

Daniela Bresolin

**POLIURETANAS OBTIDAS EM DIFERENTES TÉCNICAS DE
POLIMERIZAÇÃO ORIUNDA DE ÓLEO DE MAMONA
MODIFICADO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo.

Coorientador: Prof. Dr^a Cláudia Sayer e Prof. Dr. Marcelo K. Lenzi

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bresolin, Daniela

Poliuretanas Obtidas em Diferentes Técnicas de Polimerização Oriunda de Óleo de Mamona Modificado / Daniela Bresolin ; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, coorientadores, Claudia Sayer e Marcelo K. Lenzi – Florianópolis, SC, 2014.

109 p.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Poliuretana. 3. Polimerização em massa. 4. Polimerização em miniemulsão. 5. Glicerólise. I. Araújo, Pedro Henrique Hermes de. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Daniela Bresolin

**POLIURETANAS OBTIDAS EM DIFERENTES TÉCNICAS DE
POLIMERIZAÇÃO ORIUNDA DE ÓLEO DE MAMONA
MODIFICADO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e de Alimentos.

Florianópolis. 09 de junho de 2014.

Prof. Ricardo Antonio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof.^a Pedro H. H. Araújo, Dr.
Orientador

Prof. Alcilene Rodrigues
Monteiro Fritz, Dr.^a.

Prof. Débora de Oliveira, Dr.^a.

Alexsandra Valério, Dr.^a.

Este trabalho é dedicado aos meus aos
queridos pais, irmãs e ao Danilo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus. Também agradeço a todos que fizeram parte destes dois anos. A minha mãe e meu pai As minhas irmãs Ana Regina, Analice e Ana Maria por todo amor. Ao meu companheiro e noivo Danilo, pela paciência.

Também deixo meus agradecimentos a todos os amigos conquistados nesta etapa: Cristian, Thaís, Fer, Ale, Estela, Rômulo, Popô, Vivi, Nilva, Thiago, Luiz e demais membros do LCP. E aos meus amigos de longa data Gabriela e Lidi, deixo meu agradecimento por todos os conselhos.

Agradeço também a Gilvane da UFPR ao Plínio, ao pessoal do LCME e ao Prof. Guilherme Barra por ceder as análises de FTIR. Ao Prof. Ricardo por me auxiliar com minhas dúvidas iniciais. A Alexandra por ser uma profissional brilhante e me auxiliar em todas as dificuldades que tive durante a realização deste trabalho, estando sempre disponível, inclusive nos finais de semana. Também agradeço a todos que de alguma maneira me auxiliaram durante a construção deste trabalho, e posso garantir que não foram poucas pessoas.

Por último deixo meu muito obrigada para meu orientador Pedro, e meus coorientadores Cláudia e Marcelo, pela oportunidade, pela paciência e por respeitarem meu período de adaptação depois da grande mudança que houve em minha vida. Obrigada também por me apoiarem na construção e elaboração desta dissertação e por estarem sempre dispostos a me auxiliar.

“A vantagem de ter péssima memória é divertir-se muitas vezes com as mesmas coisas boas como se fosse a primeira vez.”

Friedrich Nietzsche

RESUMO

Polímeros oriundos de fonte vegetal têm sido estudados ao longo dos últimos anos buscando-se uma alternativa aos monômeros de origem petroquímica, pois apresentam baixo custo e são provenientes de fontes renováveis. Durante este trabalho foram sintetizados polióis, resultantes da glicerólise química entre o óleo de mamona (OM) e três glicerinas distintas (glicerina comercial, glicerina bruta purificada e glicerina bruta) a fim de ser empregado na obtenção de poliuretanas (PU). O óleo de mamona foi caracterizado quanto a sua composição por cromatografia gasosa (CG) e características físico-químicas. As glicerinas foram caracterizadas em relação às características físico-químicas e térmicas. Após a síntese dos polióis, os mesmos foram submetidos à caracterização por termogravimetria, composição e características físico-químicas. As PUs foram obtidas utilizando duas técnicas de polimerização: massa e miniemulsão. Quando utilizada a polimerização em massa, as espumas obtidas foram caracterizadas pela sua taxa de expansão, densidade aparente, grau de reticulação, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Nestas espumas foram evidenciadas maiores expansões quando utilizado polióis contendo monoacilglicerol (MAG), diacilglicerol (DAG) e triacilgliceróis (TAG), em relação às espumas obtidas somente com o OM, pois quando utilizado o OM não foram obtidas expansão das espumas. Também foi possível visualizar diferentes morfologias nas espumas de acordo com a razão molar NCO/OH utilizada nas reações. As nanopartículas obtidas através da técnica de miniemulsão foram caracterizadas por conversão da reação, através do consumo de grupamentos NCO, diâmetro de partícula (D_p), polidispersão do material (PDI), FTIR e grau de material reticulado. Os D_p obtidos variaram de 123 a 185 nm, o consumo de NCO apresentou maior teor de diisocianato residual quando utilizado o OM.

Palavras-chave: Poliuretana. Polimerização em massa. Polimerização em miniemulsão. Glicerólise. Óleo de Mamona.

ABSTRACT

In the past few years, polymers from vegetable sources have been studied as an alternative to petroleum-based monomers. In this work, green polyols were synthesized through chemical glycerolysis of low-quality castor oil and three different glycerins (commercial glycerin, purified crude glycerin and crude glycerin) in order to obtain greener polyurethanes (PUs). The castor oil (CO) was characterized regarding its chemical composition through gas chromatography (CG) and physical-chemical properties. Glycerins were characterized regarding their thermic and physical-chemical properties. The as-synthesized polyols underwent thermogravimetric, compositional and physical-chemical characterizations. PUs were obtained through both bulk and miniemulsion techniques. In bulk polymerization, the foam was characterized regarding its expansion rate, apparent density, degree of crosslinking, morphology through scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In these foams were evidenced higher expansions when polyols containing monoacylglycerols (MAG), diacylglycerols (DAG) and triacylglycerols (TAG) were utilized, open and closed cells were obtained in relation to the molar ratio NCO/OH used and also a high degree of crosslinking. When castor oil was utilized no expansion was observed. The nanoparticles obtained through miniemulsion technique were characterized regarding its conversion, through the consumption of NCO bonds, particle size (D_p), polydispersion index (PDI), FTIR and degree crosslinking. The D_p obtained ranged from 123 to 185 nm. When CO was utilized a higher content of residual isocyanide was observed through the consumption of NCO.

Keywords: Polyurethane. Bulk Polimerization. Miniemulsion Polymerization. Glycerolysis. Castor Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação de um triglicerídeo e seus centros ativos.....	28
Figura 2.2 – Representação do ácido ricinoléico.....	30
Figura 2.3 – Estrutura química do glicerol.....	32
Figura 2.4 – Principais utilizações do glicerol na industria.....	33
Figura 2.5 – Reação geral de transesterificação.....	33
Figura 2.6 – Glicerólise entre ácido ricinoleico e GL, em presença de catalisador básico.....	35
Figura 2.7 – Condição isomérica de um MAG genérico.....	36
Figura 2.8 – Condição isomérica de um DAG genérico.....	37
Figura 2.9 – Grupamento uretana.....	40
Figura 2.10 – Reação geral de formação de PU.....	41
Figura 2.11 – Conformação estrutural de PU.....	42
Figura 2.12 – Princípio da reação em miniemulsão.....	44
Figura 3.1 – Glicerinas utilizadas na preparação dos polióis, sendo (a) GLC, (b) GLBP e (c) GLB.....	49
Figura 3.2 – Sistema utilizado para a síntese de polióis.....	53
Figura 3.3 – Fases formadas pela reação de glicerólise, sendo (a) polioliol 1, (b) polioliol 2 e (c) polioliol 3.....	54
Figura 3.4 – Esquema utilizado para a realização reações em miniemulsão.....	59
Figura 4.1 – Espectro de FTIR das glicerinas utilizadas.....	62
Figura 4.2 – Curvas de TGA obtidas para as GLBP e GLB.....	63
Figura 4.3 – Curvas de RGA obtidas para os polióis 1, 2 e 3.....	66
Figura 4.4 – Densidade dos polióis 1, 2 e 3 em relação a mudança de temperatura.....	67
Figura 4.5 – Viscosidade dos polióis 1, 2 e 3 em relação a mudança de temperatura.....	68
Figura 4.6 – Gráfico relacionando temperatura pelo tempo de polimerização utilizando o polioliol 1.....	71
Figura 4.7 – Crescimento das PUs, em polimerização realizada com polioliol 1 (a) razão molar 0,6 - (b) razão molar 0,7 - (c) razão molar 0,8 - (d) razão molar 0,9 - (e) razão molar 1.....	72
Figura 4.8 – Espectro de FTIR obtido para as espumas utilizando o polioliol 1.....	73
Figura 4.9 – MEV das espumas de PU quando utilizado o polioliol 1 (a) razão molar 0,8 - (b) razão molar 0,9 - (c) razão molar 1.....	74
Figura 4.10 – Gráfico relacionando temperatura pelo tempo de polimerização utilizando o polioliol 2.....	76

Figura 4.11 – Crescimento das PUs, em polimerização realizada com polioli 2 (a) razão molar 0,6 - (b) razão molar 0,7 - (c) razão molar 0,8 - (d) razão molar 0,9 - (e) razão molar 1.....	77
Figura 4.12 –Espectro de FTIR obtido para as espumas utilizando o polioli 2.....	78
Figura 4.13 – MEV das espumas de PU quando utilizado o polioli 2 (a) razão molar 0,7 - (b) razão molar 0,8 - (c) razão molar 0,9 - (d) razão molar 1.....	79
Figura 4.14 – Gráfico relacionando temperatura pelo tempo de polimerização utilizando o polioli 3.....	81
Figura 4.15 – Crescimento das PUs, em polimerização realizada com polioli 3 (a) razão molar 0,6 - (b) razão molar 0,7 - (c) razão molar 0,8 - (d) razão molar 0,9 - (e) razão molar 1.....	82
Figura 4.16 – Espectro de FTIR obtido para as espumas utilizando o polioli 3.....	83
Figura 4.17 – MEV das espumas de PU quando utilizado o polioli 3 (a) razão molar 0,7 - (b) razão molar 0,8 - (c) razão molar 0,9 - (d) razão molar 1.....	84
Figura 4.18 – Gráfico relacionando temperatura pelo tempo de polimerização utilizando o polioli OM.....	86
Figura 4.19 – Crescimento das PUs, em polimerização realizada com polioli OM (a) razão molar 0,6 - (b) razão molar 0,7 - (c) razão molar 0,8 - (d) razão molar 0,9 - (e) razão molar 1.....	87
Figura 4.20 – Possíveis interações entre os polióis e isocianatos nas reações realizadas em miniemulsão.....	88
Figura 4.21 – Picos obtidos para a distribuição do tamanho de partículas nas reações realizadas em miniemulsão (a) início da reação e (b) final da reação.....	89
Figura 4.22– Espectro de FTIR para os polímeros obtidos pela técnica de miniemulsão.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diisocianatos mais utilizados na síntese de PU	38
Tabela 2 - Reagente utilizados durante este trabalho	47
Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos encontrados para os gliceróis distintas	61
Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos encontrados para o OM	64
Tabela 5 - Composição em termos de ácidos graxos presentes no OM	65
Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos encontrados para os polióis.....	65
Tabela 7 - Composição do poliol 1	68
Tabela 8 - Composição do poliol 2	69
Tabela 9 - Composição do poliol 3	70
Tabela 10 - Grau de reticulação e densidades aparentes obtidas para as espumas de PU obtidas através do poliol 1, com diferentes razões molares	75
Tabela 11 - Grau de reticulação e densidades aparentes obtidas para as espumas de PU obtidas através do poliol 2, com diferentes razões molares	80
Tabela 12 - Grau de reticulação e densidades aparentes obtidas para as espumas de PU obtidas através do poliol 3, com diferentes razões molares	85
Tabela 13 - Grau de reticulação e densidades aparentes obtidas para as espumas de PU obtidas através do poliol OM, com diferentes razões molares	87
Tabela 14 - Avaliação do diâmetro médio das partículas e do índice de polidispersão da distribuição do tamanho das gotas iniciais de monômero e das partículas finais de polímero.....	90
Tabela 15 - Grau de reticulação e razão uretano/uréia dos polímeros obtidos pela técnica de miniemulsão	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°C – Graus Celsius
AGL- Ácidos graxos livres
ANP – Agencia Nacional do Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS – American Oils Chemists' Society
CG – Cromatografia gasosa
CONAB – Companhia Nacional do Abastecimento
DAG – Diacilglicerol
Dp – Diâmetro de partícula
DSC – Calorimetria explanatória diferencial
FAO – Food and Agriculture Organization
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada e Fourier
g - grama
GL – Glicerol/Glicerina
GLB – Glicerol bruto
GLBP – Glicerol bruto purificado
GLC – Glicerol comercial
GPC – Cromatografia por permeação em gel
HDI – Diisocianato de hexametileno
HDMI – 4,4'- difenilmetano diisocianato hidrogenado
IA – Índice de acidez
IH – Índice de hidroxila
IPDI – Diisocianato de isoforona
Kg – Quilograma
LCME – Laboratório Central de Microscopia
m – metro
MAG – Monoacilglicerol
MDI – 4,4'- difenilmetano diisocianato
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
mL – Mililitro
mm – Mililitro
nm – Nanômetro
OM – Óleo de mamona
pDI – Polidispersão
pH – Potencial hidrogeniônico
PU – Poliuretanas
PUU – Poli(uréia-uretano)
rpm – Rotação por minuto
TAG – Triacilglicerol
TDI – 2,4 – tolueno diisocianato

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	OBJETIVOS.....	25
1.1.1	Objetivo Geral.....	25
1.1.2	Objetivos Específicos.....	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1	ÓLEOS VEGETAIS COMO MONÔMEROS PARA POLIMERIZAÇÃO.....	27
2.1.1	Óleo de mamona.....	29
2.2	GLICERINA.....	31
2.3	REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	33
2.3.1	Glicerólise.....	34
2.3.2	Glicerólise Química.....	34
2.3.3	Monoacilgliceróis e Diacilgliceróis.....	36
2.4	ISOCIANATOS.....	37
2.5	POLIÓIS.....	39
2.6	POLIURETANAS.....	39
2.6.1	Breve histórico.....	39
2.6.2	Síntese de poliuretanas.....	40
2.6.3	Estrutura e formas de PU.....	41
2.7	TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO.....	42
2.7.1	Polimerização em massa.....	43
2.7.2	Polimerização em miniemulsão.....	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	REAGENTES.....	47
3.1.1	Métodos de caracterização das gliceras.....	49
3.1.1.1	<i>Teor de umidade.....</i>	49
3.1.1.2	<i>FTIR.....</i>	49
3.1.1.3	<i>Análise térmica.....</i>	50
3.1.1.4	<i>pH.....</i>	50
3.1.1.5	<i>Teor de cinzas.....</i>	50
3.1.1.6	<i>Viscosidade.....</i>	50
3.1.1.7	<i>Densidade.....</i>	51
3.1.1.8	<i>Índice de acidez.....</i>	51
3.1.1.9	<i>Índice de hidroxila.....</i>	51
3.1.1.10	<i>Funcionalidade.....</i>	52
3.1.2	Métodos de caracterização do OM.....	52
3.1.2.1	<i>Avaliação da composição.....</i>	52
3.1.2.2	<i>Massa molar.....</i>	52
3.2	SÍNTESE DE POLIÓIS.....	53
3.2.1	Métodos de caracterização de polióis.....	54
3.2.1.1	<i>Teor de umidade.....</i>	55
3.2.1.2	<i>pH.....</i>	55

