dissustituída (Reação 5). A reação líquida é o consumo de dois mols de isocianato por um mol de água, com a liberação de um mol de dióxido de carbono. (PERES, 2016)



Reação 4 - Reação de isocianato com água, formando uma amina, com a evolução de dióxido de carbono. (PERES, 2016)



Reação 5 - Reação de amina (primária) com isocianato para formar ureia. (PERES, 2016)

A reação dos isocianatos com água fornece a principal fonte de gás de expansão para a fabricação de espumas flexíveis de baixa densidade, pois a difusão do produto da reação de dióxido de carbono em bolhas anteriormente nucleadas no meio da reação proporciona um volume de expansão que ajuda a criar uma estrutura celular de espumas. (PERES, 2016)

A cinética da reação de isocianato e água é lenta, a menos que catalisada. A baixa solubilidade da maioria dos isocianatos com água tem efeito significativo na taxa da reação e, em particular, os isocianatos de difenilmetano (MDI) e diisocianato de tolueno (TDI), comercialmente mais relevantes, reagem muito lentamente com a água.

3.1.3 Reação dos isocianatos com aminas

Todos os compostos contendo o grupo N-H são reativos com isocianatos. As aminas alifáticas primárias são extremamente reativas, dando ureias dissustituídas, como pôde ser observado na Reação 5. Aminas alifáticas secundárias, reagem de forma semelhante (Reação 6), porém são menos reativas. (PERES, 2016)



Reação 6 - Reação de uma amina secundária com isocianato. (PERES,2016)

Na química de poliuretanas a reação de diisocianatos com aminas primárias e secundárias é de extrema importância, pois diaminas são utilizadas como extensores de cadeia e agentes de cura na fabricação de poliuretanas.

Ao se adicionar uma diamina na reação, a reatividade dessa reação é aumentada, entretanto, os segmentos de poliureia resultantes aumentam o potencial de formação de ligações cruzadas primárias (ligações covalentes) e secundárias (principalmente ligações de hidrogênio).

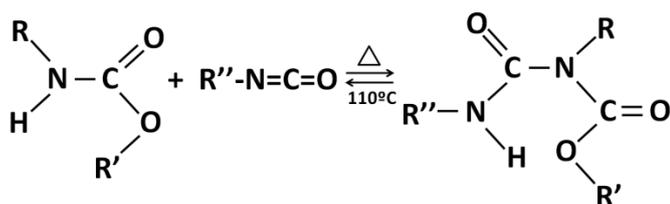
Aminas terciárias não reagem com isocianatos, porque elas não contem átomos de hidrogênio ativos, mas são poderosos catalisadores para muitas outras reações de isocianato.

3.1.4 Reações secundárias dos isocianatos

Além das reações primárias, outras reações podem ocorrer. Os isocianatos podem reagir, sob condições adequadas, com os átomos de hidrogênio ativos das ligações uretana e ureia para formar ligações de biureto e alofanatos. As reações dos isocianatos com uretanos, ureias substituídas e amidas são particularmente

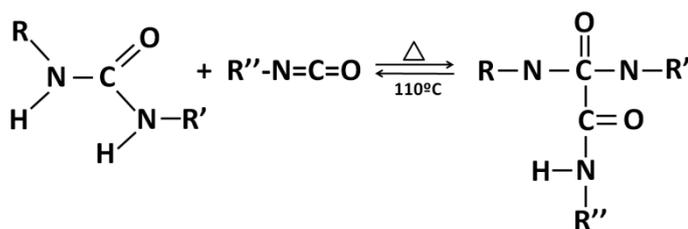
importantes na química das poliuretanas, porque essas reações podem levar ao aumento da ramificação e da reticulação. (PERES, 2016)

A cinética de formação de alofanatos é desfavorável, porque o hidrogênio ligado ao nitrogênio no grupo uretana é menos reativo do que os da água e álcoois. A Reação 7 mostra a reação de formação de um alofanato através da reação de uma uretana e um isocianato. A formação de alofanato pode ocorrer sob condições de temperaturas elevadas e em excesso de isocianato. Temperaturas de aproximadamente 120-140°C são necessárias para se obter uma velocidade de reação significativa. (SAUNDERS, 1978). No entanto, assim como a ligação uretana, a ligação de alofanato tende a reverter para a uretana e isocianato livre em temperaturas acima de 100-150°C. O fabricante de poliuretana deve otimizar o número de ligações de alofanatos e biuretos, que promovem a formação de ligações cruzadas, para obter as propriedades finais desejadas do polímero. (PERES, 2016)



Reação 7 - Formação de alofanato através da reação de uretana e isocianato. O grupo R pode constituir uma porção adicional de isocianato, resultando em ligação cruzada. (PERES, 2016)

As ureias são exemplos importantes de outros compostos com nitrogênio que são moderadamente reativos a temperaturas elevadas. A reação de isocianatos com grupo ureia é significativamente mais rápida do que com grupos uretano. O hidrogênio ligado ao nitrogênio da ureia é mais reativo do que o hidrogênio do uretano, resultando na ligação biureto que possui uma estabilidade térmica maior do que a estabilidade do alofanato. No entanto, a ligação biureto também é termo-reversível e tem efeitos dependentes da temperatura. A Reação 8 mostra a reação de formação de um biureto por reação com ureia dissubstituída com um isocianato. (PERES, 2016)



Reação 8 - Formação de um biureto através da reação de uma ureia dissubstituída com isocianato. (PERES, 2016)

As reações de isocianatos com ureia e uretano não são fortemente catalisadas pela maioria das aminas terciárias, mas podem ser catalisadas por bases fortes e determinados compostos de metais. (PERES, 2016)

3.1.5 Polimerização de isocianatos

Os isocianatos podem formar oligômeros, sob determinadas condições, formando dímeros (uretídiones) e trímeros (isocianuratos) (PERES, 2016). Enquanto isto é explorado em algumas aplicações, por exemplo, as espumas de isocianurato, a polimerização é um problema no armazenamento de MDI. Por outro lado, o TDI não tende a formar dímeros à temperatura ambiente.

3.2 Principais matérias-primas da indústria das poliuretanas

Basicamente, poliuretanas são copolímeros em bloco, constituídos de segmentos flexíveis e rígidos alternados. Os primeiros respondem pelas características elastoméricas do material, enquanto que os segmentos rígidos conferem a estabilidade dimensional. (GOGOI, 2013)

Na síntese de poliuretanas, as principais substâncias utilizadas são à base de di ou poliisocianatos e os polióis. Outras substâncias como: os agentes de cura, agentes de expansão, catalisadores, aditivos, cargas, podem ser utilizados para uma eventual modificação estrutural do polímero. (PEREIRA, 2010)

3.2.1 Isocianatos

Isocianatos proporcionam a fonte de grupos NCO para reagir com os grupos funcionais a partir de polioliol, água, extensores de cadeia e agentes de reticulação na formulação. Um importante método de variar as propriedades do poliuretano final é variando o tipo de isocianato utilizado. Todos os isocianatos usados na indústria de poliuretano contêm pelo menos dois grupos isocianato por molécula. (PERES, 2016)

No mercado são encontrados diversos tipos de isocianatos, porém, cerca de 95% de todos isocianatos consumidos são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI). O amplo uso destes isocianatos pode ser explicado pela maior reatividade destes compostos frente aos isocianatos alifáticos e, também, menores custos de obtenção. (PEREIRA, 2010)

A maior procura de TDI é para a indústria de espumas flexíveis (85%), seguido pela indústria de revestimentos (10%) e de outras pequenas aplicações (5%). A utilização do TDI, na maioria das vezes, se dá através de uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 diisocianato de 1-metil-benzeno, conhecidos como 2,4-TDI e 2,6-TDI. A mistura de 80:20 de 2,4-TDI e 2,6-TDI (TDI 80:20) é a mais importante comercialmente, porém, uma mistura de 65:35 de 2,4-TDI e 2,6-TDI (TDI 65:35) também está disponível. A variação na proporção dos isômeros pode ter efeito significativo sobre as propriedades finais do polímero. (PERES, 2016). A Figura 5 apresenta as diferentes estruturas de TDI.

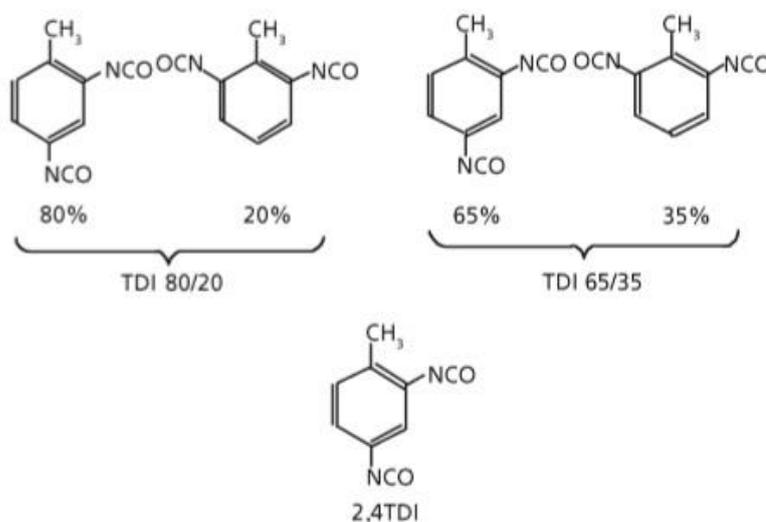


Figura 5: Diferentes estruturas de TDI e proporção das misturas entre 2,4-TDI e 2,6-TDI. (IONESCU, 2005)

O MDI representa o maior volume da produção de isocianatos. A maior parte do MDI é utilizada em espumas rígidas (60%), porém, espumas microcelulares e semimaleáveis também utilizam diversas formas de MDI. Este isocianato pode ser utilizado também em produtos adesivos, selantes, revestimentos e elastômeros. O MDI está disponível em várias formas com base em dois tipos de produto: monomérico purificado MDI e MDI polimérico. A produção ocorre a partir de anilina e formaldeído, que reagem em conjunto, utilizando ácido clorídrico como catalisador, sob o esquema de reação geral apresentada na Figura 6. (PERES, 2016)

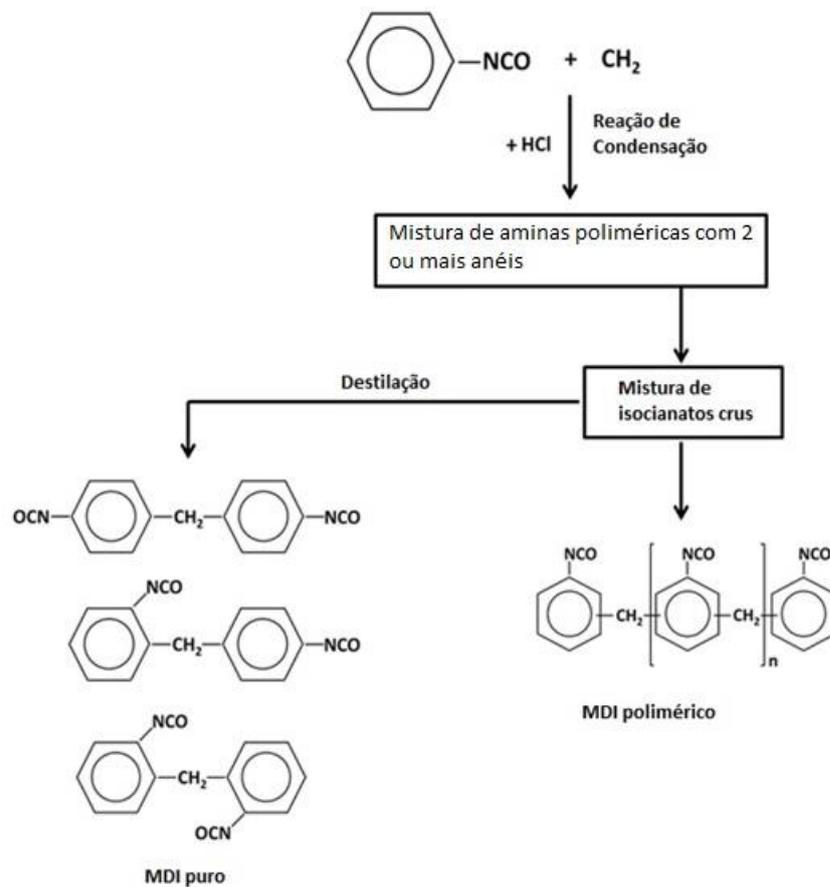


Figura 6: Esquema geral para a produção de MDI. (PERES, 2016)

O MDI puro é basicamente 4,4- diisocianato difenilmetano (4,4- MDI) e apresenta grupos isocianatos estericamente livres que são muito reativos (Figura 7). A temperatura de fusão é de 38°C, o que dificulta o trabalho com esse isocianato à temperatura ambiente. Além disso, quando armazenado como um líquido (acima de 40°C) tende a formar dímeros. Estas desvantagens têm conduzido ao desenvolvimento do MDI puro modificado.

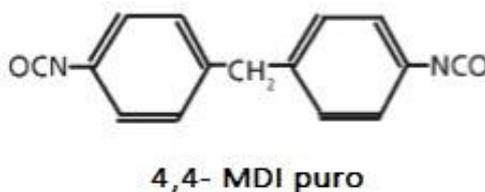


Figura 7: Estrutura do MDI puro. (IONESCU, 2005)

3.2.2 Polióis tradicionais (poliéteres e poliésteres)

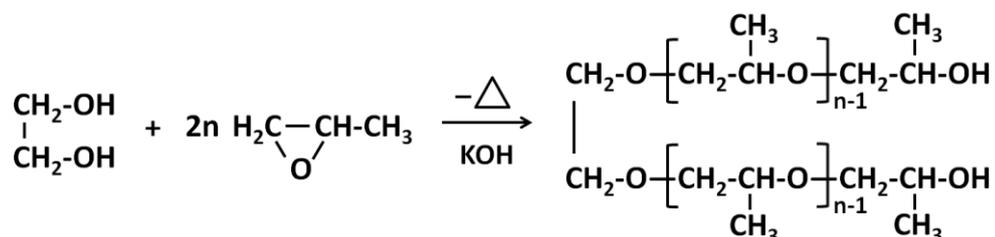
Os polióis são compostos que contêm grupos hidroxilas, podendo variar a massa molecular, natureza química e funcionalidade. Polióis com massa molecular entre 1000 e 6000 g mol⁻¹ e funcionalidade entre 1,8 e 3,0 dão origem a espumas flexíveis e elastômeros. Os polióis de cadeia curta de massa molar entre 250 e 1000 g mol⁻¹ e alta funcionalidade, entre 3,0 e 12,0, produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas de alta performance. (PEREIRA, 2010)

Os polióis em formulações de poliuretano tendem a proporcionar suavidade e flexibilidade, enquanto isocianatos e extensores de cadeia de baixo peso molecular proporcionam dureza e rigidez às estruturas de polímero resultantes. A escolha do poliól, especialmente o tamanho da molécula, flexibilidade da estrutura e funcionalidade, interfere no grau de reticulação do polímero que é formado na reação com um poliisocianato. O grau de reticulação tem um efeito dominante sobre a rigidez do polímero, de modo que para se obter uma espuma rígida deve haver um elevado grau de reticulação; para a espuma flexível é necessária uma proporção menor grau de reticulação. (PERES, 2016)

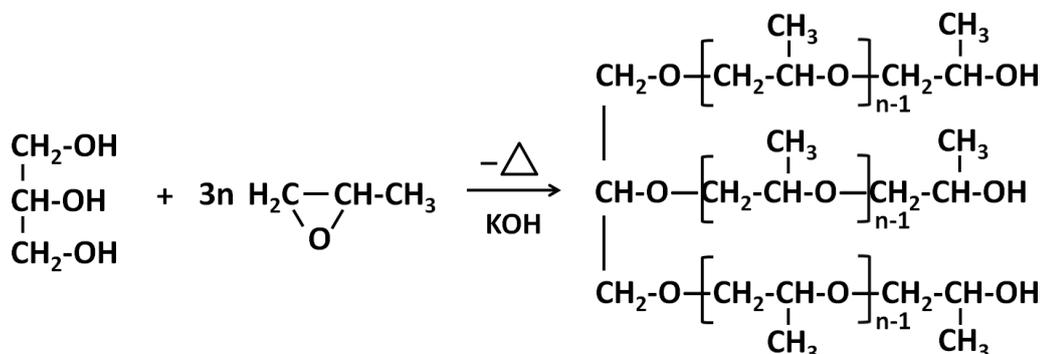
Polióis poliméricos são fluidos viscosos, brancos, com teor de sólidos de até 45% usados em formulações de espuma flexíveis, em mistura com os polióis poliéter padrão, de forma que se obtenha um teor de sólidos de 5 a 15%. (VILAR, 1999)

A maior parte dos polióis utilizados na fabricação de poliuretanas são poliéteres com grupos terminais de hidroxila. Esses poliéteres correspondem a aproximadamente 70% do total de polióis usado na indústria de poliuretanas. Poliésteres terminados com hidroxila também são utilizados para obter poliuretanas com propriedades especiais. (PERES, 2016)

O poliálcool de poliéter é geralmente obtido da reação de adição de um óxido orgânico (óxidos alcalinos, como óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno ou 1,2-butileno) e um iniciador composto contendo dois ou mais átomos de hidrogênio ativos. O composto de hidrogênio ativo na presença de um catalisador básico inicia a abertura do anel do óxido. A funcionalidade do poliálcool final é determinada pela funcionalidade do iniciador, de modo que, se o iniciador tem dois hidrogênios ativos (por exemplo etileno glicol), o produto será um diálcool (Reação 9), se a funcionalidade é três (por exemplo glicerina), o resultado será um triálcool (Reação 10), e assim por diante. A Tabela 3 lista iniciador comum para poliéteres. (PERES, 2016)



Reação 9 - Formação de um diálcool através da reação do óxido de propileno com etileno glicol.
(PERES, 2016)



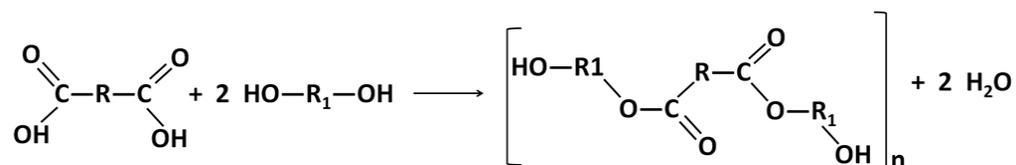
Reação 10 - Formação de um triálcool através da reação do óxido de propileno com glicerina.
(PERES, 2016)

Tabela 3 - Iniciadores mais comuns para polióis de poliéter. (PERES, 2016)

ÁLCOOIS	AMINAS	FUNCIONALIDADE
Água		2
Etileno glicol		2
Dietileno glicol		2
Glicerol	Trietanoamina	3
Trimetilpropano		3
	Tolueno diamina	4
Pentaeritritol	Etileno diamina	4
	4,4'-diamina difenil-metano	4
	Dietileno triamina	5
Sorbitol		6
Sacarose		8

O óxido orgânico mais utilizado na produção de poliéteres é o óxido de propileno, pois o anel epóxi desse óxido pode ser aberto em qualquer uma das posições de reação. Na prática o anel epóxi é aberto na posição menos impedida estericamente com catálise básica. Assim, poliéteres à base de óxido de propileno contém grupos terminais de hidroxila predominantemente secundários, que são menos reativos que os grupos de hidroxila primários, por isso apresentam uma menor reatividade, que muitas vezes pode ser inconveniente.

Outro importante poliól na indústria das poliuretanas é o poliéster. Poliésteres saturados com grupos terminais de hidroxila são usados tanto para poliuretanas rígidas quanto flexíveis. Os poliésteres são produtos de condensação de polimerização entre monômeros de polihidroxiolados e poliácidos. A Reação 11 descreve a reação de um ácido dibásico e um diol para formar um poliéster. OS polióis desta classe tendem a ser mais caros que os poliéteres, são mais viscosos e difíceis de manusear. Por outro lado, as poliuretanas alifáticas com base em poliésteres, em particular os elastômeros, combinam elevados níveis de propriedades de tração com a resistência à flexão e à abrasão e boa resistência ao óleo. Poliéster baseado em diácidos aromáticos produzem poliuretanos com resistência ao calor superior e que são menos propensos à oxidação, fato de que os tornam úteis em espumas de isolamento térmico. A Tabela 4 apresenta as propriedades típicas de poliésteres polióis. (PERES, 2016)



Reação 11 - Reação de um ácido dibásico e um diol para formar um poliéster. (PERES, 2016)

Tabela 4 - Propriedades típicas de polióis poliésteres. (PERES, 2016)

APLICAÇÕES	TIPO	Nº DE HIDROXILA (mg KOH/g)	VISCOSIDADE (mPa s at 25°C)	VALOR ÁCIDO (mg KOH/g)
Espumas flexíveis	Linear	45 – 60	10,000 – 20,000	< 2.0
Espumas rígidas	Ramificada	60 – 70	15,000 – 20,000	< 5.0
Espumas semi-rígidas de baixa densidade	Altamente ramificadas	200	20,000	< 10
Elastômeros	Linear	50 – 60	3,000 – 10,000	< 1.0

Existem aplicações de poliuretanas que exigem polióis que conferem propriedades superiores aos produtos, embora eles sejam mais caros e, por conseguinte, utilizados em quantidades menores. Polióis de policarbonato conferem melhor resistência térmica, ao ultravioleta e hidrolítica, e são usados em revestimentos, elastômeros e colas de desempenho muito elevado. Polióis acrílicos podem alcançar maior dureza, resistência ao ultravioleta e a água e estabilidade ácida, tornando-os adequados para revestimentos, especialmente para acabamentos de superfície automotivos.

3.2.3 Polióis de origem vegetal

Polímeros derivados de óleos de origem vegetal têm se tornado cada vez mais interessantes em virtude da escassez de petróleo e das crescentes preocupações ambientais, particularmente pela indústria das poliuretanas (SHARMA & KUNDU, 2008)

Polióis à base de óleos vegetais são geralmente oligômeros com uma ampla distribuição de peso molecular e um elevado grau de ramificação. São materiais de

partida multifuncionais que possuem estruturas de triglicerídeos, podendo assim ser utilizados para a fabricação de diversos tipos de polímeros para diferentes aplicações. (KARAK, 2012)

A produção global de óleos vegetais aumenta todos os anos para suprir a crescente demanda por polióis de origem vegetal, produzidos a partir de recursos renováveis. Óleos vegetais são derivados principalmente de sementes de diversas espécies de plantas. (KARAK, 2012)

Para Karak (2012, p.152), “os polióis são obtidos por polimerização direta ou por funcionalização do óleo através de reações de dupla ligação, como epoxidação, hidroformilação e metátase, ou através da ligação éster quebrar as reações”.

As poliuretanas à base de óleo vegetal são versáteis devido a umas das matérias-primas ser renovável e estar disponível em grandes quantidades, além de ser biodegradável. Os custos de processamento e das matérias-primas de origem vegetal são menores do que as poliuretanas sintéticas, porém as propriedades mecânicas e químicas são compatíveis com as propriedades de poliuretanas à base de petroquímicos convencionais. (KARAK, 2012)

3.2.3.1 Óleo de Mamona

O óleo de mamona é um poliál trifuncional de origem vegetal extraído a partir das sementes da planta *Ricinus Communis*, conhecida popularmente no Brasil como mamona, carrapateira ou rícino. Essa planta pode ser encontrada em várias regiões do país, principalmente na Bahia, que detém cerca de 67% da produção de mamona do Brasil.

Como se pode observar na Tabela 5, o óleo de mamona é composto por uma mistura de ácidos graxos, sendo que cerca de 90% se constituem de triglicerídio do ácido ricinoléico e os 10% restantes são ácidos graxos não hidroxilados. (CARDOSO, 2007)

Tabela 5 - Composição do óleo de mamona. (CARDOSO, 2007)

ácido ricinoleico (12-hidróxi-oleico)	89,5%
ácido dihidroxiesteárico	0,7%
ácido palmítico	1,0%
ácido esteárico	1,0%
ácido oleico	3,0%
ácido linoleico	4,2%
ácido linolênico	0,3%
ácido eicosanóico	0,3%

A estrutura do ácido ricinoleico apresenta 18 átomos de carbono, uma dupla ligação (C9-C10) e um grupo secundário de hidroxila (C12), enquanto que a representação da estrutura básica do triglicerídio do ácido ricinoleico é apresentada na Figura 8 (IONESCU, 2005). Segundo Pereira (2010, p.20), o óleo ricinoleico possui a peculiaridade de apresentar na estrutura química três grupos funcionais reativos: o grupo carbonila no primeiro carbono, uma dupla ligação no nono carbono e um grupo hidroxila no décimo segundo carbono. Neste trabalho somente a funcionalidade OH será explorada. Entretanto, a presença dos outros componentes não hidroxilados confere ao óleo de mamona uma funcionalidade de aproximadamente 2,7 grupos OH/mol (CARDOSO, 2007).