3.2.1.3	Viscosidade.....	55
3.2.1.4	Densidade.....	55
3.2.1.5	Cromatografia gasosa.....	55
3.2.1.6	Demais caracterizações.....	56
3.3	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	56
3.3.1	PU em massa.....	56
3.3.1.1	Taxa de expansão.....	57
3.3.1.2	FTIR.....	57
3.3.1.3	Densidade aparente.....	57
3.3.1.4	MEV.....	57
3.3.1.5	Grau de reticulação.....	58
3.3.2	PU em miniemulsão.....	58
3.3.2.1	FTIR.....	59
3.3.2.2	Diâmetro de partícula.....	59
3.3.2.3	Grau de reticulação.....	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS GLICERINAS.....	61
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO OM.....	64
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS.....	65
4.4	POLIURETANAS OBTIDAS EM MASSA.....	70
4.4.1	PUs obtidas a partir do poliol 1.....	70
4.4.2	PUs obtidas a partir do poliol 2.....	76
4.4.3	PUs obtidas a partir do poliol 3.....	80
4.4.4	PUs obtidas a partir do poliol OM.....	85
4.5	POLIURETANAS OBTIDAS EM MINIEMULSÃO.....	88
5	CONCLUSÕES.....	93
5.1	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS.....	95
	APÊNDICE A - CROMATOGRAMAS.....	105

1. INTRODUÇÃO

As poliuretanas (PUs) começaram a ser pesquisadas com maior intensidade em 1937 por Otto Bayer, sendo que hoje é o polímero que ocupa 5% do mercado atual de plásticos. Elas são formadas por uma reação entre um grupo diisocianato (NCO), um polioliol (OH) e agente de expansão. Durante várias décadas os clorofluorcarbonos (CFCs) foram utilizados como agentes de expansão de espumas de PU, porém com a crescente preocupação em relação às questões ambientais e aos danos causados à camada de ozônio pelos CFCs iniciou-se uma busca por sistemas que não possuíssem compostos orgânicos voláteis (VILAR, 2008) e a utilização de precursores naturais para obtenção deste polímero.

Visando estes aspectos as polimerizações utilizando fontes vegetais como monômeros têm sido investigadas com maior ênfase nos últimos anos devido ao apelo econômico e ambiental que a química verde apresenta à sociedade atualmente. A escolha do óleo a ser utilizado é determinada por suas características, tais como composição, saturação do ácido graxo predominante, tamanho da cadeia carbônica, massa molar e número de álcoois que o triglicérido possui (MIAO *et al.*, 2013). Sendo assim, o óleo da semente da mamona, um vegetal tipicamente tropical, possui um grande espaço nestes estudos envolvendo a obtenção de poliuretanas (GÜNER, YAGNI & ERCIYES, 2006), pois o óleo de mamona apresenta como o seu principal constituinte o ácido ricinoleico, um ácido graxo que possui três sítios passíveis de reações, sendo um deles uma hidroxila, o que faz com que este óleo seja ideal para este tipo de reação (MIAO *et al.*, 2013; MUTLU & MEIER, 2010).

Quando estes polióis - de fontes vegetais - são utilizados em polimerizações em massa para a formação de espumas, são observadas diferentes características mecânicas nos polímeros, como maior número de segmentos macios ou segmentos rígidos, diferentes graus de reticulação e formação de células com diferentes formatos e tamanhos, sendo que estas características são atribuídas à velocidade de agitação, razão molar NCO/OH utilizada, tipo e origem do polioliol e diisocianato utilizado na reação (MONTEAVARO *et al.*, 2005; PACHECO *et al.*, 2007; PRADHAN & NAYAK, 2012; GÓMES *et al.*, 2014).

Em estudos utilizando a técnica de miniemulsão são obtidas geralmente (poli(ureia-uretano)) PUU, devido à presença de água no meio reacional, fazendo com que o diisocianato reaja com a água, formando ácido carbônico, que é um intermediário instável, de modo

que quando ocorre a liberação de CO₂, o ácido carbônico se decompõe, formando aminas e ocorrendo a síntese de PUU (THOMSON, 2005).

Pensando em reutilização de produtos da indústria, o glicerol, que é um subproduto da produção de biocombustíveis, também é alvo de estudos de polimerização para formação de PU. Em sua estrutura estão presentes três hidroxilas, porém a massa molar deste composto é baixa (92 g/mol) se comparada com outros polióis, fazendo com que seja necessária a incorporação dele em outros compostos. Geralmente, os compostos adicionados são derivados do petróleo, mas também há estudos utilizando o glicerol juntamente com outros óleos em condições de alta temperatura e auxílio de um catalisador a fim de obter maior índice de hidroxila dos polióis (TAY *et al.*, 2011; HU, WAN & LI, 2012; HU & LI, 2014). Uma destas reações é a glicerólise química (SONNTAG, 1982; FELIZARDO, *et al.*, 2011), sendo estas reações ainda pouco estudadas quando se trata de aplicação na síntese de PU.

Tanaka, Hirose & Hatekeyama (2008) estudaram a obtenção de MAG através da modificação do óleo de palma por glicerólise, obtendo-se assim hidroxilas livres para reagir com o grupamento diisocianato a fim de formar espumas de PU, sendo o MAG misturado ao polietilenoglicol, a fim de aumentar a reatividade do polioliol com o diisocianato. Gómes *et al.* (2014) realizaram a reação de glicerólise entre o ácido oleico e glicerol bruto, estudando a biodegradabilidade das espumas obtidas a partir deste mesmo polioliol, comparando-a com as espumas obtidas através de um polioliol proveniente da indústria petroquímica (Stepanpol[®]) e uma blenda dos dois polióis anteriores. Pelo estudo foi possível observar que a biodegradabilidade, quando realizada em incubação em solo, foi mais eficiente quando o ensaio foi realizado com espuma de fonte 100% renovável.

Sendo assim, neste trabalho foram realizadas reações de glicerólise química entre OM de baixa qualidade com três glicerinas distintas, a fim de se obter MAG e DAG. Os polióis formados foram submetidos à polimerização em massa, buscando-se obter espumas de PU e à técnica de miniemulsão com o objetivo de sintetizar nanopartículas de PUU.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Obter espumas de PU através de técnica de polimerização em massa e PUU através de polimerização em miniemulsão utilizando como precursores produtos de baixo valor agregado.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Formar MAG e DAG por reação de glicerólise química entre óleo de mamona e três gliceróis distintos;
- ✓ Utilização destes compostos como polióis naturais na síntese de PU;
- ✓ Estudar o processo de polimerização de PU para espuma com diferentes polióis previamente sintetizados;
- ✓ Estudar o processo de polimerização de PUU via miniemulsão para obtenção de nanopartículas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados aspectos encontrados na literatura. No texto é apresentada uma revisão sobre polimerização com óleos vegetais, focando no óleo de mamona, por ser o óleo de interesse para este trabalho. Também foram abordados aspectos sobre reação de transesterificação, glicerina e a importância e o mecanismo da glicerólise química. Por fim, uma revisão da literatura sobre poliuretanas, seus precursores e as técnicas utilizadas para a polimerização deste material.

2.1 ÓLEOS VEGETAIS COMO MONÔMEROS PARA POLIMERIZAÇÃO

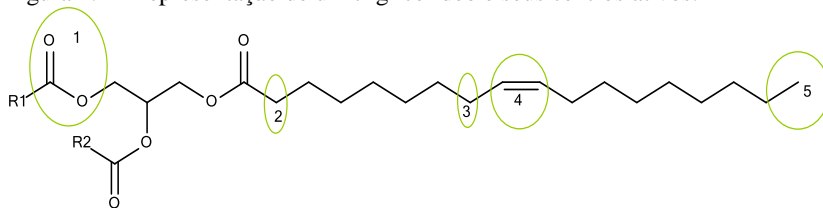
O processo de polimerização utilizando óleos vegetais é conhecido desde o século XIX, porém nas duas últimas décadas os estudos envolvendo este material tomaram proporções maiores, devido à escassez de petróleo e o seu valor elevado. Também há a consideração de que os óleos oriundos de fonte vegetal são renováveis, sendo o seu custo relativamente inferior (GÜNER, YAGNI & ERCIYES, 2006).

Há várias reações poliméricas derivadas de óleos, entre eles estão os poliésteres, resinas epóxi, resinas acrílicas, poliéster amidas e poliuretanas. Todos estes segmentos ainda estão sendo estudados, de modo a encontrar melhores características mecânicas para estes produtos, possibilitando o uso real desta matéria-prima (GÜNER, YAGNI & ERCIYES, 2006; MIAO *et al.*, 2013).

A escolha do óleo a ser utilizado é determinada por suas características, tais como composição, saturação do ácido graxo predominante, tamanho da cadeia carbônica, massa molar e número de álcoois que o triglicerídeo possui (MIAO *et al.*, 2013).

O que permite que óleos sejam utilizados como monômeros na polimerização são seus sítios reativos. A Figura 2.1 exemplifica a estrutura geral de triglicerídeos e as reações químicas as quais o mesmo pode estar sujeito. As propriedades físicas e químicas são determinadas pelo comprimento da cadeia e o número de duplas ligações do ácido graxo que está presente no óleo. Normalmente, o comprimento da cadeia está entre C-12 e C-20. O número de ligações duplas varia de acordo com o tipo de óleo (MEIER, METZGER & SCHUBERT, 2007).

Figura 2.1 - Representação de um triglicerídeo e seus centros ativos.



1 – Grupo Éster

- hidrólise
- transesterificação
- alcoólise
- saponificação
- redução
- amidação
- halogenação

2 – Posição α

- α -sulfonação
- α -halogenação
- acilação
- alquilação
- condensação de Claisen
- dimerização

4 – Dupla ligação

- epoxidação
- hidrogenação
- oxidação (di-hidroxilação vicinal)
- ozonólise
- reações de adição
- alquilação Friedel-Crafts
- sulfonação
- metátese
- isomeração
- reações pericíclicas
- carbonilação
- auto-oxidação
- acoplamento tiol-eno
- foto-peroxidação

3 – Posição alílica

- halogenação
- hidropoxidação alílica
- hidroxilação alílica
- acetilação eletroquímica

5 – Posição ω

- oxidação ω

Fonte: MUTLU, 2012, adaptado.

Zanetti-Ramos *et al.* (2006) pesquisaram a obtenção de nanopartículas de poliuretano por meio da técnica de miniemulsão, sendo que o polioli utilizado foi o azeite de oliva. As partículas obtidas

apresentaram tamanho entre 200 – 400 nm. Tanaka, Hirose & Hatakeyama (2008) modificaram o óleo de palma, através de transesterificação com utilização de solvente álcool terc-bútflico, afim de obter produtos para utilização no preparo de espumas flexíveis de PU. As espumas foram obtidas com auxílio de catalisador, com 1% de água em relação à massa de polioli e adição de PEG ao meio reacional, a fim de auxiliar nas expansões.

Gandini (2008) mostra, através de estudo amplo, a importância das pesquisas relacionadas a polímeros oriundos de fontes renováveis, inclusive óleos vegetais. Neste trabalho são apresentados os avanços relacionados às pesquisas e a necessidade das mesmas, já que recursos petrolíferos não são renováveis, e polímeros tendem a ter aumento de consumo pela sociedade.

Garrison, Kessler & Larock (2014) sintetizaram dispersões de PU à base de água, utilizando como monômeros os óleos de amendoim, milho, soja e linhaça a fim de avaliar os efeitos que as insaturações residuais sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes. Os autores concluíram que as insaturações tem grande influência nas propriedades mecânicas e térmicas dos filmes formados, sendo que esta característica é bastante negligenciada atualmente.

Miao *et al.* (2013) revisaram trabalhos e, a partir disto, afirmam que polímeros baseados em óleos vegetais são os biomateriais do futuro. Dentre os aspectos estudados no trabalho está a síntese de polióis e óleos vegetais como base para poliéster, poliéter e poliolefinas. Concluíram que apesar da grande quantidade de publicações neste aspecto, ainda há a necessidade de serem realizados mais estudos para identificar a gama de aplicações disponíveis a partir dos polímeros obtidos com estes monômeros.

2.1.1 Óleo de mamona

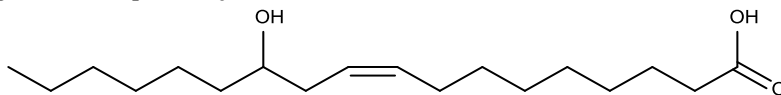
Proveniente da planta *Ricinus communis*, que tem origem nos continentes africano e asiático (MUTLU & MEIER, 2010), teve sua introdução no Brasil pela colonização portuguesa, sendo seu óleo utilizado inicialmente para a lubrificação de eixos e iluminação. Por ela ser uma planta adaptável em diferentes condições climáticas teve uma boa adaptação no Brasil e hoje pode ser encontrada em quase todo o território (Revista BiodieselBR, 2013).

Em 2012 o Brasil perdeu o posto de 3º maior produtor mundial de OM e caiu para 4º, ficando atrás de Moçambique, China e Índia, que é a maior produtora. O motivo desta queda é devido à seca que atingiu a

região nordeste, segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO)(2013), porém a safra 2013/2014 nacional deverá ter um aumento de 560% em relação ao ano anterior, tendo a previsão de 76 mil toneladas, segundo Companhia Nacional do Abastecimento (CONAB) (2012).

O óleo de Mamona apresenta em sua composição seis ácidos graxos distintos, que são: palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico e ricinoleico. Este último é o principal constituinte do óleo de mamona, chegando a representar 90% da constituição e é o material de interesse para a polimerização de poliuretanos (MUTLU & MEIER, 2010), apresentando na sua estrutura 18 carbonos, com uma insaturação *cis* no C-9 e uma hidroxila no C-12, como apresentado na Figura 2.2. Devido esta conformação é possível fazer modificações em três sítios passíveis, sendo eles a hidroxila, a insaturação e a carbonila (NUNES, MARTINELLI & PEDROSO, 2010; OGUNNIYI, 2006).

Figura 2.2 – Representação do ácido ricinoleico.



Fonte: autor

Há uma gama de estudos na literatura utilizando óleo de mamona como monômero em polimerizações. Javni *et al.* (2009) publicaram um estudo da estabilidade de PU's derivadas de fonte vegetal, mostrando que o OM possui mais estabilidade em relação a outros óleos estudados, como o de soja.

Petrovicet *et al.* (2008) utilizaram trióis, com diferentes massa moleculares (1.000 – 4.000) preparadas a partir da transesterificação de ácido ricinoleico com trimetilolpropano, a fim de obter espuma de PU flexíveis. As espumas obtidas apresentaram baixa dureza e baixa resistência à elongação, comparados aos obtidos de fontes convencionais. Porém a temperatura de transição vítrea mostrou-se semelhante para as espumas obtidas, independente da fonte de polioliol utilizada.

Cangemi, Santos & Chierice (2008), publicaram estudo sobre a biodegradabilidade de espumas de PU quando exposta a certos microrganismos, fazendo o comparativo entre espumas oriundas de OM e oriundas de petróleo, mostrando que a resposta à biodegradação é maior quando utilizada a fonte renovável.