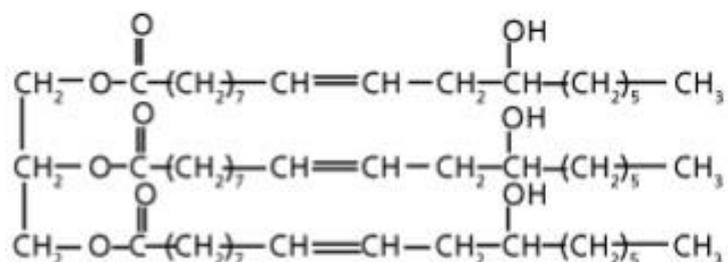


Figura 8: Estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoleico, principal constituinte do óleo de mamona. (IONESCU, 2005)

Segundo Cardoso (2007, p. 44), o índice de hidroxilas do óleo de mamona é estimado em 163 mg de KOH/g e trata-se de um produto obtido com alto grau de pureza, tornando-o indicado para emprego como matéria-prima de poliuretanas.

Diversos produtos de poliuretana à base de óleo de mamona têm sido obtidos nas últimas décadas, como elastômeros fundíveis (*castable polyurethanes*), elastômeros vulcanizáveis (*millable polyurethanes*), adesivos, revestimentos e espumas (IONESCU, 2005; OGUNNIYI, 2006; NARINE et al, 2007).

Filmes obtidos a partir de óleo de mamona tendem a ser mais flexíveis e elásticos do que outros óleos vegetais como o tungue, por exemplo, e não se torna frágil com o envelhecimento. O óleo de mamona possui propriedades intermediárias entre sementes de linho e óleo de tungue em relação ao seu tempo de secagem, a velocidade de polimerização e a resistência a álcalis. (KARAK, 2012)

Para fabricação de espumas rígidas de poliuretana, o óleo de mamona apresenta algumas desvantagens: baixa funcionalidade, baixo índice de hidroxila e grupos de hidroxila secundários que levam a uma baixa reatividade. O óleo de mamona como único polioliol, leva à formação de espumas semi-flexíveis e semi-rígidas. (IONESCU, 2005)

Através da mistura de óleo de mamona com outros polióis, como por exemplo, o glicerol, é obtido um maior número de hidroxilas, o que leva à síntese de espumas rígidas de poliuretana com boas propriedades físico-mecânicas. (IONESCU, 2005)

A polimerização direta do óleo de mamona para produção de um polioliol tende, em princípio, a produzir materiais com propriedades pobres, em virtude da baixa reatividade tanto das ligações duplas como das hidroxilas secundárias. Para aumentar a reatividade e melhorar as propriedades dos materiais derivados, pode ser necessário modificar quimicamente o óleo (KARAK, 2012; NETO, 2011).

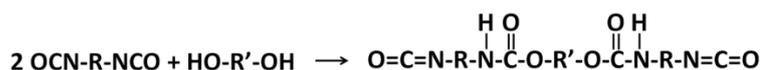
Entretanto, o propósito deste trabalho é o de produzir um pré-polímero de uretana pela reação direta de óleo de mamona com TDI. Gurunatan e colaboradores (GURUNATAN, 2015) buscaram justamente uma rota como a proposta, mas utilizaram isoforona diisocianato (IPDI) como matéria-prima, tendo concluído que o óleo de mamona é uma alternativa promissora aos polióis derivados de petróleo para a manufatura de pré-polímeros de poliuretana. Por outro lado, é importante destacar que Tran e Pham (TRAN & PHAM, 1997) observaram que na poliadição tridimensional entre o óleo de mamona e diisocianatos, a conversão de grupos hidroxila e isocianato é limitada pela densidade de ligações cruzadas formadas.

Assim sendo, pode ser vantajoso reduzir a funcionalidade do óleo de mamona para duas hidroxilas, podendo-se obter maior controle da reação de

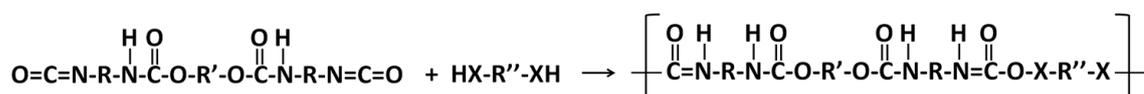
polimerização e da qualidade das propriedades finais requeridas. Isto pode ser obtido, por exemplo, tratando-se o óleo de mamona com 0,7 equivalente molar de fenil isocianato (ou outros isocianatos monofuncionais) (JADHAV, 1986; IONESCU, 2005)

3.2.4 Pré-polímeros

Muitas vezes, a fim de alcançar um melhor controle sobre a toxicidade, a reatividade, estrutura, propriedades, processamento e qualidade do produto acabado, pode-se fazer o uso dos pré-polímeros de uretana. Os pré-polímeros são produtos intermediários entre os monômeros e um polímero final, geralmente líquido à temperatura ambiente, que resultam da reação de um polioliol ou uma mistura de polióis com excesso de isocianato. Desta forma, todos os grupos terminais hidroxila do polioliol reagem com grupos isocianato, deixando funcionalidade de isocianato ao invés de hidroxila. O produto contém isocianato livre na faixa de 1 a 15% do peso total. A formação de um pré-polímero encontra-se ilustrado esquematicamente na Reação 12. Após sua produção, reage-se o pré-polímero com um extensor de cadeia (Reação 13), eventualmente, ocorre a formação de reticulação controlada, para produzir polímeros de alto peso molecular. (PERES, 2016)



Reação 12 - Formação de um pré-polímero de uretana. (PERES, 2016)



Reação 13 - Reação de um pré-polímero com um extensor de cadeia para formar um polímero de alto peso molecular. (PERES, 2016)

Particularmente, a utilização de pré-polímeros diminui a exotermia da reação global, o que os torna úteis na produção de elastômeros de uretana, revestimentos, adesivos, selantes, entre outros. Além disso, pré-polímeros são facilmente manuseados, porque normalmente são líquidos à temperatura ambiente, são mais estáveis e seguros para o armazenamento do que os isocianatos porque

proporcionam uma fonte de grupos isocianato com pressão de vapor mais baixa. (PERES, 2016)

Quase pré-polímeros são produtos de reação de um polioliol ou mistura de polióis que reagem com excesso de isocianato e o isocianato em excesso é deixado no produto. A quantidade final de isocianato livre é na faixa de 16 a 32% do peso total do produto. Quase pré-polímeros são amplamente utilizados na produção de espumas. (PERES, 2016)

3.2.5 Extensores de cadeia

Extensores de cadeia são reagentes de baixo peso molecular que atuam como elemento de ligação entre isocianatos vizinhos e são responsáveis pelas propriedades elastoméricas das poliuretanas. Às vezes, extensores de cadeia são conhecidos como agentes de cura. Geralmente eles são compostos bifuncionais terminados em hidroxila ou amina, ou no caso das espumas, terminados com uma molécula de água. Os compostos com funcionalidade mais elevada são considerados reticuladores. Agentes de ligação cruzada são utilizados para aumentar o nível de ligação covalente em poliuretanas rígidas, tais como espumas rígidas e aditivos em muitos sistemas de espumas semi-rígidas. A Tabela 6 lista alguns extensores de cadeia utilizados na química de uretana. (PERES, 2016)

Tabela 6 - Extensores de cadeia mais comuns utilizados na indústria de uretana. (PERES, 2016)

EXTENSORES DE CADEIA	FÓRMULA	FUNCIONALIDADE	PESO MOLECULAR
Etileno glicol	$C_2H_4(OH)_2$	2	62
Dietileno glicol	$O(C_2H_4OH)_2$	2	106
Propileno glicol	$C_3H_6(OH)_2$	2	76
1,4-Butano diol	$C_4H_8(OH)_2$	2	90
Água	HOH	2	18
Metileno-bis-ortocloroanilina (MOCA)	$CH_2(C_6H_4ClNH_2)_2$	2	267
Dietanoamina	$HN(CH_2CH_2OH)_2$	3	105
Trietanoamina	$N(CH_2CH_2OH)_3$	3	149
Glicerol	$CH_2OHCHOHCH_2OH$	3	92
Trimetilpropano	$CH_3CH_2C(CH_2OH)_3$	3	134

Os extensores de cadeia reagem com o diisocianato para formar um segmento de poliuretana ou de poliureia no polímero de uretana. Por conseguinte, a reação entre um polioliol e um poliisocianato produz poliuretana. A reação de uma poliamina com um poliisocianato produz uma poliureia, e uma reação que envolve um polioliol, um poliisocianato e um extensor de cadeia de poliamina produz uma poliuretana-ureia. (PERES, 2016)

Os extensores de cadeia fornecem os segmentos rígidos na estrutura da poliuretana, e são geralmente adicionados em quantidades que permitam a segregação dos segmentos rígidos. O papel dos segmentos rígidos é decisivo na determinação das propriedades finais do polímero e controla a estabilidade mecânica, térmica e hidrolítica dos produtos acabados. (PERES, 2016)

Extensores de cadeia que contêm grupos hidroxila geralmente reagem lentamente com isocianato, exigindo a utilização de catalisador. A reação do isocianato com extensores de cadeia contendo amina é mais rápida, às vezes em velocidades muito altas, de modo que derivados especiais tem sido desenvolvidos. Em geral, diol alifático tende a formar um material mais flexível do que os aromáticos. (PERES, 2016)

3.2.6 Catalisadores e outros aditivos

Vários catalisadores são utilizados para preparar poliuretanas a uma temperatura relativamente baixa e com uma taxa muito mais rápida de polimerização do que seria o caso com uma reação não catalisada. Catalisadores podem ser classificados em duas grandes categorias: compostos de amina (básica) e compostos de complexos organometálicos. A amina terciária é um dos catalisadores mais utilizados na indústria de poliuretana. Os catalisadores de amina comumente utilizados são trietilenodiamina (TEDA), 1,4 – diazabicyclo[2.2.2] octano (DABCO), trietilamina (TEA), dimetilenoamina (DMEA) e dimetilciclohexilamina (DMHCA). A reação catalisada de uretana utilizando um mecanismo de catálise de uma amina terciária envolve a complexação da amina com grupos isocianatos, seguido por uma reação do complexo com álcool para produzir poliuretana. Uma lista de catalisadores usados na preparação de poliuretana é dada na Tabela 7. (KARAK, 2012)

Tabela 7 - Alguns catalisadores utilizados na síntese de poliuretanas. (KARAK, 2012)

Name	Abbreviation	Chemical structure
1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane	DABCO	
Triethylamine	TEA	
Dimethylethanolamine	DMEA	
Dimethylcyclohexylamine	DMCHA	
Tetravalent tin compounds	-	$R_nSnX_{(4-n)}$ where R = alkyl, aryl etc. and X = halogen/ carboxylate group
Stannous octoate	Sn(Oct) ₂	
Dibutyltin dilaurate	DBTDL	
Dibutyltin oxide	DBTO	

Os compostos organometálicos à base de chumbo, estanho, bismuto e de zinco são também usados para catalisar uma reação de uretano. Carboxilatos de bismuto e zinco são mais utilizados devido a toxicidade do chumbo e estanho. Hoje em dia, carboxilatos de alquil-estanho, óxidos e óxidos de mercapteto, tais como dibutil-dilaurato de estanho (DBTDL), mercaptido de dibutil-estanho, octoato de estanho e óxido de dibutil-estanho são usados com sucesso em todos os tipos de aplicações de poliuretano, entre os quais DBTDL é o catalisador mais amplamente utilizado. O efeito catalítico de compostos organometálicos é devido à sua capacidade para formar um complexo com os isocianatos e polióis. O mecanismo de catálise implica a interação do cátion metálico com os grupos isocianato e hidroxila, seguido do rearranjo do complexo resultante para se obter o produto uretano final. (KARAK, 2012)

Além de catalisadores e extensores de cadeia, já discutidos, as formulações para produtos de poliuretano podem incluir outros aditivos, com funções básicas relacionadas ao processamento e às propriedades finais do produto. Dentre estes aditivos podem se destacar agentes de expansão auxiliares, principalmente para a fabricação de espumas, agentes reticulantes (reagentes com funcionalidade três ou

mais), surfactantes (agentes facilitadores da mistura de componentes incompatíveis entre si – exemplo: silicones), retardantes de chama, pigmentos e colorantes e cargas (CaCO_3 , barita, argilas, sílica coloidal, silicatos, fibras de reforço, etc) (VILAR, 1999).

3.3 Estrutura dos elastômeros fundíveis de poliuretana.

A seguinte discussão sobre a estrutura dos elastômeros fundíveis de poliuretana foi extraída da apostila da disciplina “Tecnologia das Poliuretanas” do curso de Engenharia de Materiais da UTFPR/Londrina (PERES, 2016):

A família das poliuretanas inclui uma vasta gama de estruturas e unidades monoméricas. Além da ligação uretana que caracteriza esta classe de materiais poliméricos, outros grupos como ureia, éster, éter e benzênico podem estar presentes na estrutura do material. Outros parâmetros como massa molecular, funcionalidade e relação molar dos reagentes na formação da poliuretana também podem variar bastante. Dessa forma, as estruturas moleculares das poliuretanas podem variar desde elastômeros lineares altamente extensíveis até polímeros rígidos com alto grau de reticulação.

Tal diversidade de estruturas torna possível uma grande quantidade de propriedades do polímero (SAUNDERS, 1978), e a compreensão das relações estrutura-propriedades é necessária ao projetar e adaptar as poliuretanas para utilizações específicas.

As poliuretanas são normalmente entendidas como polímeros com uma estrutura segmentada de copolímeros em bloco, com segmentos flexíveis não-polares e segmentos rígidos que aparecem alternadamente na cadeia polimérica (Figura 9). Segmentos flexíveis são constituídos da cadeia do polioliol de elevado peso molecular presente como uma fase contínua em grandes quantidades. Esta fase tem uma temperatura de transição vítrea bem inferior à temperatura ambiente, por isso, apresenta uma boa flexibilidade à temperatura ambiente. Segmentos rígidos que compreendem parte do polímero de poliuretana são resultados da reação do isocianato com moléculas de água, aminas e outros extensores de cadeia de baixo peso molecular (SONNENSCHNEIN, 2015; HERRINGTON, et al, 1997). O peso molecular dos segmentos flexíveis controla a frequência dos segmentos rígidos e,

portanto, a dureza, a resistência e a rigidez do produto final. Quanto mais baixo for o peso molecular, maior será a ocorrência dos segmentos rígidos.

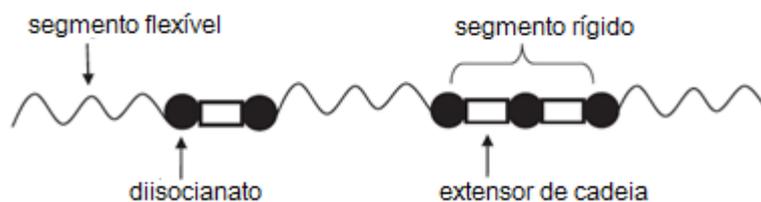


Figura 9: Representação esquemática de uma cadeia polimérica de poliuretana

Nos segmentos rígidos, os grupos uretana e ureia têm as cargas eletrostáticas em alguns dos átomos de hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Estes átomos carregados formam dipolos que atraem átomos da carga oposta, formando ligações secundárias ou de hidrogênio. Estas ligações de hidrogênio são de menor resistência do que as ligações covalentes no resto das cadeias, mas são ainda suficientes para formar um composto forte.

Os segmentos rígidos exibem forte ligação secundária, e tendem a alinhar-se e a aglomerar-se em domínios desses segmentos rígidos. As diferenças entre os domínios de segmentos rígidos e segmentos flexíveis resultam em incompatibilidade termodinâmica ou imiscibilidade, levando à separação de microfase. Assim, existe um consenso geral de que a morfologia heterogênea, separada por fases, em poliuretanas flexíveis, espumas flexíveis e muitos elastômeros de poliuretanas são constituídas por (micro) domínios rígidos dispersos dentro de uma fase contínua flexível do polímero. (HERRINGTON, et al, 1997).

É importante destacar que esta incompatibilidade e a morfologia de duas fases resultante podem ser controladas por diversos fatores, tais como a composição, a estrutura e o peso molecular dos segmentos rígidos e flexíveis, com efeitos significativos nas propriedades físicas, térmicas e químicas do material. Em elastômeros de poliuretana, por exemplo, a capacidade das cadeias de poliuretana para formar e estabilizar as zonas com uma elevada concentração de segmentos rígidos favorece grandemente a formação de materiais com propriedades mecânicas superiores, como a resistência e a elasticidade.

Na ilustração idealizada das poliuretanas, a morfologia de domínios rígidos é comumente representada por linhas grossas em cluster (Figura 10a)

(SONNENSCHNEIN, 2015; HERRINGTON, et al, 1997). O tamanho dos aglomerados é de aproximadamente 20-55 angstrom (CLEMITSON, 2008; HERRINGTON, et al, 1997). Estes segmentos são dispersos para dentro da matriz e conectados por ligação covalente na cadeia de polimérica de fase contínua (Figura 10b) (HERRINGTON, et al, 1997).

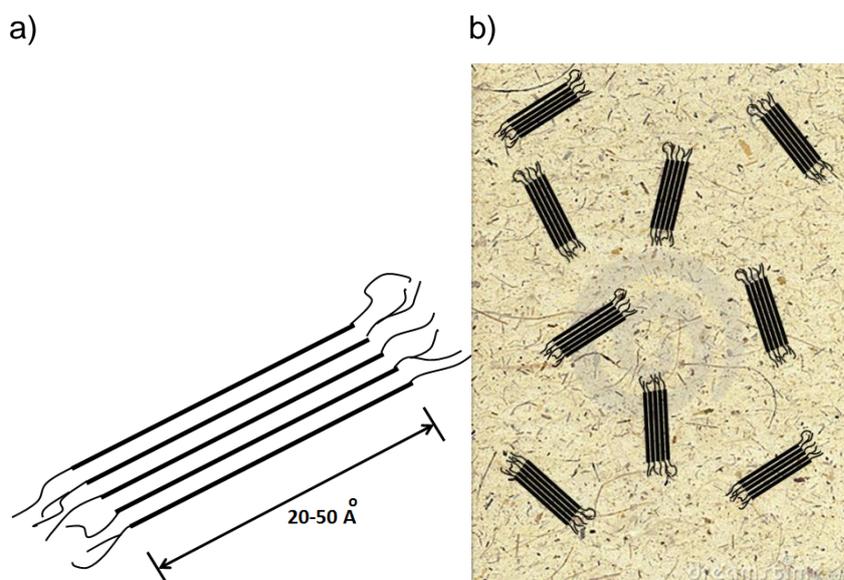


Figura 10: a) representação idealizada em cluster dos segmentos rígidos; b) representação idealizada da morfologia de poliuretano. (SONNENSCHNEIN, 2015).

Em contraste com poliuretanas flexíveis, polímeros de poliuretano rígidos têm uma elevada densidade de reticulação covalente, que resulta da utilização de materiais de partida ramificados e funcionalidade mais elevadas. Há também muitas poliuretanas, cujas propriedades surgem a partir de uma combinação de ligações covalentes e ligações secundárias, incluindo espumas semi-rígidas e muitos polímeros usados em produtos adesivos, ligantes e revestimentos.

Recentemente, Yilgör e colaboradores (2015) reviram os parâmetros críticos em poliuretanas segmentadas que controlam a morfologia e propriedades, e listou os seguintes fatores principais:

- Processo de polimerização utilizado e as condições de reação empregadas durante a síntese;
- Estrutura química, força da ligação de hidrogénio, a simetria estrutural, comprimento médio de cadeia e a distribuição de comprimento dos segmentos rígidos no polímero;

- Estrutura química, parâmetro de solubilidade e peso molecular dos segmentos flexíveis do copolímero;
- Medida das interações intermoleculares, tais como ligação de hidrogênio entre os segmentos rígidos e rígidos-flexíveis, bem como as suas considerações de empacotamento / cristalização;
- Composição de copolímero ou a fração de volume dos segmentos rígidos e flexíveis no polímero;
- Os métodos de processamento e história térmica do polímero;
- Reticulação química.

Os extensores de cadeia possuem um efeito significativo na estrutura e propriedades das poliuretanas. Por exemplo, pode ser necessário um elevado nível de poliureia para separação dos segmentos rígidos, a fim de obter elastômeros que têm um elevado módulo. Consequentemente, o projetista de poliuretana deverá ser muito cuidadoso na seleção do extensor de cadeia (e na quantidade para formulação de poliuretana) pela sua capacidade de conduzir a separação de fase, para complementar ou interferir com uma estrutura regular dos segmentos rígidos e para promover a ligação de hidrogênio entre os segmentos rígidos (SONNENSCHHEIN, 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentadas as metodologias utilizadas e o procedimento experimental que foram utilizados neste trabalho.

4.1 Materiais

4.1.1 *Materiais para a reação de polimerização (formação do pré-polímero)*

Óleo de mamona cru seco, gentilmente fornecido pela empresa A. Azevedo Ind. e Com. de Óleos LTDA. Segundo o fornecedor, o índice de hidroxila do óleo de mamona como recebido é de 155 a 165 mgKOH/g.

Tolueno diisocianato 80/20 (TDI 80/20), com pureza industrial, gentilmente fornecido pela empresa Dow Brasil S/A.

Dibutil-dilauriato de estanho (DBTDL), gentilmente fornecido pela Rhodia Solvay Group.

4.1.2 *Materiais para análise*

Água pura; anidrido acético, álcool n-butílico; álcool etílico; indicador de solução de fenolftaleína (10g/L); solução 0,5 N de hidróxido de potássio; piridina; solução de anidrido de piridina acética; solução de 0,1 N de ácido hidrocloreídrico; solução 0,1 N de n-dibutil amina; tolueno; indicador bromofenol (0,1%) e álcool isopropílico. Foram empregadas substâncias com grau analítico.

4.1.3 *Materiais para cura*

Pré-polímero de uretana à base de TDI e óleo de mamona, resultado deste projeto, e dietileno glicol como extensor de cadeia.

4.1.4 *Materiais para o molde*

Pasta de silicone e agente de cura.

4.2 Equipamentos

4.2.1 Reator

Inicialmente utilizou-se um erlenmeyer de 250 ml como reator para a síntese do pré-polímero, um sistema de agitação magnético e uma placa de aquecimento com controle de temperatura (Figura 11a). Entretanto, com a evolução da reação e o consequente aumento da viscosidade foi necessário transferir o sistema reagente para um béquer de 600 ml, para acomodar uma haste de agitação mecânica (Figura 11b).

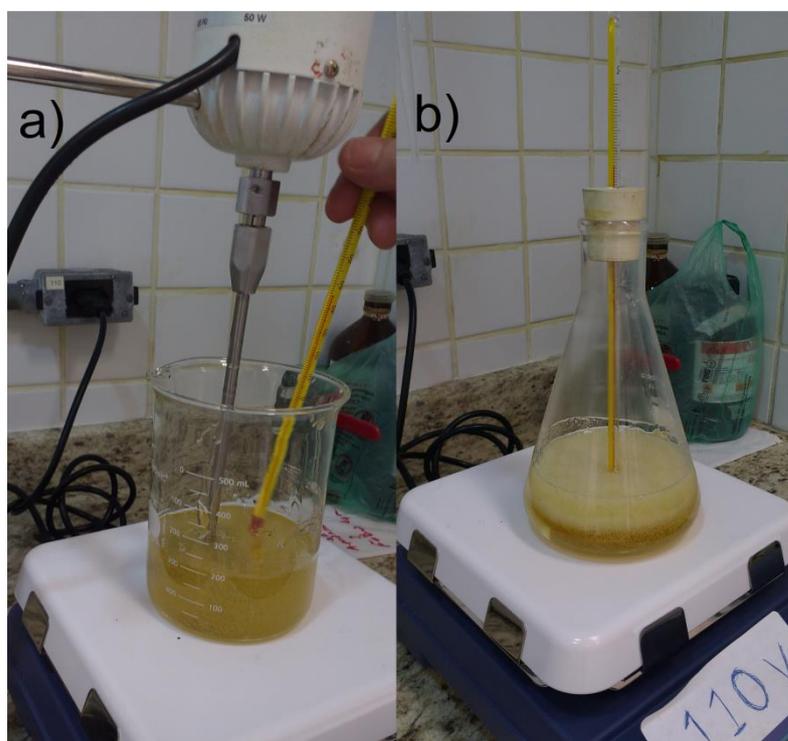


Figura 11: Reactores utilizados na síntese do pré-polímero

4.2.2 Vidrarias para análise

Pipeta de 50 ml; bureta de 50 ml; erlenmeyer de 250 ml; béquer 600 ml e condensador.