Valério, Araújo e Sayer (2013) publicaram estudo onde utilizaram diferentes surfactantes e OM, glicerol e PEG, como polióis, na síntese de PUU via polimerização em miniemulsão. Diferentes condições de reação foram avaliadas a fim de obter polímeros com as propriedades desejadas. Esse estudo mostrou que o OM é eficiente para a formação destas partículas, e também para o encapsulamento de óleo de açaí. As dispersões estáveis apresentaram tamanho de partícula entre 100 – 500 nm.

Cardoso *et al.* (2014) publicaram estudo onde foi utilizado monômero derivado do óleo de mamona para reação de polimerização via metátese em miniemulsão. Os polímeros obtidos foram avaliados quanto ao peso molecular e DSC. Os pesos variaram de acordo com a natureza do surfactante e o catalisador utilizado, chegando a 15 kDa.

Logo, com base em diferentes estudos é possível afirmar que o OM pode ser utilizado diretamente na polimerização de PU's, apresentando algumas vantagens, como flexibilidade e resistência à água, e como desvantagens à baixa reatividade e funcionalidade devido ao OH secundário, que pode levar a formação de materiais semi-rígidos e semi-flexíveis, dependendo da aplicação desejada.

2.2 GLICERINA

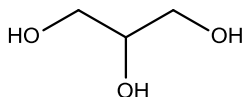
O glicerol é comumente formado em uma reação de transesterificação entre um ácido graxo e uma base forte, formando ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos, que são conhecidos como biodiesel. Teoricamente, para cada 3 mols de ésteres metílicos ou etílicos é gerado 1 mol de glicerol, o que é aproximadamente 10% da massa total do produto (BEATRIZ, ARAÚJO & LIMA, 2011; RIVALDI *et al.*, 2007).

Atualmente na indústria, esse material tem três principais segmentos. O primeiro é o uso deste resíduo para a queima, aproveitando o seu poder calorífico, porém deve haver o controle dos gases liberados, pois eles são tóxicos e cancerígenos. O segundo é também uma forma de combustão, a qual o glicerol é utilizado para formar briquetes, porém com o uso de um agente aglutinador. O terceiro e último é a purificação deste produto, que é feita por troca iônica e destilação (MENDES & SERRA, 2012).

Há uma diferenciação na utilização dos termos glicerol e glicerina. O primeiro é referente ao composto químico 1,2,3-propanotriol, podendo conter impurezas oriundas da produção de biodiesel, já o segundo é referente ao produto comercial, contendo 95%

ou mais de pureza em sua composição (THE SOAP AND DETERGENT ASSOCIATION, 1990), porém, de forma geral, a glicerina possui apenas três carbonos, duas hidroxilas primárias e uma secundária, como pode ser observado na Figura 2.3. No presente trabalho será utilizado o termo glicerina como forma genérica.

Figura 2.3 - Estrutura Química do glicerol.

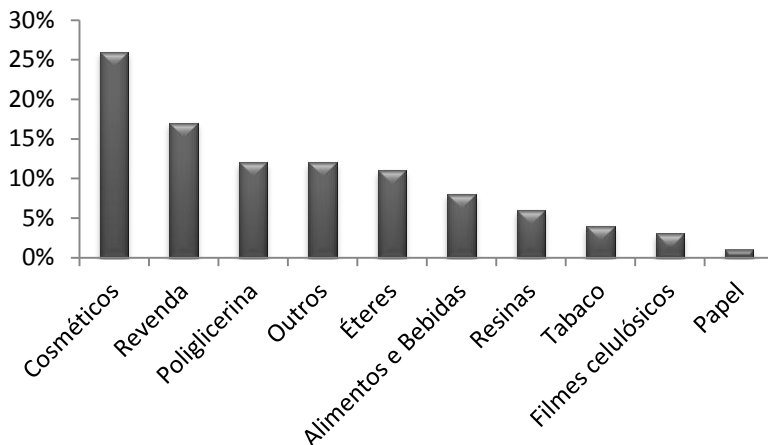


Fonte: autor

Como o Brasil é um grande produtor e consumidor de biodiesel, conseqüentemente é um grande produtor do glicerol bruto (GLB). Segundo dados de Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em dezembro de 2013 o país contava com 64 usinas autorizadas, com uma capacidade total de 21.957,79 m³/dia de produção de biodiesel. Como a produção gira em torno de 70% da capacidade total, estima-se que a produção de glicerol foi em torno de 1.537,04 m³/dia, significando uma grande quantidade de matéria no mercado, fazendo com que o valor do produto seja abaixo do esperado. Segundo dados da Revista BiodieselBR, no ano de 2011, os maiores mercados consumidores de glicerol foram as indústrias farmacêutica e cosmética, como pode ser observado na Figura 2.4.

Ao longo dos últimos anos publicações demonstram o interesse científico nesta matéria-prima em processos de polimerização, e mostram que é possível converter este subproduto em materiais de interesse (TAY *et al.* 2011; HU, WAN & LI, 2012). Porém, geralmente ela não é utilizada na forma bruta, devido às implicâncias que geram ao produto final, pois estes acabam tendo baixa massa molar, logo apresentam-se quebradiços e com baixa resistência, tornando-se de baixo interesse para utilização e baixo valor agregado.

Figura 2.4 – Principais utilizações do glicerol na indústria.

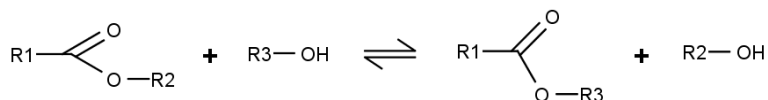


Fonte: adaptado de Revista BiodieselBR, 2011.

2.3 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Como já mencionado, o glicerol é formado a partir de uma reação de transesterificação, sendo ela o subproduto, já que o interesse maior, nesta reação, é a produção de biocombustível. A transesterificação (Figura 2.5) é formada por três reações consecutivas e reversíveis, onde são formados DAG e MAG como intermediários (FREEDNAB, BUTTERFIELD & PRYDE, 1984) e os catalisadores mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, como hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos (SUAREZ *et al.* 2007).

Figura 2.5 – Reação geral de transesterificação.



Fonte: autor

2.3.1 Glicerólise

A glicerólise é um método utilizado para induzir a formação de MAG e DAG, utilizando óleo e glicerina na presença de catalisador básico, ácido e até mesmo biocatalisadores. A proporção molar entre os componentes utilizados é crucial no que diz respeito à porcentagem de produtos formados (SONNAG, 1982).

A reação que ocorre durante a glicerólise é a transesterificação. Sendo que na glicerólise química, ela é realizada com temperaturas elevadas (maiores de 200 °C), com utilização de catalisadores básicos ou ácidos. Também há a possibilidade da utilização de biocatalisadores, como lipases, fazendo com que a temperatura da reação seja menor que a usual, e esta última é nomeada de glicerólise enzimática. Porém, como o foco do trabalho destina-se a glicerólise química, somente esta será abordada.

2.3.2 Glicerólise química

A glicerólise química é um tema bastante estudado e tem seu primeiro trabalho de revisão publicado em 1982, por Sonntag. Já em 1997, Nouredini & Medikonduru publicaram um novo trabalho sobre glicerólise química, demonstrando experimentalmente que as razões molares óleo:glicerina pura interferiam nas conversões de MAGs e DAGs. Em 2011, Felizardo *et al.*, publicaram um trabalho sobre a glicerólise em ácidos graxos livres (AGL), para posterior utilização na produção de biodiesel. Foi verificado como as condições de reação interfeririam neste pré-tratamento proposto.

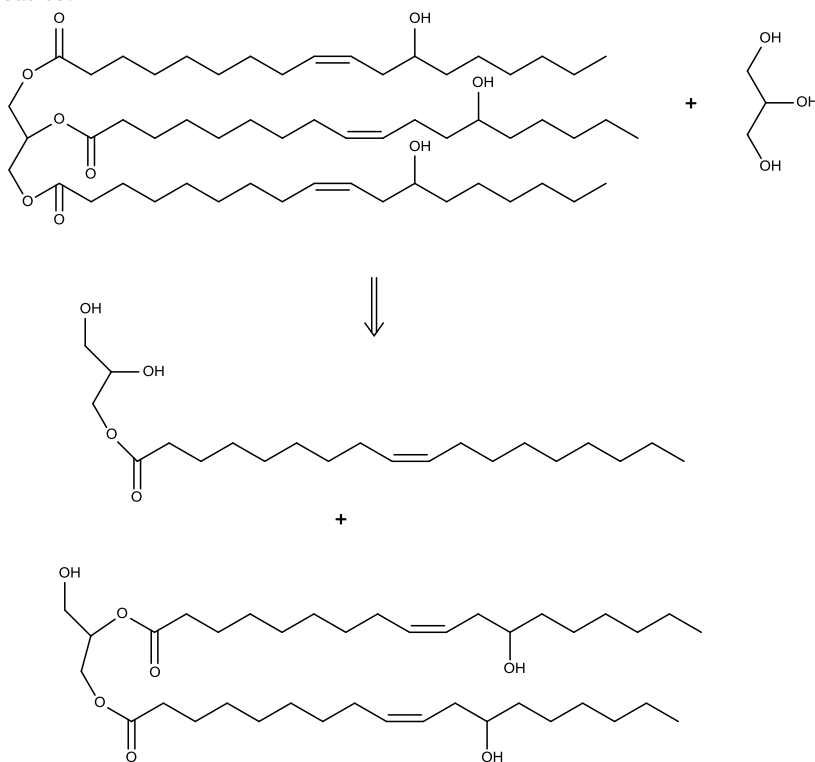
Para que a reação ocorra de maneira eficiente, um dos fatores importantes é o grau de contato entre o óleo e a glicerina, sendo que estes têm densidades muito diferentes, então se houver o aumento de temperatura e agitação há o aumento da transferência de massa dos triglicerídeos para a fase contendo a glicerina, aumentando a solubilidade de ambas as fases, fazendo com que a reação ocorra (ING, 2006). A este fator deve-se o fato de que esta reação ocorre em temperaturas superiores a 200°C e inferiores a 260°C (SONNTAG, 1982).

Os catalisadores alcalinos são os mais utilizados nesta reação, sendo que na indústria os mais comuns são NaOH e KOH, pois tem baixo custo. A porcentagem deve ser entre 0,05 e 0,2% com base na massa utilizada na reação. Este recurso faz com que o tempo de reação

não ultrapasse 4 horas, evitando assim coloração amarelada e mau cheiro, que ocorre quando óleos são expostos a altas temperaturas por muito tempo (FELIZARDO *et al.*, 2011).

A razão molar influencia formação dos produtos desta reação, sendo que é sempre indicado o uso de excesso molar de glicerina, em relação ao óleo. Este excesso fará com que a formação de MAG ou DAG seja favorecida. Segundo Fregolente *et al.* (2007) a razão molar 5:1 (glicerina:óleo) favorecerá a formação de MAG. Na Figura 2.6 é possível visualizar a reação de glicerólise entre o ácido ricinoleico e GL.

Figura 2.6 – Glicerólise entre ácido ricinoleico e GL, em presença de catalisador básico.



Fonte: autor

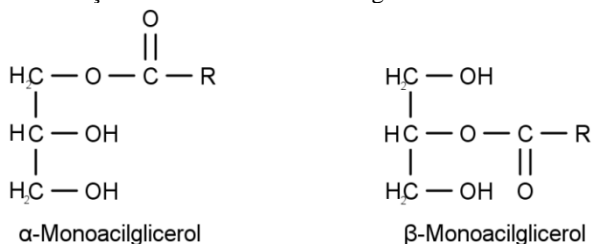
Ao final da glicerólise, deve haver a remoção do catalisador, pois como se trata de uma reação reversível pode voltar a ter formação

de TAG, e assim a redução da porcentagem de MAG. Como a glicerólise química, ao final apresenta duas fases, sendo a inferior a que não reagiu, e a superior o produto, o catalisador é removido juntamente com fase em que não houve a reação, por separação de fases, que ocorre naturalmente. Eventualmente pode haver a presença de catalisador na parte superior da reação, e este deverá ser removido com auxílio de solventes quando o pH não for favorável para o uso proposto (SONNAG, 1982; FELIZARDO *et al.*, 2011)

2.3.3 Monoacilgliceróis e Diacilgliceróis

O MAG possui em sua estrutura química duas hidroxilas e um ácido carboxílico, sendo que há condição isomérica neste composto, havendo o β -monoacilglicerol e o α -monoacilglicerol. O primeiro possui hidroxilas menos impedidas estericamente que o segundo (Figura 2.7), tendo assim, uma maior facilidade de interação com outros compostos. Devido essa conformação, o MAG apresenta um perfil anfipático, sendo que as hidroxilas livres são responsáveis pelo comportamento hidrofílico e o grupamento acil pela característica hidrofóbica (YANG *et al.*, 2005).

Figura 2.7 – Condição isomérica de um MAG genérico.



Fonte: autor

Para a separação do MAG formado, após a glicerólise é realizada uma destilação molecular como maneira de separar os dois componentes. Como o MAG possui um ponto de fusão superior aos demais (DAG e TAG), geralmente 10 a 20°C, mesmo sendo ele oriundo do mesmo ácido graxo, há dificuldade de separação por outros meios (THE AOCS LIPID LIBRARY, 2014).

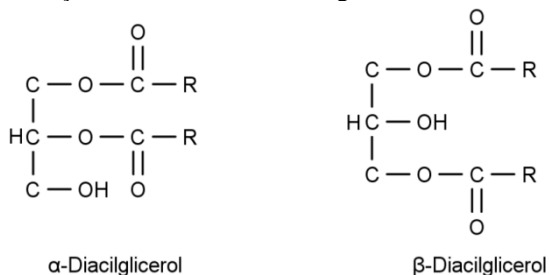
Como o MAG é utilizado em grande quantidade pelas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos, as pesquisas sobre a sua obtenção tem sido alavancadas nos últimos anos. Ele

representa cerca de 70% de todos os emulsificantes sintéticos utilizados (SANTOS & REZENDE, 2012).

Este composto se torna interessante na polimerização de PU, pois a hidroxila estará menos impedida, gerando assim, facilidade de ação do grupamento isocianato.

Já o DAG possui em sua estrutura química uma hidroxila e duas funções acil, tendo elas duas formas isoméricas, assim como o MAG (Figura 2.8). Na primeira, a função hidroxila se encontra na extremidade do composto, onde se encontra estericamente menos impedida, e as funções acil se encontram no C-1 e C-2. O segundo possui uma hidroxila intermediária, que é mais impedida estericamente.

Figura 2.8 – Condição isomérica de um DAG genérico.



Fonte: autor

Ele é utilizado na indústria de alimentos, juntamente com o MAG, quando não há a necessidade de emulsificantes destilados, fazendo com que seja economicamente vantajoso. Recentemente vem sendo introduzido em dieta de humanos a fim de substituir o TAG, auxiliando na redução do número de obesos (MURASE, AOKI & TOKIMITSU, 2005) e no controle de diabetes tipo II (MORI *et al.*, 2005).

Para ser utilizado na polimerização de PU, o DAG também é interessante, pois apesar de apresentar somente uma hidroxila livre para reagir, sua estrutura radicalar, que apesar de não ter massa molar tão elevada, faz com que haja formação de reticulações sendo ideal para espumas rígidas.