4.2.3 Equipamentos de análise

Máquina de Ensaio Universal Arotec WDW-100 EIII com capacidade de 100 kN e resolução mínima de 1 N; Durômetro Shore A Wotest GS709 e Reômetro Brookfield R/S plus (RS4+SST) com controle de tensão e deformação (Figura12); Infravermelho Perkinelmer Spectrum II. Estes equipamentos estão instalados nos laboratórios do curso de Engenharia de Materiais.



Figura 12: Rêometro Brookfield R/S plus (RS4+SST) disponível no câmpus da UTFPR Londrina.

4.2.4 Diversos

Balança analítica; agitador magnético; placa de aquecimento; termômetro e estufa para cura.

4.3 Procedimentos experimentais

4.3.1 Pesos equivalentes do polioliol e do isocianato

Para a síntese do pré-polímero, foi adotada uma relação molar NCO:OH de 2:1. De forma a estabelecer as quantidades dos materiais que satisfaçam a relação estabelecida, foi necessário conhecer o peso equivalente dos reagentes.

O peso equivalente do polioliol (óleo de mamona) é dado pela Equação 1:

$$\text{Peso equivalente do polioliol} = \frac{56,1 \times 1000}{\text{número de OH}} \quad [1]$$

onde 56,1 é a massa molar de KOH, 1000 é o número de miligramas em um grama de amostra e o número de OH é a quantidade de hidróxido de potássio equivalente ao conteúdo de hidroxilas em um grama de polioliol (ou outro composto hidroxilado). Segundo Cardoso (2010) o valor do número de OH do óleo de mamona cru é em torno de 163.

O peso equivalente do isocianato (TDI) é dado pela Equação 2 abaixo:

$$\text{Peso equivalente de isocianato} = \frac{42 \times 100}{\%NCO} \quad [2]$$

onde %NCO é a fração em peso do grupo NCO em relação à massa molar total do composto contendo este grupo funcional.

O TDI 80/20 é um produto químico definido, de forma que foi utilizado o valor teórico de 48,3% de NCO, o que resulta em um peso equivalente de 87.

4.3.2 Análises e procedimentos preliminares

4.3.2.1 Secagem do óleo de mamona

Antes do uso, o óleo de mamona foi submetido a tratamento para retirada da umidade. O óleo de mamona como recebido foi colocado dentro de um kitassato de 250 ml e mantido sob agitação e vácuo por 9 horas, a 80° (Figuras 13 e 14). Esse

procedimento fez-se necessário para evitar que a umidade presente no óleo de mamona reagisse com grupos reativos NCO do TDI produzindo gás carbônico.



Figura 13: Sistema para secagem do óleo de mamona através da utilização de uma bomba de vácuo e uma manta de aquecimento.



Figura 14: controle de temperatura do óleo de mamona submetido à secagem.

4.3.2.2 Determinação do número de OH do óleo de mamona

O índice de OH do óleo de mamona, após secagem, foi medido conforme a norma ASTM 1957 – 86.

4.3.2.3 Determinação das quantidades de reagentes para a síntese do pré-polímero.

A partir do índice de OH obtido, foi calculado o peso equivalente do poli-ol (óleo de mamona) e calculadas as quantidades de reagentes que seriam empregadas na síntese do pré-polímero, na razão molar de 2:1 (TDI:óleo de mamona).

4.3.3 Reação de polimerização

A quantidade de TDI determinada foi colocada no reator e aquecida até 80°C, sob agitação magnética. Após adicionou-se o óleo de mamona e 0,01% (massa) de catalisador (DBTDL).

Após 10 minutos de reação a temperatura começou a diminuir e ficou estabilizada em aproximadamente 60°C.

Após a transferência dos reagentes para um béquer, o sistema permaneceu sob agitação e controle da temperatura (60°C) por um total de 3 horas.

4.3.4 Métodos analíticos de acompanhamento da reação

O conteúdo de NCO do pré-polímero foi determinado pelo método de titulação convencional (ASTM D2572-97 Reaprovada em 2003). 0,1 g de pré-polímero foram dissolvidas em toluol e a solução resultante foi misturada com 25 ml de solução 0,1 molar de DBA em toluol. A mistura foi deixada em repouso por 30 minutos. Após este período adicionou-se 100 ml de álcool isopropílico. Utilizando-se azul de bromofenol como indicador, a solução foi titulada com solução de HCl 0,1 N, até a “virada” de cor do azul para amarelo. Paralelamente, uma titulação “em branco” foi realizada usando-se o mesmo procedimento, a menos da adição da amostra de pré-

polímero. O índice de NCO do pré-polímero foi calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$\%NCO = [(V_b - V_S) \times 42 \times c]/m_S,$$

Onde V_b e V_S representam o volume de HCl consumido no teste “em branco” e na titulação da amostra, respectivamente, c é a concentração molar de HCl, m_S é a massa da amostra, e 42 é a massa molar do grupo NCO.

A cada hora, uma pequena amostra do pré-polímero foi retirada para controle do teor de NCO. O índice de NCO foi calculado conforme a norma D 2572 – 967 (Reaprovada em 2003), cujo princípio básico envolve a reação das amostras de pré-polímero com excesso de n-dibutilamina, formando-se ureias substituídas, e posterior análise titulométrica do excesso de n-dibutilamina com solução 0,1N de ácido clorídrico.

4.3.5 Fabricação do Molde de Silicone

O molde para a cura do pré-polímero foi confeccionado a partir de massa de silicone. Em um béquer adicionou-se 500 gramas da pasta de silicone e 20 gramas de catalisador, homogeneizou-se essa mistura através de agitação mecânica e então verteu-se diretamente o material sobre modelos de corpos de prova do tipo I e do tipo IV (ASTM D638), previamente acomodados em uma caixa de madeira (Figura 15).



Figura 15: Arranjo de modelo de corpos de prova em caixa de madeira, para confecção de molde em silicone.

Após o silicone ser vertido na caixa de madeira, o tempo de cura do molde foi de 24 horas até que pudesse ser desmoldado (Figura 16).



Figura 16: Molde de corpos de prova de tração, em silicone, após desmoldagem da caixa de madeira.

4.4 Caracterização final do pré-polímero

Após a síntese, foi determinada a % NCO final do pré-polímero, conforme a norma D 2572 – 967 (Reaprovada em 2003).

Foram obtidas curvas de fluxo no Rêometro Brookfield R/S plus (RS4+SST) à temperatura ambiente (20°C) e também à 60°C, utilizando a geometria cone-placa.

As curvas de fluxo, a partir das quais foi determinada a viscosidade do material, foram obtidas em regime de tensão controlada e de deformação controlada.

A temperatura de 60°C foi escolhida porque os corpos de prova do material foram processados nesta temperatura. Tipicamente, elastômeros fundíveis de poliuretana são processados em torno de 100°C. Entretanto, neste caso, adotou-se uma temperatura mais baixa de forma a prevenir a ocorrência de reações secundárias, uma vez que na síntese do pré-polímero foi utilizado um catalisador (DBTDL).

O espectro infravermelho foi obtido em espectro fotômetro de infravermelho com transformada de Fourier marca PerkinELMER modelo Spectrum II.

4.5 Cura do pré-polímero

Com base no índice de NCO final do pré-polímero foi determinado o seu peso equivalente, conforme equação 02.

Com este resultado, determinou-se as quantidades de pré-polímero e de extensor de cadeia (etileno glicol), à razão molar de 1:1.

A quantidade determinada de pré-polímero foi previamente colocada em uma estufa até estabilizar a temperatura em 60°C. Em seguida foi adicionada a quantidade determinada de extensor de cadeia, o sistema foi manualmente agitado com vigor e o material foi vertido (*casting*) nas cavidades do molde de silicone (Figura 17). O molde foi, então, colocado em estufa a 100°C por 2 horas. Como a mistura do extensor de cadeia foi realizada manualmente, foi inevitável a ocorrência de bolhas de ar no produto final.



Figura 17: Moldagem por *casting* dos corpos de prova de tração.

Após o período de cura em estufa, o aspecto dos corpos de prova, ainda no molde, é apresentado na Figura 18. Os corpos de prova do material curado foram extraídos manualmente do molde após 24h da retirada da estufa. Os corpos de prova de tração produzidos são apresentados na Figura 19.

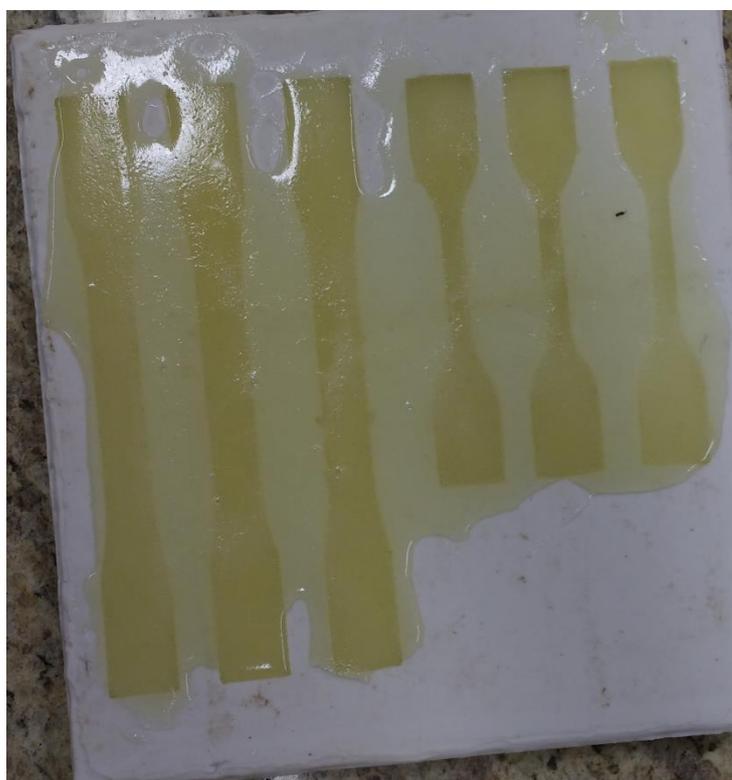


Figura 18: Molde com os corpos de prova de tração, após cura do material em estufa.



Figura 19: Corpos de prova do elastômero final, obtido a partir do pré-polímero de uretana produzido.

Os corpos de prova foram deixados em repouso, à temperatura ambiente por uma semana, antes da realização dos testes mecânicos.

4.6 Propriedades mecânicas dos materiais curados

Os materiais curados foram submetidos a testes de tração, baseados na ASTM D-412. Entretanto, os corpos de prova foram confeccionados conforme o tipo I (três corpos de prova) e do tipo IV (três corpos de prova) da ASTM D638. A velocidade da travessa móvel da máquina de ensaio adotada foi de 500 mm/min. Entretanto, um corpo de prova do tipo I foi testado 50 mm/min para fins de verificação da sensibilidade do material á taxa de deformação. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Os ensaios de tração foram realizados sem extensômetro. Para controle da deformação, adotou-se a distância entre os mordentes das garras da máquina de ensaio, como referência inicial, e o deslocamento da travessa móvel para obtenção dos alongamentos. Os mordentes foram posicionados próximos à região de seção

reduzida dos corpos de prova (Figura 20), de forma a minimizar o erro na determinação do comprimento inicial. Assim, o comprimento inicial (l_0) dos corpos de prova o tipo I foram de 90 mm, enquanto que o comprimento inicial dos corpos de prova do tipo IV foi de 40 mm.

Nos corpos de prova do tipo I, foram feitas marcas no corpo de prova correspondente à posição inicial dos mordentes, para fins de determinação da recuperação elástica do material, após a ruptura. Após a ruptura, as metades do corpo de prova foram juntadas e após um minuto, aproximadamente, a distância entre as marcas foi medida.

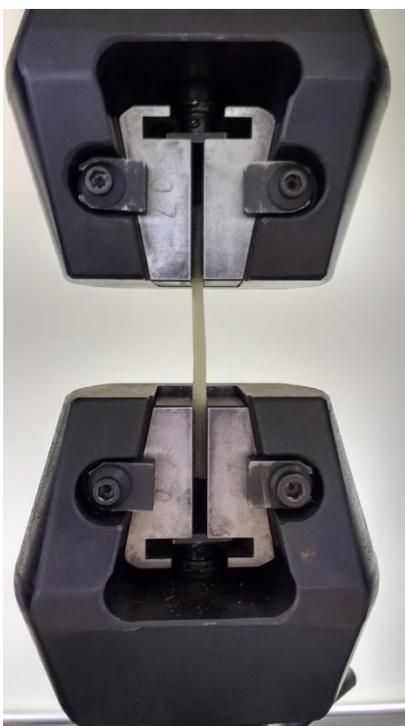


Figura 20: Posição dos mordentes das garras da máquina de ensaio nos corpos de prova de tração.

As medidas de dureza Shore A foram obtidas a partir de 5 medições, conforme ASTM 2240-03.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Índice de OH e peso molecular do óleo de mamona

Após todas as titulações serem feitas, baseando-se na norma ASTM 1957 – 86, calculou-se o índice de OH através da fórmula fornecida pela norma e então obteve-se o resultado de 166 mg KOH/g.

Com base no resultado obtido dessa análise foi calculado o peso equivalente do óleo de mamona.

$$\text{Peso equivalente do poliol} = \frac{56,1 \times 1000}{166}$$

$$\text{Peso equivalente do óleo de mamona} = 338$$

5.2 Quantidades de óleo de mamona e de TDI para a síntese do pré-polímero.

A partir do peso equivalente do óleo de mamona, foram determinadas as quantidades de reagentes para a polimerização, obedecendo a proporção de 2 equivalentes grama de TDI para 1 equivalente grama de óleo de mamona (2:1).

Para a síntese do pré-polímero utilizou-se 150 gramas de óleo de mamona. Então:

$$\frac{150 \text{ g óleo de mamona}}{338 \text{ peso equivalente óleo de mamona}} = 0,444 \text{ equivalentes g de óleo de mamona}$$

Portanto, foram requeridos 0,888 equivalentes gramas de TDI obedecendo-se a razão molar de 2:1 estabelecida.

$$0,888 \text{ equivalentes g de TDI} \times 87 \text{ (peso equivalente TDI)} = 77,25 \text{ gramas de TDI}$$

Ou seja, para a reação foram utilizados 150 gramas de óleo de mamona e 77,25 gramas de TDI (além de 23 mg de DBTDL)

5.3 Reação de síntese

A reação de síntese foi realizada conforme item 4.3.3.

5.4 Porcentagem de NCO do pré-polímero

Os resultados das determinações do índice de NCO do pré-polímero são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Porcentagem de NCO no pré-polímero em relação ao tempo de reação.

TEMPO DE REAÇÃO (HORAS)	PORCENTAGEM DE NCO (%)
0	16,3
1	8,05
2	7,63
3 (final)	7,35

O resultado final da porcentagem de NCO confere aproximadamente com o valor projetado, considerando-se a relação molar de 2:1 adotada.

5.5 Quantidade de etileno glicol para cura do pré-polímero.

Considerando-se o teor de NCO do pré-polímero obtido, seu peso equivalente é de 549 gramas.

A quantidade de pré-polímero disponível para a cura final foi de 140,515 gramas (0,256 equivalentes grama). Assim, a determinação da quantidade de etileno glicol (extensor de cadeia ou agente de cura) foi determinada da seguinte maneira:

$$0,256 \text{ equivalente grama de etileno glicol} \times 31 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 7,63 \text{ gramas}$$

Portanto, foram adicionados 7,63 gramas de etileno glicol ao pré-polímero.

5.6 Reometria

Nas Figuras 21, 22, 23 e 24 estão representados graficamente os resultados das reometrias realizadas no Reômetro Rotacional Brookfield, expressos em termos das respectivas curvas de fluxo (τ x $\dot{\gamma}$) e de viscosidade (η x $\dot{\gamma}$).

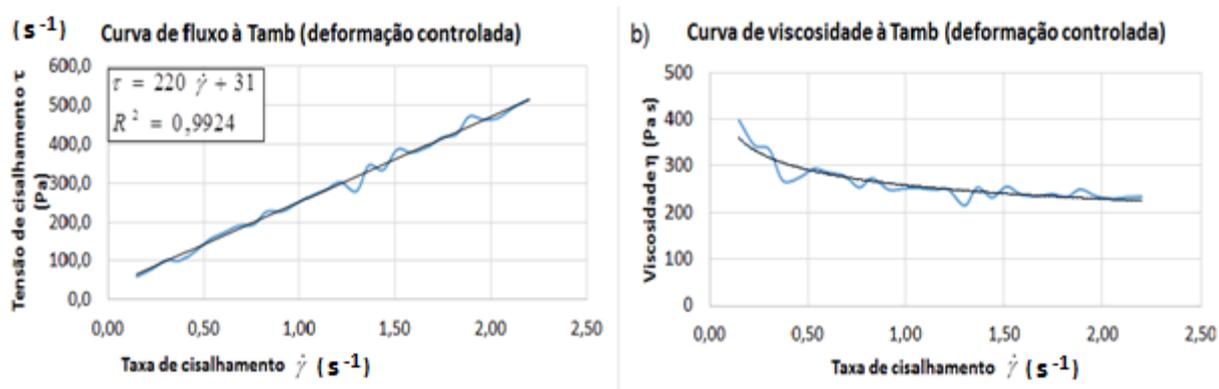


Figura 21: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à temperatura ambiente (taxa de deformação controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à temperatura ambiente (taxa de deformação controlada).

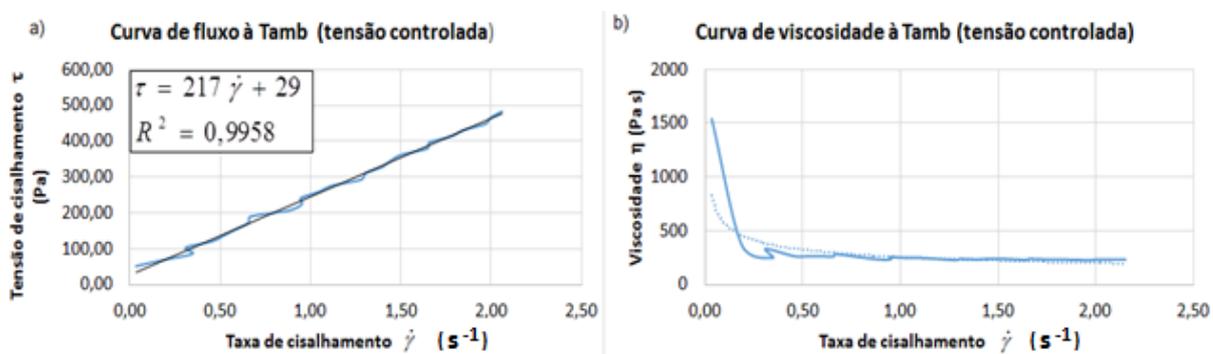


Figura 22: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à temperatura ambiente (tensão controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à temperatura ambiente (tensão controlada).

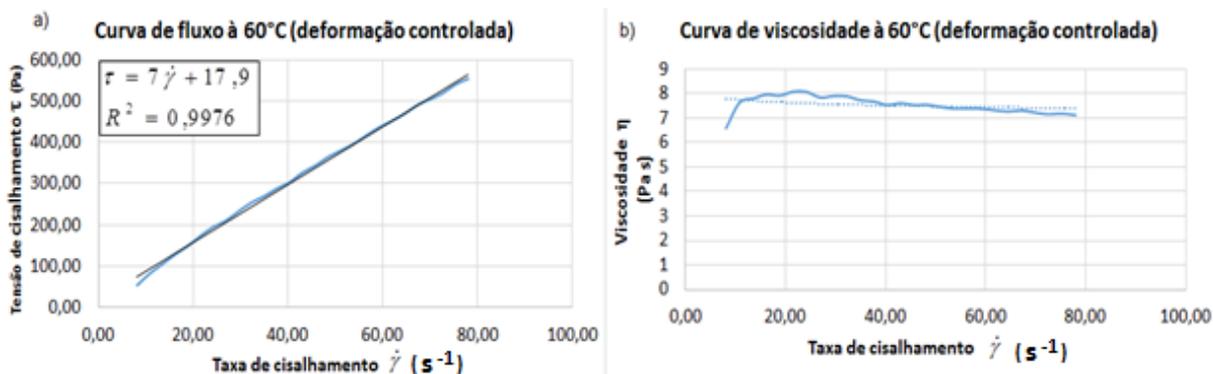


Figura 23: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à 60°C (taxa de deformação controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à 60°C (taxa de deformação controlada).

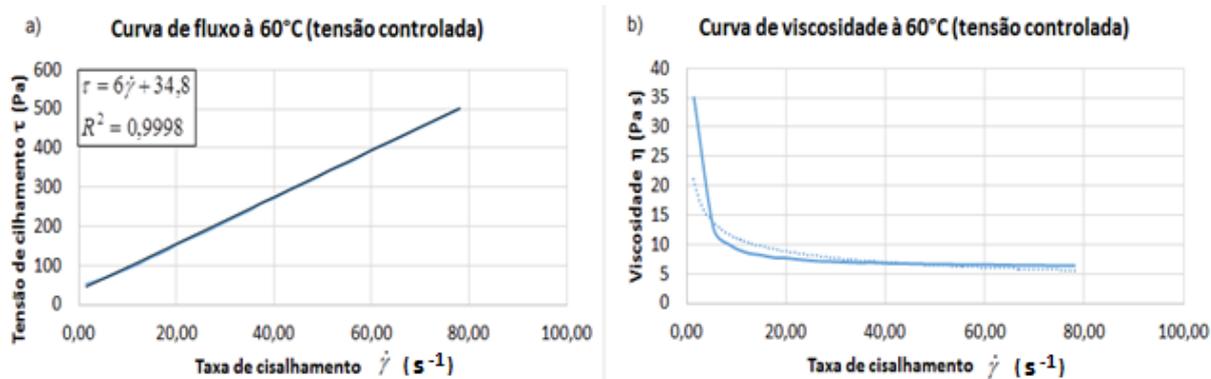


Figura 24: (a) Curva de fluxo do pré-polímero, à 60°C (tensão controlada); (b) Curva de viscosidade do pré-polímero, à 60°C (tensão controlada).

Analisando as curvas de fluxo do material, tanto à temperatura ambiente, como a 60°C, pode-se observar que quando cisalhado o material apresenta uma viscosidade inicial elevada, até que uma certa tensão de cisalhamento é atingida, o que é típico de plástico de Bingham (MITSOULIS, 2007; SCHRAMM, 2004). Este tipo de comportamento é ilustrado, em termos gerais, na Figura 25:

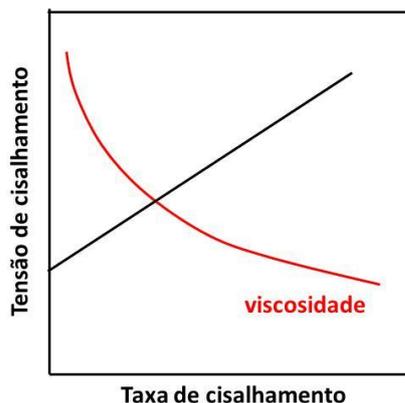


Figura 25: Comportamento da viscosidade de um plástico de Bingham em função da taxa de cisalhamento.

O modelo matemático que representa este comportamento é do tipo:

Tensão de cisalhamento = tensão limite + viscosidade x taxa de cisalhamento

Os resultados são apresentados na Tabela 9:

Tabela 9: Resultados obtidos nas curvas de fluxo e de viscosidade do pré-polímero à temperatura ambiente e a 60°C.