2.4 ISOCIANATOS

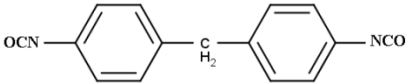
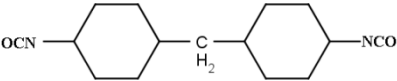
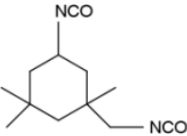
O isocianato possui fórmula geral $\text{R}(\text{N}=\text{C}=\text{O})_n$, onde R são os grupos aromáticos, alifáticos ou cíclicos e o “n” representa a

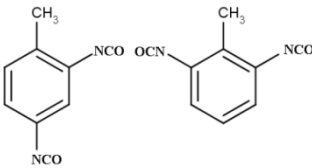
funcionalidade, que pode variar de 2 (diisocianato) até 4 (poliisocianato).

A escolha do isocianato irá interferir diretamente na forma final do polímero e sua reatividade depende da sua estrutura química. Geralmente, isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos (SZYCHER, 2013) e segmentos rígidos e flexíveis são determinados por este precursor. Cabe ressaltar que a reatividade destes compostos é determinada pelas duas ligações NCO. Quando estes se encontram no mesmo anel aromático, a ligação que é encontrada na posição orto é mais reativa que a outra (VILAR, 2008).

Atualmente, existe uma grande gama de isocianatos disponíveis no mercado, porém os mais comumente utilizados para a confecção de espumas são o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI) e o 2,4-tolueno diisocianato (TDI) (VILAR, 2008). Já para as polimerizações em miniemulsão, o diisocianato de isoforona (IPDI) é o mais utilizado, já que ele confere a característica de biodegradabilidade aos materiais e menor reatividade com a água quando comparado com os demais isocianato (TIARKS, LANDFESTER & ANTONIETTI, 2001; ZANETTI-RAMOS *et al.*, 2006; VALÉRIO, ARAÚJO & SAYER, 2013, VALERIO *et al.*, 2014). Na Tabela 1 é possível visualizar os diisocianatos mais utilizados para a síntese de PU.

Tabela 1 -Diisocianatos mais utilizados na síntese de PU.

Diisocianato	Nomenclatura	Estrutura química
HDI	Diisocianato de hexametileno	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
MDI	4,4'-difenilmetano diisocianato	
HDMI	4,4'-difenilmetano diisocianato hidrogenado	
IPDI	Diisocianato de isoforona	

2,4-TDI e 2,6-TDI	2,4- Toluenometil diisocianato e 2,6- Toluenometil diisocianato	
----------------------	--	---

2.5 POLIÓIS

Os polióis são compreendidos como compostos contendo hidroxilas capazes de interagir com os diisocianatos. Possuem cadeias cujo peso molecular varia de 400 a 5.000 g/mol (SZYCHER, 2013) e assim como os diisocianatos são responsáveis pelas diversas propriedades das PUs. Há diferentes tipos de polióis. Os polióis de poliéter são os produtos de reação entre uma molécula de partida simples como etileno glicol, PEG, glicerina, entre outros, com óxido de alquilenos. A funcionalidade deste polioliol dependerá do produto inicial escolhido para a reação e as espumas produzidas a partir destes possuem, geralmente, alta qualidade (THOMSON, 2005; VILAR, 2008; SZYCHER, 2013).

PUs derivadas de polióis de poliéster são ésteres de glicóis de polialquilenos, tais como tereftalato de polibutileno ou adipato, ou poliésteres de caprolactona, formados através de uma reação de condensação, que deve ser altamente controlada, a fim de haver formação efetiva de hidroxilas. Polióis derivados de OM pertencem a esta classificação (SZYCHER, 2013).

2.6 POLIURETANAS

2.6.1 Breve histórico

As poliuretanas foram descobertas por 1848 por Wultz, porém seu estudo começou a ser mais frequente em 1937, quando a empresa alemã Bayer desenvolveu os primeiros polímeros poli(ureia-uretano) (RANDALL & LEE, 2002). No ano 1938 surgiu a primeira patente sobre o material, em nome de Rinke e colaboradores (SZYCHER, 2013).

Em 1940 pesquisas começaram a apontar que PU era um polímero que poderia ser utilizado como suporte na construção de navios e aviões, assim como isolante térmico e acústico. Porém,

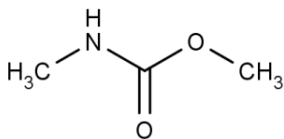
somente nas décadas de 50 e 60 é que a produção em escala industrial se tornou mais popular, fazendo com que nos anos 70 este polímero já estivesse presente no cotidiano da população mundial, sendo utilizado desde segmentos da construção civil, até o alimentício (VILAR, 2008).

Já no século atual pode-se observar uma aplicação maior para este polímero, sendo que hoje ele ocupa a 6ª posição no mercado, segundo Szycher (2013). Mesmo assim pesquisas entorno desse material continuam crescendo, pois é visto que ainda há um leque de utilização para PUs que não era tão visado no passado. Essas novas pesquisas se baseiam em fontes vegetais para a polimerização, trabalhando assim nas normas da química verde, atraindo o olhar do setor industrial devido ao alto valor agregado nesse tipo de produto.

2.6.2 Síntese de poliuretanas

O termo PU é utilizado na classe de compostos que possuem como unidade monomérica repetidas ligações uretano em sua estrutura (Figura 2.9), sendo estas distribuídas de forma não regular, diferenciando-se assim de outros polímeros (HOOD *et al.*, 2010). Estes segmentos são formados pela reação de poliadição entre um diisocianato (NCO) e um polioliol (OH), sendo que em alguns casos é necessária a utilização de extensor de cadeia (RANDELL & LEE, 2002).

Figura 2.9 – Grupamento uretana.



Fonte: autor

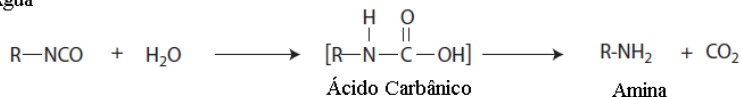
Durante a reação de formação de espuma de PU (Figura 2.10), que é exotérmica, há a dispersão de gás dióxido de carbono, fazendo com que haja a formação de bulbos ou células, que estão ligadas em uma estrutura tridimensional. Este gás também é responsável pelo crescimento da massa polimérica, agindo como agente de expansão. Geralmente utiliza-se excesso de isocianato, garantindo assim, maior formação de ligações uretânicas e maior grau de reticulação (SOARES, 2012).

Figura 2.10 – Reação geral de formação de PU.

A. Alcóois



B. Água



A amina reage imediatamente com o isocianato adicional



Fonte: adaptado, SZYCHER, 2013.

Devido à natureza autocatalítica da hidrólise do éster a degradação hidrolítica prevalece. Quando a uréia é hidrolisada, esta pode formar um ácido carbâmico e uma amina. O ácido carbâmico normalmente é instável e tipicamente sofre outra reação, formando a ligação uretano, e estas, embora um pouco menos suscetíveis, podem ser submetidas a hidrólise e podem voltar a gerar um ácido carbâmico e o álcool precursor (SZYCHER, 2013).

A síntese de PU pode ocorrer em uma etapa, ou em duas. O método de uma etapa envolve a mistura de todos os reagentes no sistema ao mesmo tempo, deixando o isocianato livre para reagir com o extensor de cadeia e aditivos, quando estes estiverem presentes, fazendo com que não haja controle na formação de segmentos rígidos. Já no método de duas etapas há a formação de um pré-polímero, que é formado com a reação de um diisocianato e um diol de massa molecular entre 1.000 – 4.000 g/mol (VILAR, 2008).

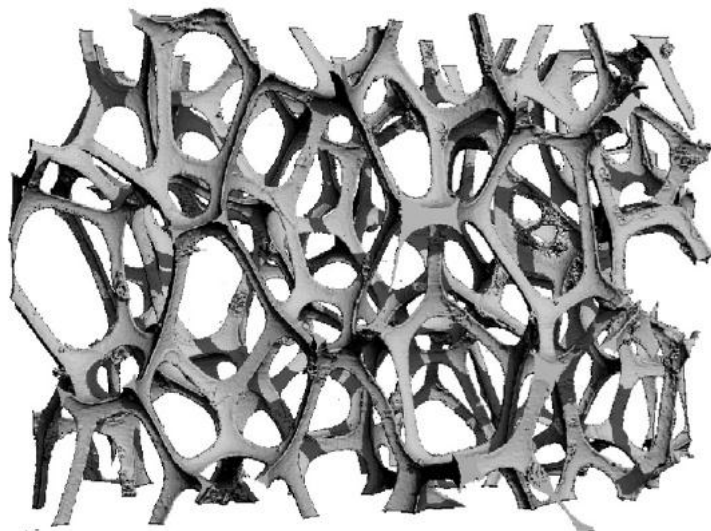
2.6.3 Estrutura e formas de PU

A PU em espuma apresenta forma rígida e/ou flexível. PUs flexíveis são comercializadas principalmente para segmento automotivo, confecção de espuma para colchões e imobiliário. Elas possuem células abertas permeáveis ao ar e reversíveis à deformação e apresentam o maior mercado atual de consumo deste polímero (SZYCHER, 2013).

Já as PUs rígidas possuem uma estrutura polimérica altamente reticulada, com células fechadas e a sua densidade pode variar de baixa (10 kg/m^3) até sólidos (1.100 kg/m^3) (VILAR, 2008). Seu principal mercado é como isolante térmico e construção de painéis laterais e tetos.

Os segmentos rígidos e flexíveis são determinados pelo diisocianato e polioliol escolhidos, respectivamente. A razão NCO/OH também influencia nestes segmentos. A estrutura da PU possui células poliédricas irregulares (Figura 2.11), com a presença de 9 a 17 faces quando a espuma é monodispersa, sendo a conformação determinante no que diz respeito às propriedades mecânicas deste material (JANG, KRAYNIK & KYRIAKIDES, 2007).

Figura 2.11 – Conformação estrutural de PU.



Fonte: JANG, KRAYNIK & KYRIAKIDES, 2007.

2.7 TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

As técnicas de polimerização por poliadição estão divididas em sistemas homogêneos (massa e solução) e sistemas heterogêneos (emulsão, suspensão, dispersão e interfacial). Os métodos descritos a seguir foram os utilizados para a realização da parte experimental deste trabalho.

2.7.1 Polimerização em massa

Também conhecida pelo termo em inglês, “*bulk*”, esta técnica consiste na utilização de um monômero e iniciador. Devido a baixa quantidade de produtos para a formação do polímero, geralmente não apresenta a formação de subprodutos. Este tipo de polimerização possui natureza altamente exotérmica, alta energia de ativação envolvida e uma tendência para efeito gel, sendo que este último ocorre quando há radicais livres. A combinação destes três fatores faz com que esta seja uma reação que necessite de controle de temperatura, para haver a dissipação do calor envolvido (ODIAN, 2004).

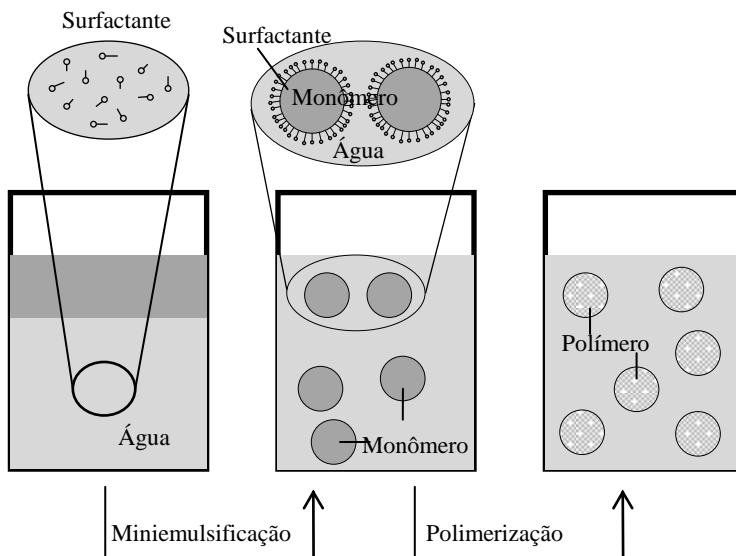
A agitação vigorosa é determinante para obtenção de um polímero final de qualidade, pois há o aumento da viscosidade do sistema, fazendo com que a conversão dependa da homogeneidade do meio reacional. Idealmente, para PUs, a agitação deve ser de 3.000 a 4500 rpm, segundo empresa Dow (2012), havendo, desta maneira, uma boa distribuição das células, e também evitando a presença de monômero residual.

Os polímeros formados têm tamanho de partícula heterogênea e a massa molar do material atinge valores elevados, principalmente quando há a presença de ligações cruzadas, formando material reticulado (VILAR, 2008; SZYCHER, 2013).

2.7.2 Polimerização em miniemulsão

Este método de polimerização começou a ser estudado em meados dos anos 70, sendo definidas como dispersões com gotas estáveis que possuem tamanho de partícula de 50 – 500 nm. Para atingir esse tamanho submicrométrico, a reação é submetida a uma força mecânica de alto cisalhamento, como um dispersor ultrassônico ou homogeneizador de alta pressão (ANTONIETTI & LANDFESTER, 2002). Pela Figura 2.12 é possível visualizar resumidamente o princípio de uma polimerização em miniemulsão

Figura 2.12 – Princípio da polimerização em miniemulsão.



Fonte: adaptado, ANTONIETTI & LANDFESTER (2012).

Este tipo de reação é composto de duas fases, sendo uma a fase dispersa, onde normalmente encontram-se os monômeros e a fase aquosa, constituída de água, também há a presença de um surfactante e um co-estabilizador (ASUA, 2002).

Na miniemulsão a formação de partículas ocorre pelo mecanismo de nucleação das gotas, onde é mantido o seu tamanho durante toda a reação. Isto ocorre principalmente pelo surfactante que auxilia no impedimento da coalescência do polímero e evita a desestabilização da reação. Porém características como tempo e potência de sonificação e teor de sólidos em relação a fase aquosa tem grande influência, tanto no tamanho das gotas, quanto na estabilidade da reação em geral (ANTONIETTI & LANDFESTER, 2002; SCHORK *et al.*, 2005).

O desempenho dos materiais formados é determinado principalmente pelo tamanho das partículas e sua distribuição, o peso molecular, morfologia, composição, e quando utilizado para fins biomédicos a biocompatibilidade se torna um fator de extrema importância (ASUA, 2014).

Considerando os aspectos abordados pelo estado da arte, pretende-se, neste trabalho, a polimerização de espumas de poliuretanas e nanopartículas de poli(ureia-uretana). Observou-se que a polimerização utilizando óleos vegetais é possível e que nunca foi realizada utilizando o produto da glicerólise do óleo de mamona como poliol.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para facilitar a compreensão, este capítulo está dividido em três partes, reagentes e os métodos de análise das glicerinas, síntese dos polióis e métodos de análises dos polióis e por fim são descritas as reações de polimerização para obtenção de PU em massa.

3.1 REAGENTES

Tabela 2- Reagentes utilizados durante este trabalho.

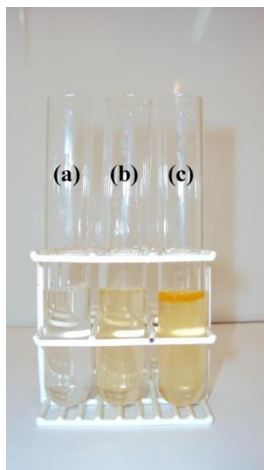
Reagente	Função	Pureza	Fornecedor
Glicerina	Preparo do poliol	99,5%	Vetec Química Fina Ltda
Glicerina Bruta	Preparo do poliol	Não definido	BSBios Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A
Glicerina Bruta “purificada” em laboratório	Preparo do poliol	Não definido	BSBios Indústria e Comércio de Biodiesel Sul Brasil S/A
Hidróxido de Potássio (KOH)	Preparo de solução alcoólica para titulação da acidez e IH	85%	Dinâmica Química Contemporâ nea Ltda
Piridina	Análise de IH e preparo de amostra para CG	99,8%	Sigma- Aldrich
Anidrido Acético	Análise de IH	100%	Merck
<i>n</i>-butanol	Análise de IH	99 a 100%	Vetec Química Fina Ltda
THF	Determinação de MM dos polióis por GPC	99,5%	Tedia Brasil

Óleo de Mamona	Preparo do poliol	Comercial	Quimidrol
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Catalisador	97%	Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Tolueno	Solvente	99,8%	Dinâmica Química Contemporânea Ltda
N-Metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamida (MSTFA)	Preparo de amostra para CG	100%	Merck Millipore
n-heptanol	Preparo de amostra para CG	98%	Sigma-Aldrich
MDI	Diisocianato	Mistura oligomérica	Dow Chemical
IPDI	Diisocianato	Mistura oligomérica	Sigma-Aldrich
Dodecil Sulfato de Sódio Ultrapuro	Surfactante	Min 99,0%	Vetec Química Fina Ltda
Ciclohexano	Solvente	99%	Vetec Química Fina Ltda

Cabe ressaltar que para este trabalho foram utilizadas três gliceras distintas (Figura 3.1). A primeira (Figura 3.1a) com pureza igual ou superior a 99,5%, denominada de GLC. A segunda nomeada para este trabalho de GLBP (Figura 3.1b) com pureza não definida, pois se trata de uma glicerina bruta que passou por um processo de aquecimento em micro-ondas pelo tempo de 60 segundos, na potência de 800W, fazendo com que os resíduos mais densos permanecessem na superfície e, após resfriamento, em um balão de separação de fases, houvesse a separação destes resíduos, fazendo assim uma purificação prévia deste glicerol. Essa foi nomeada de GLBP. E a última (Figura 3.1c) é uma glicerina bruta, sem nenhum tipo de purificação, com denominação para esse trabalho de GLB, não possuindo um nível de pureza definido. Como o tratamento das gliceras B e C foi realizado

durante a realização deste trabalho, as mesmas foram devidamente caracterizadas.

Figura 3.1 – Glicerinas utilizadas na preparação dos polióis, sendo (a) GLC, (b) GLBP, (c) GLB.



Fonte: autor

3.1.1 Métodos de caracterização das glicerinas

As glicerinas foram classificadas, a fim de observar as diferenças, em relação à comercial. Como a composição das duas últimas glicerinas não são conhecidas, as glicerinas foram caracterizadas em termos de teor de umidade, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, termogravimetria, pH, teor de cinzas, viscosidade, densidade, índice de acidez, índice de hidroxila e funcionalidade.

3.1.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade foi verificado a partir da análise térmica, descrita no item 3.1.1.3.

3.1.1.2 FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em aparelho IRprestige-21 (Shimadzu). As amostras foram pinceladas em pastilhas de KBr e analisadas por transmitância na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com

resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Esta análise teve como objetivo avaliar se houve modificação na estrutura das glicerinas e se não houve polimerização quando a GLBP foi aquecida.

3.1.1.3 Análise térmica

A análise térmica foi realizada pela técnica de termogravimetria, que consiste em variação de massa da amostra em função da temperatura, devido a isto é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias e também a composição da amostra (CANEVAROLO, 2007) e teve como objetivo verificar a presença de metanol e outros voláteis que, possivelmente, se encontram na amostra. Esta análise foi realizada em aparelho STA 449 F3 Jupiter, com curva de aquecimento com acréscimo de $5 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto, partindo de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.1.4 pH

As amostras foram submetidas às análises por equipamento pHmetro AN2000 microprocessado, da marca Analion. O objetivo foi confirmar o pH do produto, para que a glicerina não interferisse negativamente na etapa de glicerólise.

3.1.1.5 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi realizado, baseando-se na norma 018/IV resíduo por incineração – cinzas, do Instituto Adolf Lutz, na qual deve-se pesar de 5 a 10 gramas de amostra em cápsula de porcelana, previamente aquecida a 550°C em forno mufla, resfriada em dessecador até temperatura ambiente. A amostra, quando colocada na cápsula, deve ser incinerada de 550°C a 570°C a fim de formar cinzas. A determinação é calculada pelo peso, em gramas de cinzas, dividindo pela massa em gramas da amostra inicial. O valor é dado em porcentagem de cinzas. O procedimento foi realizado em mufla, da marca Marqlabor, com precisão de 7°C , e resolução de 1 em 1°C .

3.1.1.6 Viscosidade

A viscosidade foi avaliada em equipamento reômetro de Brookfield DV III ultra, em temperatura de 25°C , a fim de se comparar o comportamento da GLP e GLBP com a GLC. Os diferentes

comportamentos de viscosidade determinam as características finais do polioli, e conseqüentemente as características da PU.

3.1.1.7 Densidade

A densidade dos polióis foi aferida por densímetro DMA 5000M da marca Anton Paar. Como a análise de viscosidade, esta também teve o objetivo de comparar as diferentes características entre as glicerinas.

3.1.1.8 Índice de acidez

O índice de acidez (IA) é necessário para a avaliação do estado de conservação das amostras, e também para calcular o índice de hidroxila presente em cada uma delas. Esta análise foi realizada de acordo com a NBR 11115, onde o IA é descrito como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar a acidez de 1 g da substância graxa. Este método é baseado em titulação e as análises foram realizadas em triplicata.

3.1.1.9 Índice de hidroxila

O índice de hidroxila (IH) foi realizado conforme norma ASTM D 1957-86, onde é feita titulação da amostra diluída em uma mistura de piridina, anidrido acético e *n*-butanol. O titulante utilizado foi KOH etanólico com concentração conhecida e o indicador utilizado foi a fenolftaleína. O cálculo realizado está descrito na equação (1):

$$IH = \frac{B + (SA/C) - V}{S} N \times 56,1$$

Onde:

B = volume de solução de KOH utilizado para titulação do branco (mL);

S = peso da amostra utilizada na análise de IH (g);

A = volume de solução de KOH utilizado para verificação do IA (mL);

C = peso da amostra utilizada na análise de IA (g);

N = normalidade da solução.

O objetivo desta análise foi a verificação do índice de hidroxila dos precursores, para, além de fatores de comparação, serem realizados

os cálculos de razão molar NCO/OH utilizadas nas reações de polimerização. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Química da UFPR.

3.1.1.10 Funcionalidade

O cálculo de funcionalidade é feito a partir do IH e a massa molecular do composto em questão. A equação (2) descreve a relação entre as grandezas (IONESCU, 2008).

$$f = \frac{Mn \times OH\#}{56000} \quad (2)$$

Onde:

f: funcionalidade, o número de OH grupos/mol

Mn: peso molecular médio (g/mol)

OH#: índice de hidroxila (mg KOH/g)

56.000: peso equivalente de KOH, em mg.

3.1.2 Métodos de caracterização do óleo de mamona

O OM, por ser de grande importância no trabalho, foi caracterizado quanto a sua composição, teor de umidade, IA, IH, funcionalidade e teor de cinzas. As análises foram caracterizadas seguindo as metodologias descritas no item 3.1.1. Também foram realizadas análises da composição do material e da massa molar.

3.1.2.1 Avaliação da composição

Esta análise realizada por cromatografia gasosa em cromatógrafo a gás Thermo (Trace 1310), que possui detector de ionização de chama. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio 5.0 que possui 99,99 % de pureza e a coluna escolhida foi a Select Biodiesel para glicérides, com dimensões de 30 m x 0,25 mm. A análise foi realizada na UFPR, no Laboratório de Análises do Departamento de Engenharia Química.

3.1.2.2 Massa molar

A determinação da MM do óleo de mamona foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC), usando um cromatógrafo

Shimadzu (detector RID) e três colunas Shim Pack GPC 800 Series (GPC801, GPC 804 e GPC 807), também da Shimadzu. O THF foi utilizado como eluente com vazão de 1mL/min à 40 °C. A calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno cujas massas molares variavam de 580 a $9,225 \times 10^6$ g/mol.

3.2 SÍNTESE DOS POLIÓIS

Os polióis foram sintetizados a partir de uma reação de glicerólise utilizando balão de fundo redondo de três bocas com capacidade de 250 mL, ligado a um refluxo, em banho de óleo mineral a 225°C. O aparato experimental é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Sistema utilizado para a síntese de polióis.



Fonte: autor

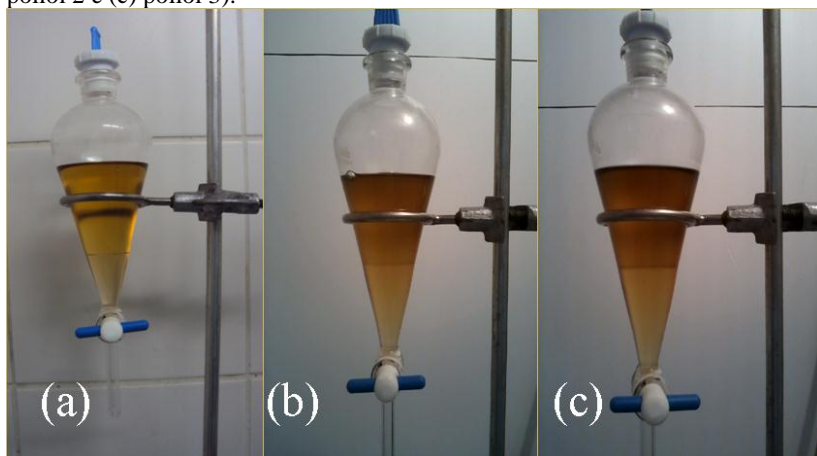
Na síntese dos polióis foi utilizada a razão molar 5:1 (GL:OM), 0,2% de catalisador, agitação de 300 rpm e a atmosfera foi inertizada com gás argônio (SOONTAG, 1982; ING, 2006; FELIZARDO *et al.*, 2011). As reações foram realizadas com as três glicerinas distintas, e os polióis obtidos foram nomeados para facilitar a compreensão neste trabalho de:

- Polioli 1: polioli sintetizado a partir da GLC;

- Polioli 2: polioli sintetizado a partir da GLPB;
- Polioli 3: polioli sintetizado a partir da GLB.

Depois do término da reação, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação de fases, ao qual observou-se a formação de duas fases distintas (Figura 3.3). A fase superior contendo o polioli, formado de MAG, DAG e TAG, e a fase inferior formada de glicerina não reagida (cerca de 15 a 20% da massa total da reação). Também foi observada a presença de excesso de catalisador na fase inferior. É visível que os produtos possuem uma coloração distinta devido as impurezas contidas na GLBP e GLB.

Figura 3.3 – Fases formadas pela reação de glicerólise, sendo (a) polioli 1, (b) polioli 2 e (c) polioli 3).



Fonte: autor

Após os produtos atingirem a temperatura ambiente as fases foram separadas, a parte inferior foi descartada, e a superior analisada, sendo posteriormente utilizada para a polimerização de PU.

3.2.1 Métodos de caracterização dos polióis

A caracterização dos polióis teve como objetivo a investigação dos produtos formados a partir da etapa de glicerólise, tendo como objetivo observar possíveis mudanças dos produtos de acordo com a sua glicerina de origem.

3.2.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade foi realizado seguindo a norma 012/IV descrita pelo Instituto Adolf Lutz, onde pesaram-se 5 gramas de amostra em cápsula de porcelana previamente tarada, esta foi aquecida a 105 °C em um estufa (MA 030, Marconi), depois de retirada colocada em dessecador, então averiguou-se o peso novamente. O procedimento de aquecimento e resfriamento foi repetido até peso constante.

A análise teve como objetivo avaliar a porcentagem de água presente em cada polioliol, fazendo com que houvesse um nivelamento destes teores, pois conforme descrito na literatura, a água funciona como agente de expansão para PU, influenciando diretamente na condição da espuma formada.

3.2.1.2 pH

A análise de pH foi realizada conforme descrita anteriormente no tópico 3.1.1.4 e teve como objetivo a avaliação de presença de catalisador residual da glicerólise nos produtos.

3.2.1.3 Viscosidade

A viscosidade foi verificada em três temperaturas distintas (20°C, 30°C e 40°C), a fim de verificar o comportamento dos polióis. As análises foram realizadas na UFPR conforme metodologia descrita no tópico 3.1.1.6.

3.2.1.4 Densidade

Conforme descrito anteriormente no item 3.1.1.7, as análises foram efetuadas em três temperaturas distintas, assim como a viscosidade.

3.2.1.5 Cromatografia gasosa (CG)

Esta análise foi realizada devido à necessidade de verificar a formação de MAG, DAG e TAG nas reações de glicerólise realizadas. Inicialmente as amostras foram preparadas com base na metodologia de sililação e utilizou-se o derivatizante MSTFA, que tem a função de transformar os glicerídeos em seus respectivos derivados voláteis, para estes serem caracterizados e quantificados por cromatografia gasosa.

Todas as amostras foram preparadas em triplicata. Neste tipo de análise o próprio óleo utilizado na glicerólise é utilizado como padrão, sendo que a relação da formação de MAGs e DAGs é realizada por tempo de retenção (ASTM D-6584; PAIXÃO, 2014).

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás Thermo (Trace 1310), que possui detector de ionização de chama. Como gás de arraste foi utilizado o nitrogênio 5.0 que possui 99,99 % de pureza e a coluna escolhida foi a Select Biodiesel para ácidos graxos e metil ésteres (CP9080), com dimensões de 30 m x 0,25 mm x 0,32 mm. Nas análises atuais, utilizam-se padrões dos compostos para posterior comparação dos picos presentes no cromatograma, enquanto que, esta nova metodologia é baseada no uso do próprio óleo vegetal como padrão, permitindo a avaliação dos produtos formados durante a reação, por comparação.

3.2.1.6 Demais caracterizações

Também foram realizadas análises de termogravimetria, índice de acidez, índice de hidroxila, funcionalidade dos polióis e determinação da MM. As metodologias utilizadas foram descritas anteriormente nos itens 3.1.2 e 3.2.1.

3.3 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização foram realizadas utilizando as técnicas em massa e em miniemulsão.

3.3.1 PU em massa

Nesta etapa do trabalho, todos os polióis e o óleo de mamona, foram submetidos à polimerização, utilizando como diisocianato o MDI, que possui MM de 250,2 g/mol. As polimerizações foram realizadas com diferentes razões molares NCO/OH, conforme metodologia já descrita na literatura por VILAR (2008). As razões molares NCO/OH utilizadas para este estudo foram 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 e 1, para todos os polióis (OM, polioliol 1, polioliol 2 e polioliol 3). Para a obtenção de polímeros com boa uniformidade celular foi utilizado agitador mecânico, com aproximadamente 3.000 rpm. Os reagentes foram agitados por 60 segundos e após este tempo foi verificado o início da expansão das espumas. Todas as polimerizações ocorreram em temperatura ambiente, de 25 ± 2 °C. Os polímeros foram mantidos à temperatura ambiente e

em seguida as espumas foram caracterizadas com as técnicas descritas abaixo.