TIPO DE SOLICITAÇÃO	VISCOSIDADE (Pa.S)	MODELO MATEMÁTICO
Deformação controlada (T_{amb})	220	$\tau(Pa) = 220\dot{\gamma}(s^{-1}) + 31$
Tensão controlada (T_{amb})	217	$\tau(Pa) = 217\dot{\gamma}(s^{-1}) + 29$
Deformação controlada (60°C)	7,0	$\tau(Pa) = 7,0\dot{\gamma}(s^{-1}) + 17,9$
Tensão controlada (60°C)	6,0	$\tau(Pa) = 6,0\dot{\gamma}(s^{-1}) + 34,8$

A viscosidade é um importante parâmetro de processamento dos elastômeros fundíveis de poliuretano. Conforme se pode observar nos resultados de reometria, a viscosidade do material à temperatura ambiente é elevada para a moldagem por *casting*. Entretanto, a 60°C a viscosidade já é aceitável para o processo. À temperatura ambiente, a viscosidade de um pré-polímero de uso comercial já consagrado pela indústria, como o Adiprene L100^{®1}, é de 150-225 Pa.s, enquanto que a 100°C a viscosidade é de 4 a 6 Pa.s. Os resultados obtidos com o pré-polímero obtido neste trabalho são comparáveis com estes valores. Por exemplo, à temperatura ambiente, a viscosidade foi de 220 Pa.s e 217 Pa.s, a

¹ Catálogo técnico disponível em:
<http://adiprene.com/deployedfiles/ChemturaV8/AdipreneVibrathane/AdipreneVibrathane-en-US/Products/Adiprene%20L100/Adiprene%20L100.pdf> Acesso em 30/10/2016.

respectivamente deformação controlada e tensão controlada. Já a 60°C, a viscosidade foi de 7 Pa.s e 6 Pa.s, respectivamente os valores de viscosidade do pré-polímero aquecido são compatíveis com o tipo de processamento final desejado para o material (casting).

5.7 Espectroscopia de Infravermelho.

A Figura 26 apresenta o resultado da varredura na faixa do infravermelho de 4000 a 450 cm^{-1} .

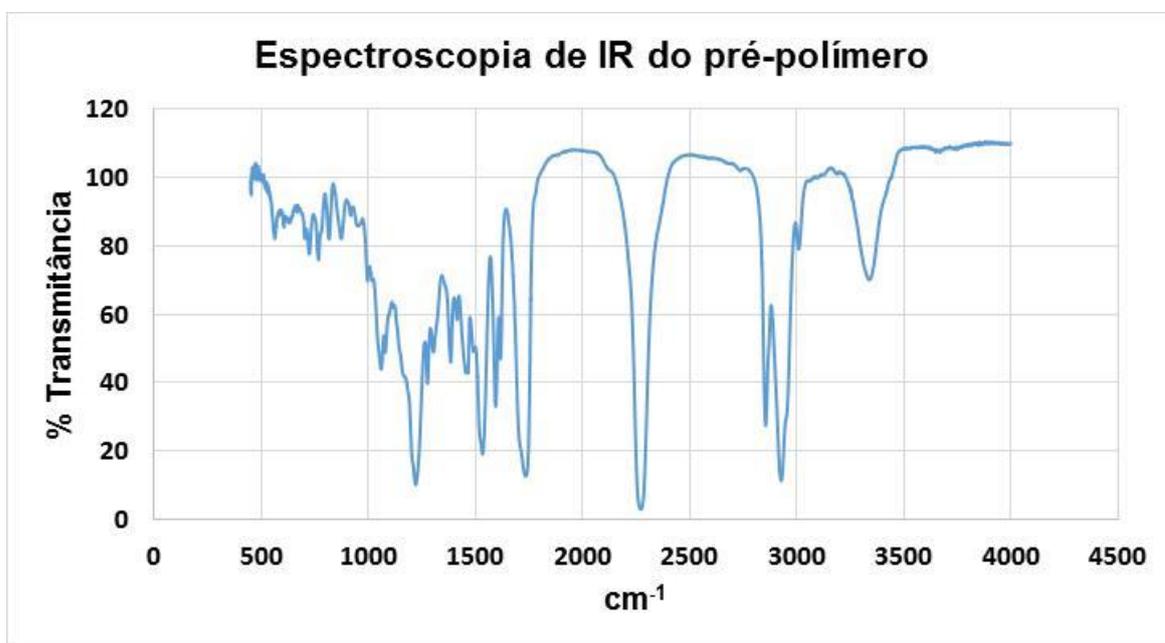


Figura 26: Espectro de infravermelho do pré-pólímero.

A título de comparação, a Figura 27 apresenta o espectro de infravermelho obtido por Gurunatan e colaboradores (2015). Segundo os autores, as bandas características mais importantes estão localizadas em 3500 – 3720 cm^{-1} (-NH), 2800 a 3000 cm^{-1} (-CH), 1665-1780 cm^{-1} (amida I: C=O).

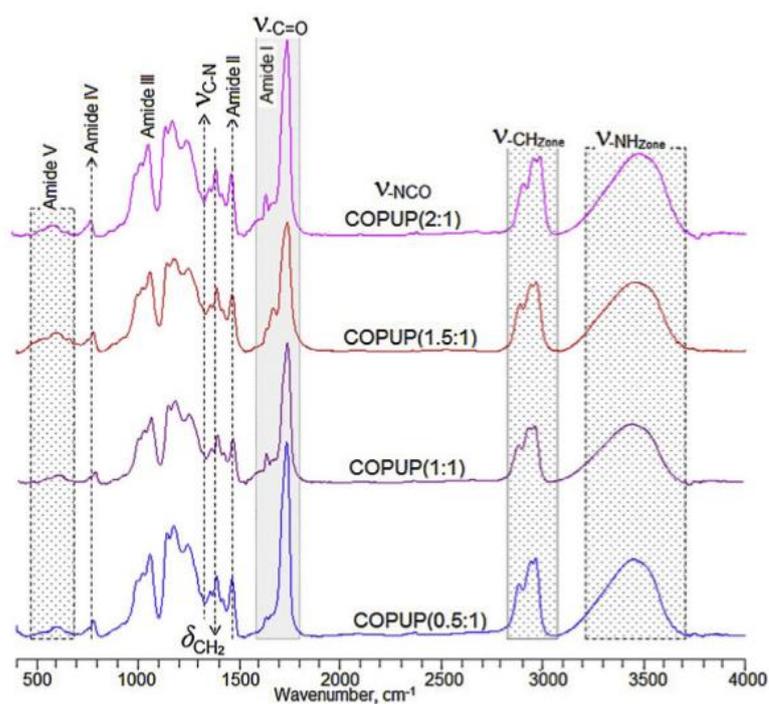


Figura 27: Espectro de IR do pré-polímero de isoforona-óleo de mamona em diferentes concentrações molares (GURUNATAN, 2015)

Cunha e colaboradores (2004) sintetizaram um pré-polímero de uretana a base de óleo de mamona e obtiveram o espectro de infravermelho demonstrado na Figura 28.

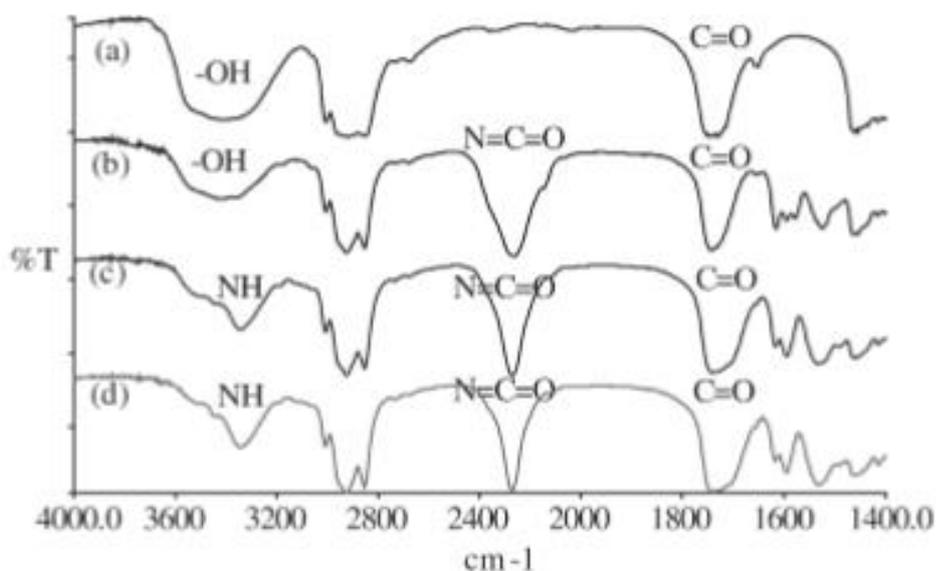


Figura 28: Espectro de infravermelho de a) óleo de mamona; b) óleo de mamona poliuretana em 0; c) 30; d) 120 minutos de reação.

Observa-se que no espectro de infravermelho obtido por Cunha e colaboradores, os principais picos são: 3418 cm^{-1} (-OH), 3344 cm^{-1} (-NH) e 2270 cm^{-1} (-N-C=O).

Portanto, o espectro de infravermelho obtido com a amostra do pré-polímero sintetizado com óleo de mamona e TDI, pode ser comparado com os espectros de Cunha e colaboradores (2004) e Gurunatan e colaboradores (2015), pois os principais picos obtidos estão dentro das faixas designadas por esses autores. O pico mais importante para este trabalho é o de NCO, que evidencia a formação de um pré-polímero com terminações NCO como era esperado.

5.8 Dureza

Foram realizadas cinco medidas de dureza shore A, em cinco diferentes amostras, apresentadas na Tabela 10 a seguir.

Tabela 10: Dureza Shore A para cinco amostras do polímero de poliuretana.

AMOSTRA	DUREZA (SHORE A)
Amostra 1	85
Amostra 2	84
Amostra 3	85
Amostra 4	83
Amostra 5	87
MÉDIA	85

A média da dureza do pré-polímero de poliuretana curado com etileno glicol foi de 85 Shore A. A título de comparação, o valor de dureza informado no catálogo técnico de Adiprene L100© é 90 Shore A, mas deve-se observar que as propriedades típicas do produto comercial informadas pelo fabricante foram obtidas após cura com MOCA (4,4-Metileno-bis [2-cloroanilina]), uma diamina que confere ao material curado propriedades especiais, tais como, elevada resistência à tração, resistência à abrasão, à compressão, óleos, solventes, oxidação, ozônio e a baixas temperaturas.

A dureza do material está relacionada aos domínios rígidos presentes na cadeia polimérica do material, pois são eles que conferem rigidez ao polímero.

5.9 Propriedades de tração

O comportamento mecânico em tração do elastômero obtido a partir do pré-polímero produzido é representado na Figura 29 (corpos de prova do tipo IV, a 500 mm/min), Figura 30 (corpos de prova do tipo I a 500 mm/min) e Figura 31 (corpo de prova do tipo I a 50 mm/min).

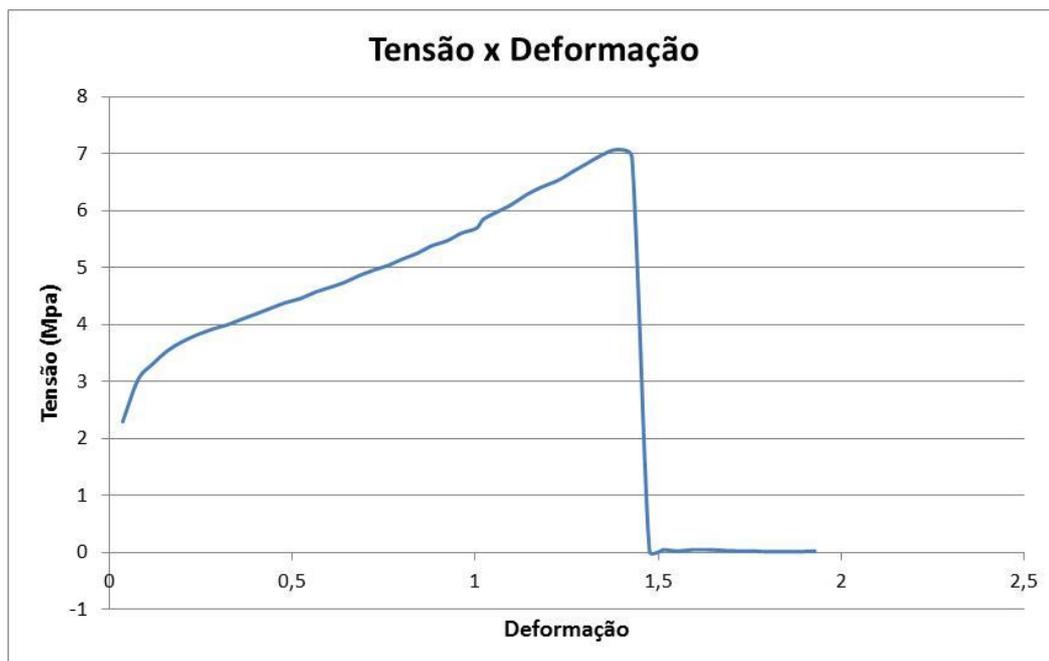


Figura 29: Gráfico tensão x deformação para corpos de prova tipo IV a 500 mm/min.