3.3.1.1 Taxa de expansão

Como se trata de uma reação exotérmica, a espuma tem maior crescimento no momento em que ocorre o aumento da temperatura e cessa no momento em que ela é estabilizada. Devido a este fato, foi verificada a temperatura durante a expansão no processo de polimerização. Os gráficos são expressos por temperatura em função do tempo (VILAR, 2008).

3.3.1.2 FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em aparelho modelo Tensor 27, da marca Bruker, no Laboratório de Materiais da UFSC (Labmat). As amostras foram realizadas no modo ATR, com ponteira de diamante e foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os dados foram tratados pelo software do equipamento, e após plotados no Origin.

Esta análise teve como objetivo a avaliação do polímero formado durante a reação de polimerização, podendo-se observar se todos os reagentes inseridos no meio reacional foram transformados em produtos da reação.

3.3.1.3 Densidade aparente

A densidade aparente foi realizada utilizando metodologia descrita na norma ASTM D1985. A medida das amostras foi realizada com o auxílio de um paquímetro. O corte teve dimensões de 40x40x10 mm. Após foi verificado o peso, em balança digital com precisão de 0,0001 g, capacidade de 220 g (modelo AUY220- Marte). O valor calculado é expresso em kg/m^3 . As análises foram realizadas em duplicata.

3.3.1.4 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi verificada por análise de MEV. As espumas foram cortadas e fixadas com fita dupla face em um stub e recobertas com ouro. A magnificação utilizada foi de 30, 50 e 200 vezes. As análises de MEV foram realizadas no Laboratório Central de

Microscopia (LCME) da UFSC. A análise do tamanho médio das células foi realizado com o auxílio do software Size Meter 1.1, sendo foram contadas de 30 a 65 células por amostra.

3.3.1.5 Grau de reticulação

O grau de reticulação foi realizado de acordo com metodologia descrita em norma ASTM D2765, que utiliza sistema soxhlet como método de determinação do teor de gel. Primeiramente foi montado um cartucho de papel, contendo 5 g de amostra do polímero e então foi determinada a massa total do cartucho + amostra. Em seguida o cartucho foi inserido na câmara extratora ligada a condensador e adicionados 250 mL de tolueno em balão de fundo redondo, com capacidade de 500 mL. Para aquecer o solvente foi utilizada manta de aquecimento, da marca Quimis. O condensador foi ligado a um banho termocriostático em temperatura de 10°C, evitando assim a perda do solvente.

Após 48 horas de extração, o cartucho foi seco em estufa de circulação forçada (marca DeLeo Equipamentos para laboratório – modelo A8 Digital) a 60 °C, por 24 horas. O grau de reticulação foi determinado pela relação entre o peso final após secagem na estufa e peso inicial antes da extração. O solvente utilizado foi o tolueno.

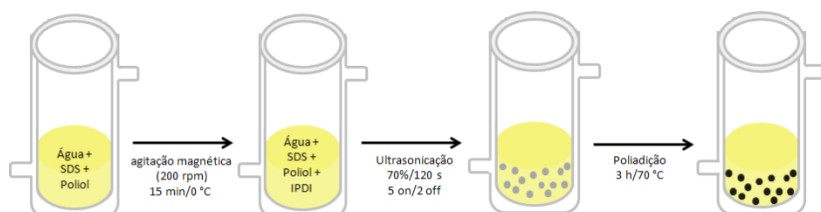
3.3.2 PU em miniemulsão

Para a obtenção de nanopartículas de PU o teor de sólidos foi fixado em 15%, fazendo com que a viscosidade do sistema não seja elevada, consequentemente gerando partículas com tamanho menores (BOUCHEMAL *et al.*, 2004). O IPDI foi solubilizado utilizando-se ciclohexano (2:1 – ciclohexano: IPDI) a fim de auxiliar na redução da viscosidade do diisocianato que se encontra em forma oligomérica.

As dispersões foram realizadas em equipamento dispersor ultrassônico Fisher Scientific, modelo 500. A amplitude a qual as reações foram submetidas para as dispersões foi de 70%, com pulsos de 5 segundos e pausa de 2 segundos, durante 120 segundos em banho de gelo. Após este período o reator foi ligado a banho termostático, com temperatura de 70°C por 3 horas. Pode-se visualizar com maior facilidade o esquema utilizado na Figura 3.5. A metodologia foi realizada de acordo com estudos anteriores do grupo (VALÉRIO, ARAÚJO & SAYER, 2013; VALÉRIO *et al.*, 2014).

A razão molar mais elevada é devido à reação que ocorre entre o grupamento NCO quando este está em contato com a água. Logo, é necessário um maior teor diisocianato para a reação ocorra de maneira satisfatória, evitando polioli residual na reação. Neste tipo de reação, como envolve meio aquoso, é necessário a verificação de formação de grupos ureia que surgem quando há este tipo de reação, resultando em PUU (TIARKS, LANDFESTER & ANTONIETTI, 2001; LI, CHIU & DON, 2006; VALÉRIO, ARAÚJO & SAYER, 2013).

Figura 3.4 – Esquema utilizado para a realização das reações em miniemulsão.



Fonte: autor.

As reações foram acompanhadas e caracterizadas de acordo com as técnicas descritas abaixo

3.3.2.1 FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em aparelho modelo Tensor 27, da marca Bruker, no Laboratório de Materiais da UFSC (Labmat). As amostras foram realizadas no modo ATR, com ponteira de diamante e foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. Os polímeros foram analisados para verificação da composição, a fim de se comprovar a presença de PU e PUU, sendo que a razão uretano/ureia foi realizada através do cálculo da área dos picos referentes aos materiais.

3.3.2.2 Diâmetro de partícula

Sendo uma das caracterizações mais importantes quando se trata de reações em sistemas de miniemulsão, este aspecto foi avaliado durante a reação a fim de verificar a estabilidade das nanopartículas. Alíquotas foram retiradas a cada 30 minutos e foram analisadas em triplicata por equipamento DLS Zetasizer (Malvern instruments).

3.3.2.3 Grau de reticulação

O grau de reticulação foi realizado conforme descrito no subitem 3.3.1.6. Porém, as amostras foram secas em estufa de convecção forçada (marca DeLeo Equipamentos para laboratório – modelo A8 Digital) por 24 horas a 60°C antes da análise. Os cartuchos foram montados com 0,2 g de amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos resultados obtidos na realização deste trabalho. O texto está dividido em três partes, nas quais, primeiramente será apresentada a caracterização da glicerina, seguindo pela apresentação dos resultados obtidos para a caracterização dos polióis, e finalmente serão discutidas as análises realizadas nas espumas de PU e nanopartículas de PUU.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS GLICERINAS

Para parâmetros de classificação da glicerina cedida pela empresa BSBios, foram realizadas caracterizações e comparadas com as características da glicerina comercial, que também foi utilizada no presente trabalho. Os valores obtidos para teor de umidade, pH, teor de cinzas, índice de acidez, índice de hidroxila e funcionalidade estão expressos na Tabela 3, bem como os resultados para a GLC.

Tabela 3 - Parâmetros físico-químicos encontrados para as glicerinas distintas.

Parâmetro	GLC	GLPB	GLB
Teor de umidade (%)	min.0,5*	14,7	19,1
pH	6,51	4,95	5,20
Teor de cinzas (%)	--	4,9 ± 0,1	4,7 ± 0,4
Viscosidade (cP)	--	117,37	120,37
Densidade (g/cm ³)	1,25*	1,24	1,27
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,050	1,1 ± 0,3	3,1 ± 0,8
Índice de hidroxila	1839*	839	840
Funcionalidade	3,02	1,37	1,38

*Dados da MSDS do produto.

O elevado teor de umidade foi encontrado para as glicerinas não comerciais devido à alta quantidade de impurezas oriundas da produção do biodiesel. Como a temperatura de volatilidade da água é mais elevada que a do metanol, é esperado que ele também tenha sido evaporado durante a análise de teor de umidade. Esses teores são importantes durante a etapa de glicerólise, pois quando há uma presença elevada de água, pode ocorrer reação de hidrólise, levando à formação de ácidos graxos livres voláteis (FUKUDA, KONDO & NODA, 2001).

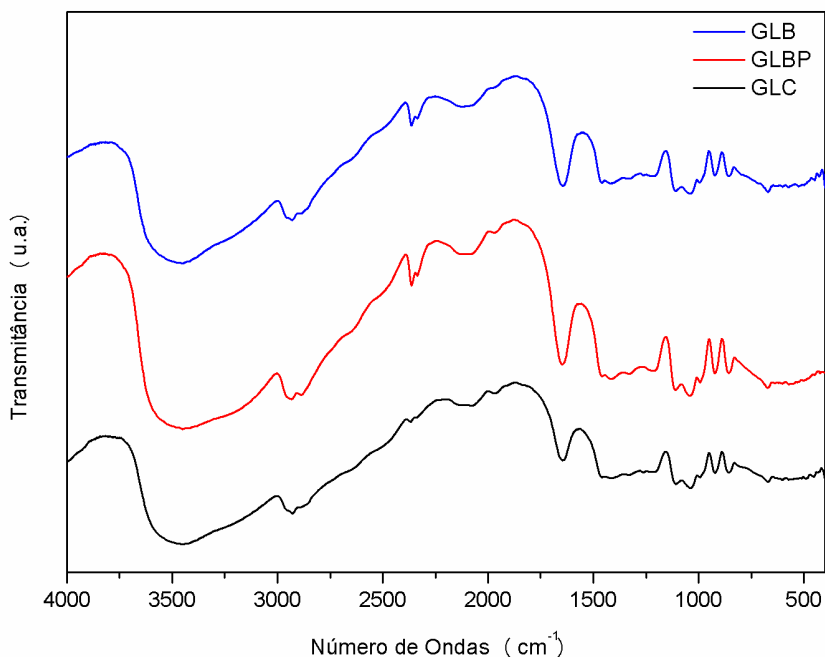
O pH encontrado para as glicerinas mostrou ser adequado para a realização da etapa de glicerólise, sendo que o pH entre 4 e 9 é

considerada branda para a reação este tipo de reação (Santos *et al.*, 2013). A presença de NaOH, que funciona como catalisador desta última reação, pode tornar a reação mais alcalina, porém como é utilizado em baixa quantidade não irá afetar a formação de MAGs e DAGs.

O teor de cinzas mostra valores, considerando o desvio padrão, semelhantes, deixando a entender que as impurezas retiradas da GLB, para obtenção da GLBP, obtida através de aquecimento em micro-ondas, não eram inorgânicas, e sim orgânicas, segundo norma do Instituto Adolfo Lutz.

A viscosidade, bem como a densidade se mostram semelhantes para todas as amostras. Já o IA da GLB foi elevando em relação aos outros, revelando que o estado de conservação desta glicerina é inferior, e neste caso também poderá ocorrer hidrólise (MORETTO & ALVES, 1986).

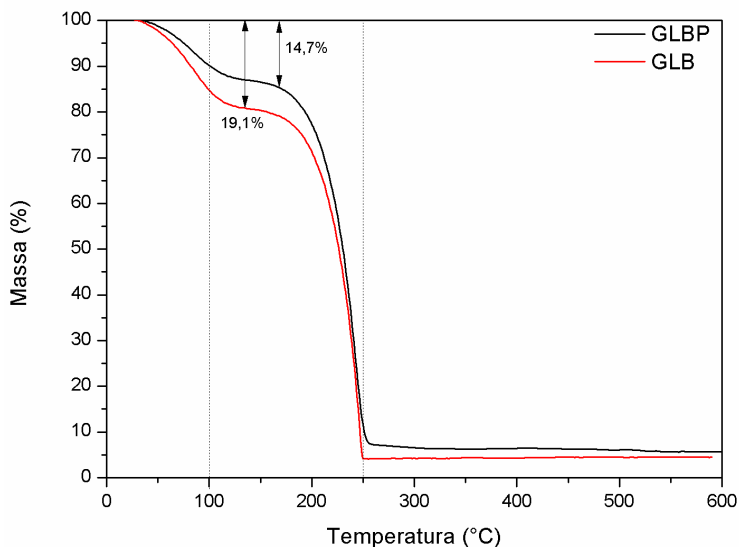
Figura 4.1– Espectro de FTIR das glicerinas utilizadas.



A comparação entre os espectros de FTIR, apresentados na Figura 4.1) mostrou que há semelhança entre os compostos orgânicos

entre as glicerinas, sendo que alguns dos picos podem não aparecer devido à baixa concentração de amostra utilizada no teste. É possível observar a presença de uma forte banda de absorção entre 769 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , isto ocorre devido a deformação angular fora do plano quando as amostras são analisadas em estado líquido. Já a banda entre faixa de absorção 862 cm^{-1} a 835 cm^{-1} representa hidrogênio isolado, segundo Silverstein, Webster & Kiemle (2012). As bandas em 3457 cm^{-1} representam a presença de álcool, e também, pelo seu formato, a presença de água, principalmente na GLBP e GLB, sendo isto confirmado pela análise de teor de umidade. As bandas localizadas nas regiões 1033 cm^{-1} e 1108 cm^{-1} representam a presença de álcool primário e secundário, respectivamente, e a banda localizada em 2932 cm^{-1} representa a presença de grupamento C – H (HIDAWATI & SAKINAH, 2011). A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos para análise térmica das glicerinas.

Figura 4.2 – Curvas de TGA obtida para as GLBP e GLB.



Pode-se observar uma grande perda de massa, na região de 100°C , referente à presença de água nas duas glicerinas. Porém, o *onset* da amostra começa anteriormente a isto, constatando-se que a perda de massa em 63°C evidencia a presença de metanol em ambas as amostras, mas em menor quantidade na GLPB. Também é possível verificar que em aproximadamente 160°C , que segundo Pagliaro & Rossi (2008) é o

ponto de fulgor do produto comercial, a glicerina começa a apresentar outra perda de massa, logo é evidência que ela não possui outros contaminantes voláteis nesta faixa. Em aproximadamente 250°C as amostras apresentam a sua temperatura de *endset*, onde há o final do evento térmico, com a perda de total massa, que pode ser observado pelo patamar constante apresentado na Figura 4.2.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO OM

As características físico-químicas encontradas para o óleo de mamona são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros físico-químicos encontrados para o OM.

Parâmetro	OM
Teor de umidade (%)	0,012 ± 0,001
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,1 ± 0,2
Índice de hidroxila	122,6
Funcionalidade	2,07
Massa Molar (g/mol)	926

Analisando os parâmetros do OM é possível verificar que alguns dos parâmetros estão de acordo aos encontrados na literatura. O teor de umidade máximo permitido é 0,25% (AOCS). Pelo IA é possível verificar que este não encontra-se em estado de degradação, já que, segundo Embrapa, o valor máximo permitido quando avaliado este parâmetro é de 4 mg KOH/g.

O IH e a funcionalidade do óleo é inferior ao encontrado na literatura, sendo que de acordo com a AOCS, o IH deve ser de 161-169, e como a funcionalidade do material é calculada com o IH, este também esta abaixo do parâmetro esperado, que teoricamente é 3 (VILAR, 2008).

Buscando avaliar as razões dos parâmetros físico-químicos estarem fora do padrão esperado o OM foi analisado em CG para a averiguação da composição do material. Os resultados referentes à composição do OM em percentual de ácidos graxos são expressos na Tabela 5. O cromatograma encontra-se no apêndice A.

Tabela 5 - Composição em termos de ácidos graxos presentes no OM.

Pico	Ácido Graxo	Tempo de Retenção (min)	Composição (%)
A	C16:0	23,37	8,55
B	C18:0	23,08	9,28
C	C18:1	23,43	7,13
D	C18:2	32,02	3,50
E	C18:3	32,30	8,41
F	C18:1 (12-OH)	32,23	57,74
∑ de insaturações			

Pelos dados obtidos no cromatograma é possível verificar que o OM em questão possui quantidade inferior de ácido ricinoleico (57,74%) do que a literatura, que é de 87,7-90,4%. Também é possível observar os elevados teores de ácido palmítico (8,55%), esteárico (9,28%), oleico (7,13%) e linolênico (8,41%), sendo que teoricamente as porcentagens presentes deveriam ser de 0,8-1,1%, 0,7-1,0%, 2,2-3,3% e 0,5-0,7%, respectivamente. O ácido linoleico, que teoricamente deveria estar presente entre 4,1-4,7% da composição se encontra abaixo da porcentagem teórica (3,50%)(MUTLU & MEIER, 2010).

Esta possível contaminação faz com sejam formados MAGs e DAGs dos demais ácidos graxos, já que estes estão presentes em quantidades significativas no OM utilizado no trabalho.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS

Como se trata de polióis sintetizados com três glicerinas distintas, estes foram caracterizados a fim observar diferenças entre eles. As características físico-químicas podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos encontrados para os polióis.

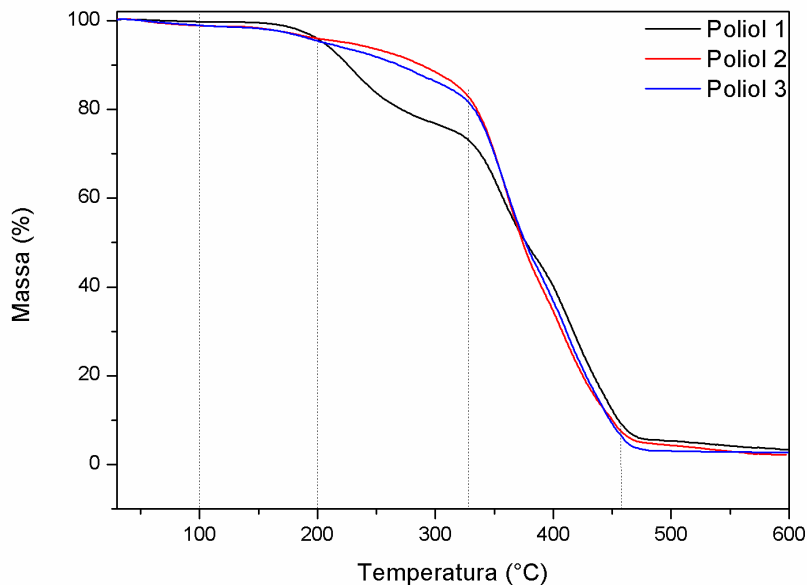
Parâmetro	Poliol 1 (GC)	Poliol 2 (GCBP)	Poliol 3 (GCB)
Teor de umidade (%)	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,2
pH	8,3	8,2	7,5
Índice de acidez (mg KOH/g)	1,7 ± 0,8	7,4 ± 0,1	13,1 ± 0,1
Índice de hidroxila	539,95	217,32	353,35
Funcionalidade	10,20	3,68	6,34

Observando estes parâmetros é possível notar grandes diferenças entre os polióis obtidos, principalmente no que diz respeito ao sintetizado com GLB. A sua funcionalidade, bem como o IH é relativamente inferior aos outros polióis, sendo que os que possuem funcionalidade de 1,8 a 3,0 e massa molar de 1.000 a 6.000 dão origem a espumas flexíveis, e os que apresentam alta funcionalidade (3 a 12) apresentam PUs com cadeias rígidas e alto teor de reticulação (VILAR, 2008).

O pH inferior a 9 indica que os polióis se encontram na faixa adequada para a síntese de PUs. O teor de umidade indica que os polióis estão muito semelhantes, não necessitando de ajuste.

A análise de IA determina a porcentagem de ácidos graxos livres formados na síntese e evidencia que o polioliol 3 apresenta maior teor de ácidos graxos, seguido do polioliol 2. Já o polioliol 1 não apresenta quantidade considerável, mostrando ser mais estável e menos propenso à degradação. As análises de TGA das amostras é ilustrada na Figura 4.3.

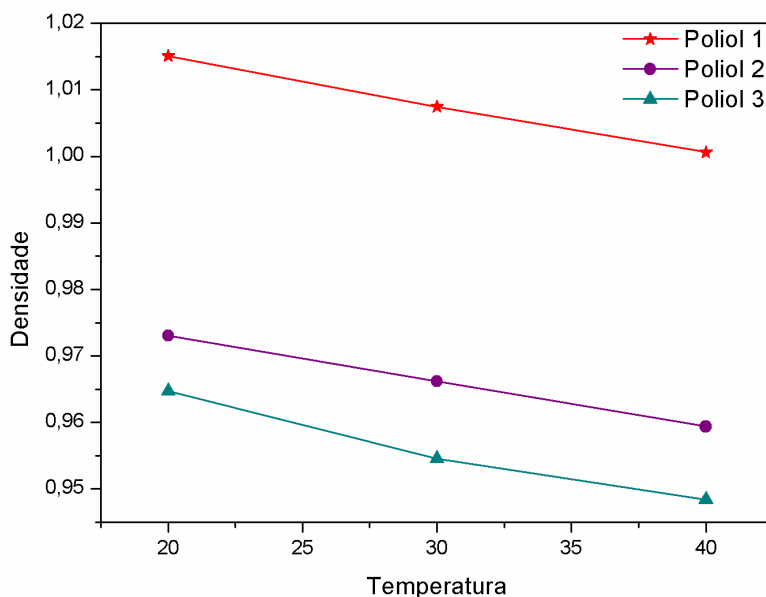
Figura 4.3 – Curvas de TGA obtidas para os polióis 1, 2 e 3.



É possível observar que o primeiro patamar de *onset* para o Polioli 1 se encontra próximo a 200°C, e o segundo em 325°C. Já os polióis 2 e 3 possuem somente um *onset*, em 325 °C. A redução de massa ocorre até 460°C, onde o *endset* se encontra. Nesta faixa mencionada, os acilgliceróis sofrem degradação térmica, logo a reação de formação foi realizada a 225 °C, pois de acordo com Sonntag (1982) a degradação ocorre em reações acima de 260 °C.

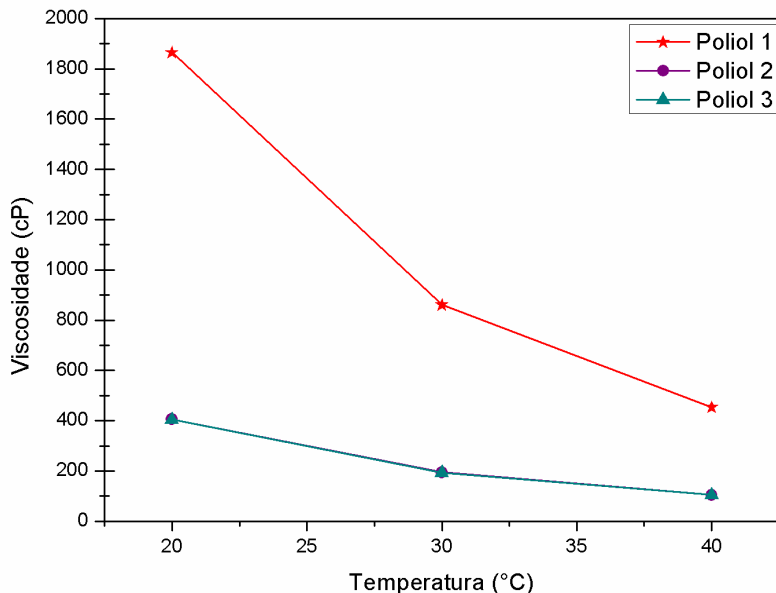
A partir do perfil da densidade, apresentado na Figura 4.4, pode-se afirmar que o polioli 3 possui menor densidade que os demais, isto é relacionado a composição do polioli.

Figura 4.4 - Densidade dos polióis 1, 2 e 3 em relação a mudança de temperatura.



A viscosidade, em relação à temperatura pode ser observada na Figura 4.5. Pelo gráfico pode-se observar o perfil semelhante nos polióis 2 e 3, ficando sobrepostas na Figura, porém a análise referente ao polioli 1 é relativamente maior, indicando que no início do processo de polimerização em massa de PU haverá maior resistência à expansão, quando comparado aos polióis 2 e 3.

Figura 4.5 - Viscosidade dos polióis 1, 2 e 3 em relação a mudança de temperatura.



A Tabela 7 apresenta a composição do Polioli 1. Foram detectados quatro picos referentes ao MAG, devido aos quatro diferentes ácidos graxos encontrados em maior quantidade no OM, sendo eles o ácido ricinoleico, esteárico e palmítico. Dentre eles destaca-se o MAG proveniente do ácido ricinoleico, devido a sua grande porcentagem na matéria prima. Também pode-se observar a formação de DAGs, em maiores tempos de retenção. O cromatograma é encontrado no Apêndice A.

Tabela 7 - Composição do Polioli 1.

Tipo de acilglicerol	Tempo de Retenção(min)	Composição (%)
AGL	22,75	1,44
AGL	23,53	4,38
MAG	26,21	5,69
MAG	26,32	1,25
MAG	26,68	6,79
MAG	26,79	63,79
DAG	29,02	0,75
DAG	29,09	1,53

DAG	29,24	2,97
DAG	29,32	6,07

A porcentagem total de MAGs foi de 77,77 % e de DAGs foi de 11,32%. Vale ressaltar a presença de dois pequenos picos nos tempos de retenção 22,75 e 23,53 minutos, que compreende 5,82 % da composição. Este é um pico de formação de ácido graxo livre, devido à hidrólise que ocorre concomitantemente a glicerólise, quando há uma pequena presença de água na reação.

A composição do polioliol 2 está apresentada na Tabela 8. Como há uma porcentagem a mais de água na glicerina utilizada como matéria prima, como apresentado na Tabela 3, o polioliol teve por consequência, uma maior taxa de hidrólise, formando assim, uma quantidade maior de AGL. Porém como houve formação de MAGs e DAGs, o resultado foi favorável quanto à formação de produtos. O cromatograma do polioliol está apresentado no Apêndice A.

Tabela 8 - Composição do polioliol 2.

Tipo de acilglicerol	Tempo de Retenção (min)	Composição (%)
AGL	20,12	6,68
AGL	22,73	25,00
MAG	25,71	4,92
MAG	25,79	1,24
MAG	25,83	1,40
MAG	26,63	21,60
DAG	29,01	1,12
DAG	29,12	0,99
DAG	29,32	2,53
DAG	29,78	7,81

Na formação do polioliol 3 verificou-se presença de MAGs, DAGs, TAGs e AGL. Acredita-se que o aparecimento de TAGs é devido ao tempo de reação não ter sido suficiente, pois como mencionado foi fixado o tempo de duas horas de reação, ou até mesmo ao fato de que a glicerólise se trata de uma reação reversível (NOUREDINI & MEDIKONDURU, 1997). Na Tabela 9 é possível observar a porcentagem de composição, nos seus respectivos tempos de retenção. O espectro contendo a caracterização do polioliol se encontra no Apêndice A.

Tabela 9 - Composição do Polioli 3.

Tipo de acilglicerol	Tempo de Retenção (min)	Composição (%)
AGL	22,83	7,56
AGL	23,53	12,59
AGL	23,85	4,53
MAG	26,18	1,68
MAG	26,67	1,91
MAG	26,77	17,71
MAG	26,83	0,44
DAG	29,01	1,31
DAG	29,08	2,71
DAG	29,23	5,05
DAG	29,32	10,8
TAG	32,02	2,01
TAG	32,14	1,25
TAG	32,29	5,70
TAG	32,46	13,24

Os tempos de retenção entre as tabelas com as composições dos polióis não são condizentes. Este fato ocorre pela variabilidade do tempo de retenção que é decorrente do fluxo do gás transportador. Dependendo do cromatógrafo utilizado as regiões de interesse podem aparecer com certo deslocamento em relação aos outros, por isto é adotada a faixa de tempo de aparecimento (ASTM D-6584-13^{e1}).

Após a realização desses experimentos podemos verificar que os polióis obtidos apresentaram composições distintas e isso afetará diretamente nas características do polímero final.

4.4 POLIURETANAS OBTIDAS EM MASSA

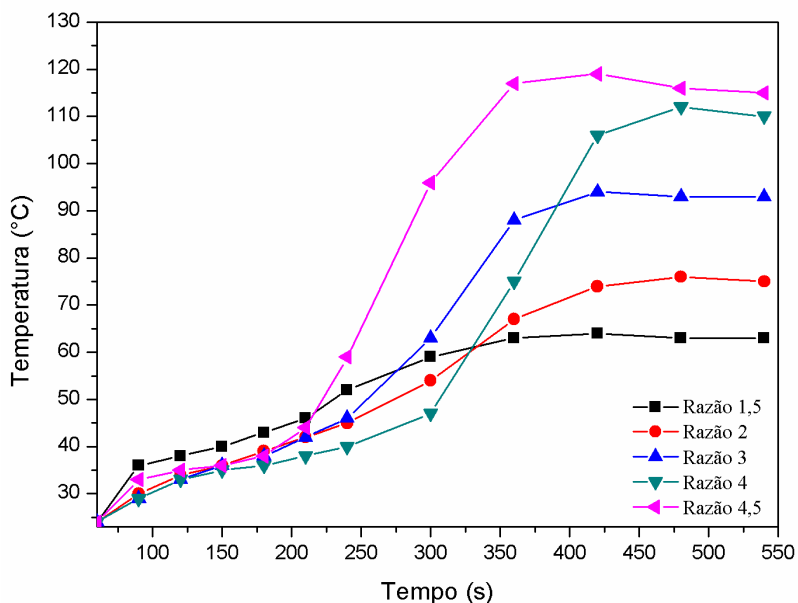
Para a melhor compreensão, este tópico será dividido em quatro partes, o primeiro referente à caracterização das espumas de PU formadas a partir do polioli 1, no segundo as espumas obtidas utilizando o polioli 2 e as formações a partir do polioli 3 será evidenciada na terceira parte. Para as polimerizações em massa foi utilizado o diisocianato MDI, já que este diisocianato é o mais utilizado na confecção de espumas de PU (VILAR, 2008).

4.4.1 PUs obtidas em massa a partir do poliol 1

Durante a formação das espumas foram realizadas cinco polimerizações distintas, sendo que as razões molares NCO/OH foram variadas de 0,6 a 1 (razão NCO/OH), utilizando o poliol 1 (formado majoritariamente por MAG) como fonte de ligações OH.