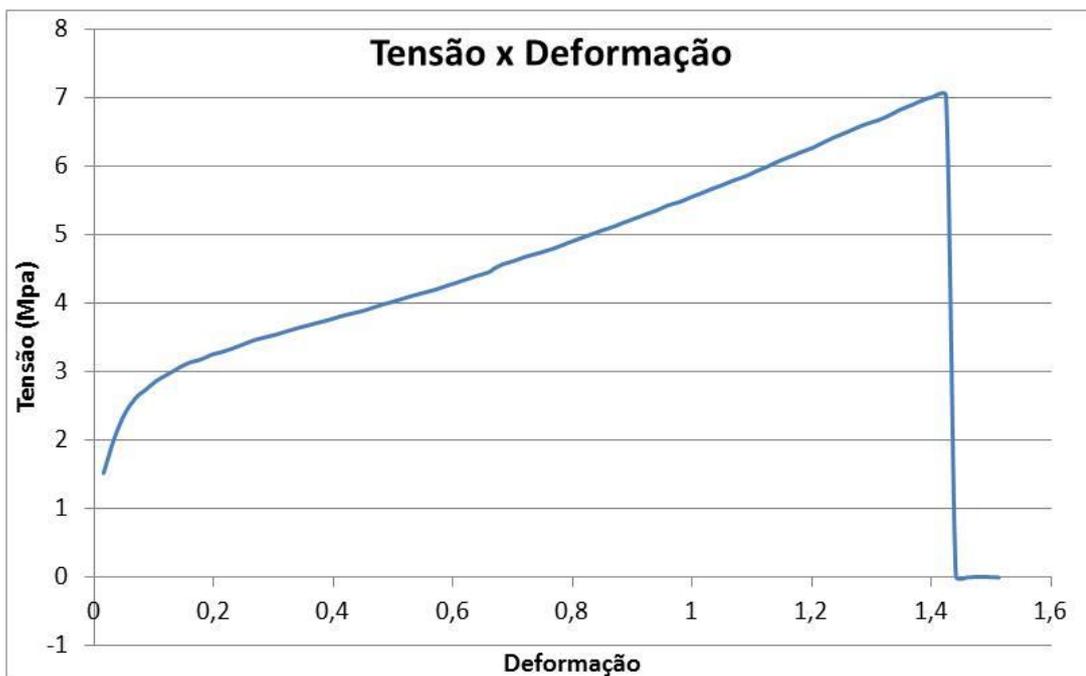


Figura 30: Curva tensão x deformação para os corpos de prova tipo I ensaiados a 500 mm/min.



Figura 31: Curva tensão x deformação para o corpo de prova do tipo I ensaiado à velocidade de 50 mm/min.

Os resultados globais dos ensaios de tração estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados globais dos ensaios de tração.

	TIPO DO CORPO DE PROVA (ASTM D-638)					
	Tipo IV	Tipo IV	Tipo IV	Tipo I	Tipo I	Tipo I
Módulo 10% (MPa)	4,06	3,10	3,17	2,88	2,82	0,69
Módulo 100% (MPa)	6,34	5,84	5,69	5,42	5,6	2,32
Resistência à tração (MPa)	7,99	8,08	7,07	6,72	7,03	4,07
Elongação máxima (%)	152	159	139	140	130	198
Set-aftwer-break (1 minuto)	-	-	-	-	3,30%	6,50%

A Tabela 12 apresenta a média, o desvio padrão e os intervalos de confiança (95%) dos resultados de ensaios de tração em corpos de prova do tipo IV.

Tabela 12: Resultados específicos do ensaio de tração para os corpos de prova do tipo IV: média, desvio padrão e intervalo de confiança (95%).

	MÉDIA (IV)	DESVIO PADRÃO	IC (95%)
Módulo 10% (MPa)	3,44	0,54	3,44 ± 1,35
Módulo 100% (MPa)	5,96	0,34	5,96 ± 1,03
Resistência à Tração (MPa)	7,71	0,56	7,71 ± 1,7
Elongação máxima (%)	150	10,15	150 ± 31

Os elastômeros de poliuretana tendem a formar estruturas de microfases ou domínios de segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos flexíveis, no caso deste trabalho, derivam da estrutura do óleo de mamona, enquanto que os segmentos rígidos que derivam do diisocianato desempenham o papel de um *crosslinker* físico e de uma carga de alto módulo.

Os grupos hidroxila no óleo de mamona são uniformemente distribuídos através da molécula do triglicerídeo. Isso tende a levar a uma estrutura reticulada mais uniforme na poliuretana final, o que tipicamente resulta em melhores propriedades mecânicas.

Considerando-se os resultados dos ensaios de tração e de dureza realizados, o material final pode ser tomado como um elastômero de módulo baixo a moderado e alto alongamento percentual na ruptura.

Os resultados obtidos são comparáveis àqueles obtidos no trabalho de Gurunatan (12,9 MPa de resistência à ruptura e alongamento na ruptura de 198,1%), utilizando-se a mesma relação molar diisocianato-óleo de mamona. Entretanto,

naquele caso, foi utilizado isoforona-diisociano, ao invés de TDI. (GURUNATAN, 2015)

Os valores de resistência obtidos também são comparáveis aos do produto final obtido a partir de pré-polímeros bem sucedidos no mercado, como o Adiprene L100© (Tabela 13), com a ressalva que normalmente este produto é curado com MOCA, que proporciona propriedades mecânicas superiores, porém com um maior grau de toxicidade. Isso se deve ao maior conteúdo e intensidade das ligações de hidrogênio dos grupos ureia formados a partir das reações dos grupos NCO com aminas.

Ainda a título comparativo, a Tabela 14 apresenta algumas propriedades mecânicas típicas de algumas borrachas convencionais vulcanizadas, carregadas com negro de fumo (BABBIT, 1978).

Tabela 13: Propriedades mecânicas do Adiprene L100©.

ADIPRENE L100©	
RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPa)	31
MÓDULO 100% (MPa)	7,6
MÓDULO 300% (MPa)	14,5
ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	450

Tabela 14: Propriedades mecânicas de algumas borrachas convencionais (BABBIT, 1978)

	Borracha natural	SBR	Borracha butílica	EPDM	Borracha nitrílica
Resistência à tração (MPa)	20 – 28	11 – 19	14 – 16	10 – 12	17 – 18
Alongamento (%)	750 – 850	370 - 920	650 – 820	180 – 330	120 – 160
Dureza	39	52 - 62	45 - 56	69 - 73	75 - 78

Como consideração final em relação aos ensaios de tração, embora extraída a partir de um único corpo de prova, quando se compara a resistência à tração a 50 mm/min com o valor a 500 mm/min, nota-se uma sensível redução na propriedade mecânica, o que é típico da maioria dos materiais poliméricos, que normalmente apresentam alta sensibilidade à taxa de deformação, à temperatura ambiente.

6. CONCLUSÃO

O óleo de mamona é uma alternativa aos polióis originários de petróleo viável para a obtenção de pré-polímeros de uretana.

Neste estudo foi sintetizado um pré-polímero de uretana terminado com grupos NCO a partir da reação direta de tolueno diisocianato com óleo de mamona *in natura*, com propriedades interessantes para aplicações industriais.

O produto tem potencial para ser empregado diretamente na fabricação de peças técnicas, como elementos de vedação, como revestimento de proteção e na fabricação de adesivos.

O pré-polímero obtido após a cura com etileno-glicol apresenta propriedades próprias de um elastômero.

7. BIBLIOGRAFIA

ASTM INTERNATIONAL D 412 – **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension.**

ASTM INTERNATIONAL D 638 – **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.**

ASTM INTERNATIONAL D 1957 – 86 (Reapproved 2001) - **Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids.**

ASTM INTERNATIONAL D 2240 – **Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness.**

ASTM INTERNATIONAL D 2572 – 97 (Reapproved 2003) – **Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers.**

BABBIT, R.O. (Editor). **The Vanderbilt Rubber Handbook.** Norwalk: Vanderbilt Company, 1978

CANGEMI, J.M.; SANTOS, A.M.; CLARO NETO, S. **Poliuretano; de travesseiros a preservativos, um polímero versátil.** Química Nova na Escola, v. 31, nº 3, 2009.

CARDOSO, O.R. **Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina.** 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

CUNHA, F.O.V.; MELO, D.H.R.; VERONESE, V.B.; FORTE, M.M.C. **Study of Castor Oil Polyurethane - Poly(Methyl Methacrylate) SemiInterpenetrating Polymer Network (SIPN) Reaction Parameters Using a 23 Factorial Experimental Design.** Materials Research, Vol.7, nº4, 539-543, 2004.

GOGOI, R.; ALAM, M.S.; NIYOGI, U.K. **Effect of soft segment chain length on tailoring the properties of isocyanate terminated polyurethane prepolymer, a base material for polyurethane bandage.** International Journal of Research in engineering and technology, vol 2; n^o 10, 2013.

GURUNATAN, T; MOHANTY, Smita; NAYAK, Sanjay K. **Isocyanate terminated castor oil-based prepolymer: Synthesis and characterization.** Progress In Organic Coatings, Bhubaneswar, p.1-48, dez. 2015.

International Standard ISO 14896 (2006): **Plastics – Polyurethane raw materials – Determination of isocyanate content.**

IONESCU, Mihail. **Chemistry and Technology of Polyols for Poliurethanes.** Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. 586 p.

JADHAV, J y. **Castor Oil Based Prepolymers and Thermoplastic Urethane Polymers.** International Journal Of Polymeric Materials And Polymeric Biomaterials, Amherst, p.1-158, 19 dez. 2006.

KARAK, N.. **Vegetable oil-based polymers: Properties, processing and applications.** New Delhi: Woodhead Publishing, 2012. 322 p.

MITSOULIS, E. **Flows of viscoplastic materials: models and computations.** Rheology Reviews, 135 – 178, 2007.

NARINE, S.S.; KONG, X.; BOUZIDI, L.; SPORNS, P. **Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: II. Foams.** Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS), 84, pp.65-72, 2007.

NIETO, E.R. **New polyurethanes from vegetable oil-based polyols.** Universitat Rovira I Virgili: PhD Thesis. Tarragona, 2011.

OGUNNIYI, D.S. **Castor oil: a vital industrial raw material.** Bioresource technology, v.97, pp. 1086-1091, 2006.

PEREIRA, Paulo Henrique Leuteviler. **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica.** 2010. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PERES, F.M. **Tecnologia das poliuretanas.** Apostila. UTFPR, 2016.

SAUNDERS, J.H.; FRISCH, K.C. **Polyurethanes: chemistry and technology – Part I: chemistry.** Reprinted edition. New York: Robert E. Krieger, 1978.

SCHRAMM, G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry.** 2nd ed. Karlsruhe: Thermo Electron, 2004.

SHARMA, V.; KUNDU, P.P. **Condensation polymers from natural oils.** Progress in Polymer Science, v.33, pp. 1199-1215, 2008.

SONNENSCHNEIN, M.F. **Polyurethanes: science, technology, and trends.** New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

TRAN, N.B.; PHAM, Q.T. **Castor oil-based polyurethanes: 2. Tridimensional polyaddition in bulk between castor oil and diisocyanates – gelation and determination of $F_w(OH)$.** Polymer, V.38, nº 13, pp. 3307-3314, 1997.

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