Após a agitação mecânica do sistema, a temperatura foi aferida com termômetro digital. Na Figura 4.6 é apresentado o gráfico de temperatura X tempo. É possível observar o perfil de expansão das PUs, onde ressalta-se o fato de que a amostra começa a expandir no momento o qual o sistema apresenta uma elevação repentina da temperatura, e cessa no momento em que ela se torna constante, havendo então o decréscimo dela. Este aumento de temperatura ocorre devido o fato da reação entre o diisocianato e o poliol (álcool) ser exotérmica. Segundo Vilar (2008) ocorre a liberação de 24 kcal/mol de uretano formado.

Figura 4.6 – Gráfico relacionando temperatura pelo tempo na polimerização utilizando poliol 1.

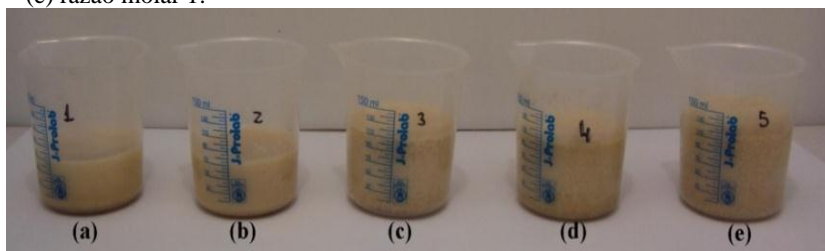


Pela Figura 4.6 pode-se observar que a expansão da espuma iniciou-se em aproximadamente 250 segundos, após a agitação, e tem seu término de expansão entre 400 e 500 segundos. A tendência do

gráfico mostra que quanto maior é a razão percentual de NCO em relação ao OH, maior é a taxa de reação. Observou-se que durante a expansão, as amostras que apresentaram maior taxa de crescimento, também mostraram maior temperatura, sendo que para a razão molar NCO/OH 1, o sistema atingiu 119°C em 420 segundos, e depois começou a resfriar. Já quando utilizada a razão NCO/OH 0,9 a temperatura mostrou-se um pouco menos elevada, chegando a 112°C no tempo de 480 segundos, e depois resfriou. A amostra que apresentou cura, porém teve uma expansão menos elevada que a das outras amostras foi a com razão molar NCO/OH 0,8, sendo o seu ápice em 420 segundos, quando apresentou a temperatura de 94°C. Isto mostra que a temperatura funciona como indicativo de taxa de reação. Vale ressaltar que há um efeito auto acelerador, pois com o aumento da temperatura há um aumento da cinética de reação, porém a energia de calor da reação é a mesma, sendo que a diferenciação ocorre pela menor concentração de reagentes.

As amostras realizadas com as razões molares NCO/OH iguais a 0,6 e 0,7 não apresentaram expansão, possivelmente pelo excesso de grupos hidroxila em relação ao NCO presente no meio reacional. As amostras com maior teor de diisocianato em sua formulação apresentaram expansão significativa. Na Figura 4.7 é possível visualizar o crescimento das PUs.

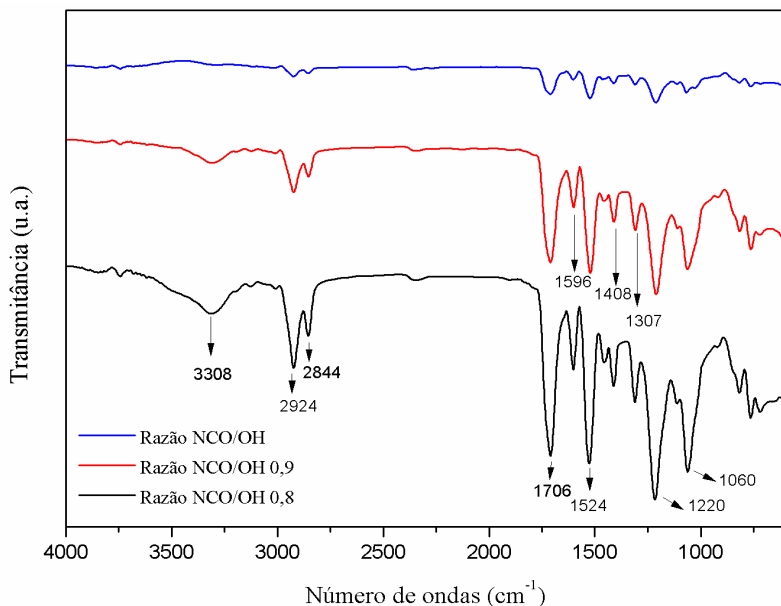
Figura 4.7- Crescimento das PUs, em polimerização realizada com polioli 1 (a) razão molar 0,6 – (b) razão molar 0,7 – (c) razão molar 0,8 – (d) razão molar 0,9 – (e) razão molar 1.



As espumas formadas foram analisadas por FTIR, a fim de comprovar a formação de ligações uretanas no material. Na Figura 4.8 são apresentados os espectros referentes a polimerizações com razões molares 0,8, 0,9 e 1. Nos espetros, observa-se na região de 3308 cm^{-1} referente a hidroxila residual (BARNES *et al.*, 2011) quando utilizada menores razões NCO/OH (0,9 e 0,8). Já quando esta razão molar

NCO/OH passa para 1 isto não ocorre. Os picos encontrados nas regiões de 2924 cm^{-1} e 2844 cm^{-1} são consequência da presença de metilas assimétricas e simétricas, respectivamente (STUARD, 2004). A região em 1705 cm^{-1} é característica de ligações carbonila. Na região entre 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} tem-se a forte evidência de formação de PU (ZANETTI-RAMOS *et al.*, 2006). A formação de ligações de ureia não é vista em nenhum dos espectros, sendo que esta é caracterizada na região de 1680 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} (VALÉRIO, ARAÚJO & SAYER, 2013). Já o estiramento presente em 1060 cm^{-1} é caracterizado pela presença de ligações C–NH–C (BARNES *et al.*, 2011).

Figura 4.8 – Espectro de FTIR obtido para as espumas de PU utilizando o polioli 1.



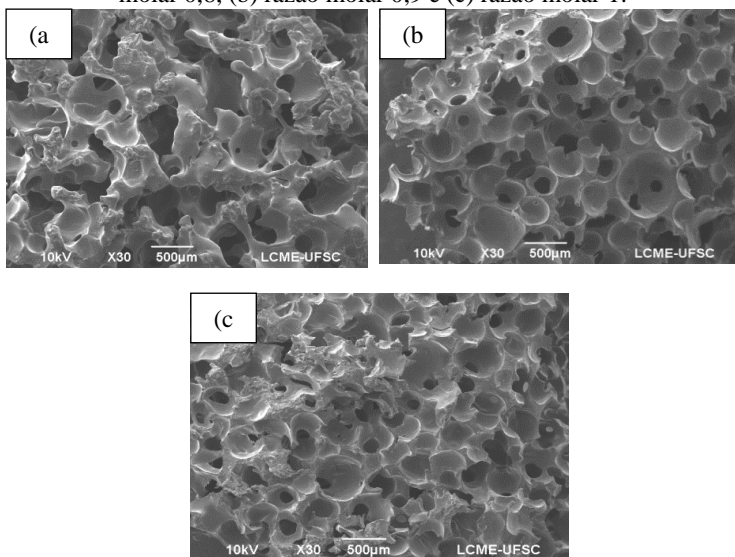
Para uma avaliação mais completa da morfologia das PUs foi realizada análise de MEV. Na Figura 4.9a, b e c encontram-se as três formulações que apresentaram expansão. Nas análises realizadas com 30 X de aumento é possível visualizar as células formadas. A Figura 4.9a não apresenta células bem definidas, possivelmente devido a menor concentração de grupamento NCO houve uma menor geração de CO_2 , ao mesmo tempo em que houve diminuição da reticulação do PU formado, o que faz com que as paredes das células possam colapsar após

a expansão e ocasiona a deformação das células. Adicionalmente, sabe-se que MAGs possuem uma hidroxila estericamente impedida, fazendo com que a reação ocorra com maior dificuldade do que quando utilizado os demais polióis, já que estes possuem maiores quantidades de DAGs e TAGs em sua formulação. Outra razão é que o excesso mássico do polioliol aumenta a viscosidade do meio, já que este apresenta uma faixa viscosimétrica elevada, o que dificulta a ocorrência de polimerização (VILAR, 2008; SZYCHER, 2013). Logo, a junção destes dois fatores fez com que não houvesse formação de células.

Pode-se fazer esta afirmação observando a Figura 4.9b, pois nela é possível visualizar as células formadas no sistema em que havia menor percentual mássico de polioliol, fazendo com que as células formadas apresentassem segmentos fechados em maior quantidade, e segmentos abertos em quantidades menores. As células formadas apresentam-se esférica se de tamanho médio de $460 \pm 135 \mu\text{m}$.

A Figura 4.9c é relativa à amostra que foi polimerizada com maior quantidade mássica de diisocianato e conseqüentemente com uma maior quantidade de ligações NCO presentes no meio, sendo que a sua temperatura final de expansão foi de 116°C tendo predominância dos segmentos rígidos na espuma conferindo maior dureza a estas espumas. As células apresentaram tamanho médio de $395 \pm 72 \mu\text{m}$.

Figura 4.9 – MEV das espumas de PU quando utilizado o polioliol 1 (a) razão molar 0,8, (b) razão molar 0,9 e (c) razão molar 1.



A temperatura que o sistema alcançou durante a polimerização também é importante para a conformação das células. De acordo com Vilar (2008), quando as espumas são expandidas e a reação tem alta liberação de calor, a tendência de que haja formação de células abertas é maior, pois estas são expandidas pela pressão interna dos gases. Além disso, o aumento de temperatura diminui a viscosidade, o que facilita o escoamento do polímero que está se formando durante a reação. Como pode ser observado na Figura 4.6 que a maior temperatura nas reações de polimerização foi encontrada quando foi utilizada a razão molar NCO/OH igual 1.

Na Tabela 10 está apresentado os valores encontrados de densidade aparente e grau de reticulação para as espumas em diferentes razões molares polimerizadas a partir do polioliol 1.

Tabela 10 – Grau de reticulação e densidades obtidas para as espumas de PU obtidas através do polioliol 1, com diferentes razões molares.

Amostra	Reticulação (%)	Densidade Aparente (kg/m³)
Razão molar NCO/OH 0,6	45,7	---
Razão molar NCO/OH 0,7	51,4	---
Razão molar NCO/OH 0,8	74,7	287,9 ± 5,8
Razão molar NCO/OH 0,9	85,1	274,6 ± 2,8
Razão molar NCO/OH 1	91,1	244,8 ± 5,5

A porcentagem de reticulação está diretamente ligada com a razão molar NCO/OH utilizada para as polimerizações. Quanto à razão NCO/OH 0,6 é utilizada, o grau de reticulação deste polímero se mostra inferior aos outros que possuem uma razão NCO/OH mais elevada.

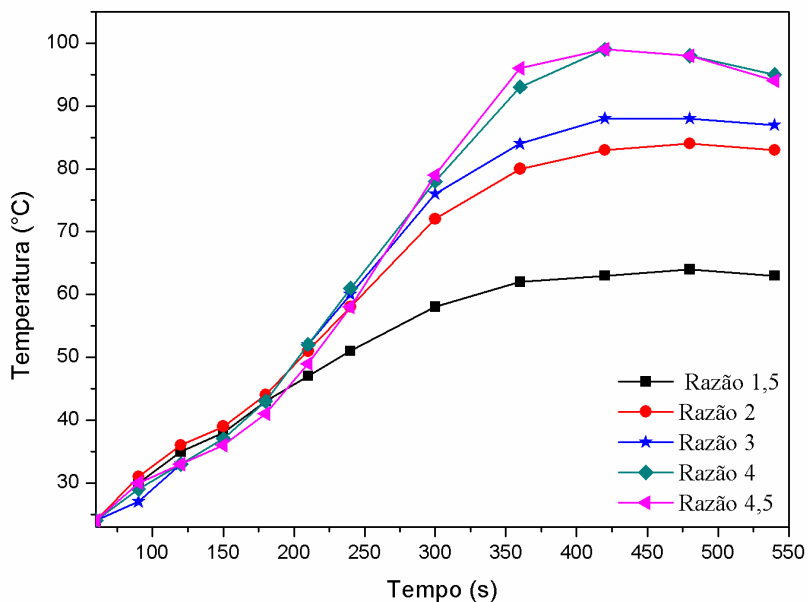
A diferença de porcentagem de reticulação entre as espumas acontece de maneira crescente, de acordo com o aumento da razão molar NCO/OH se mostrando contrária à densidade das amostras, que diminui com o aumento desta razão. Este fato é devido o maior consumo de hidroxilas presentes no polioliol, o que aumenta o grau de reticulação e a rigidez da espuma.

4.4.2 PUs obtidas em massa a partir do polioliol 2

As espumas foram obtidas com razão molar NCO/OH apresentada na parte de materiais e métodos, sendo elas variadas de 0,6 até 1, utilizando o polioliol 2 (formado de MAG e DAG) como fonte de hidroxila.

O sistema, para cada amostra, foi agitado durante 60 segundos, a 3.000 rpm. A temperatura foi verificada com termômetro digital a fim de obter o perfil de expansão das espumas. Cabe salientar que a amostra começa a expandir quando há um aumento abrupto da temperatura e cessa no momento em que ela se torna constante, após há um decréscimo, normalizando a temperatura do sistema. Na Figura 4.10 é possível observar o perfil obtido quando foi utilizado o polioli 2 para a polimerização.

Figura 4.10 - Gráfico relacionando temperatura pelo tempo na polimerização utilizando polioli 2.



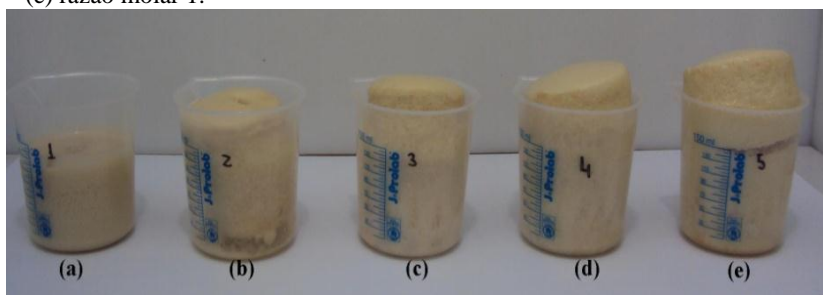
Pela Figura 4.10 é possível observar que o aumento de temperatura não foi tão alto, quando o verificado quando a polimerização foi efetuada com o polioli 1, isto provavelmente se dá pela diferença entre a composição dos polióis. A temperatura máxima foi atingida quando houve maior quantidade de diisocianato no meio reacional. Quando utilizadas as outras razões molares as temperaturas se mantiveram em patamares semelhantes de liberação de calor.

Verifica-se que as expansões começaram efetivamente em aproximadamente 200 segundos de reação, e seu término ocorreu em 480 segundos de reação, aproximadamente. A temperatura máxima

atingida utilizando este polioliol, que possui MAG e DAG, foi de 87°C, enquanto que com o que possui somente MAG foi de 119°C, comprovando que quanto maior o índice de hidroxila, maior será a reatividade, e conseqüentemente o maior aumento de formação de ligações uretanas (VILAR, 2008).

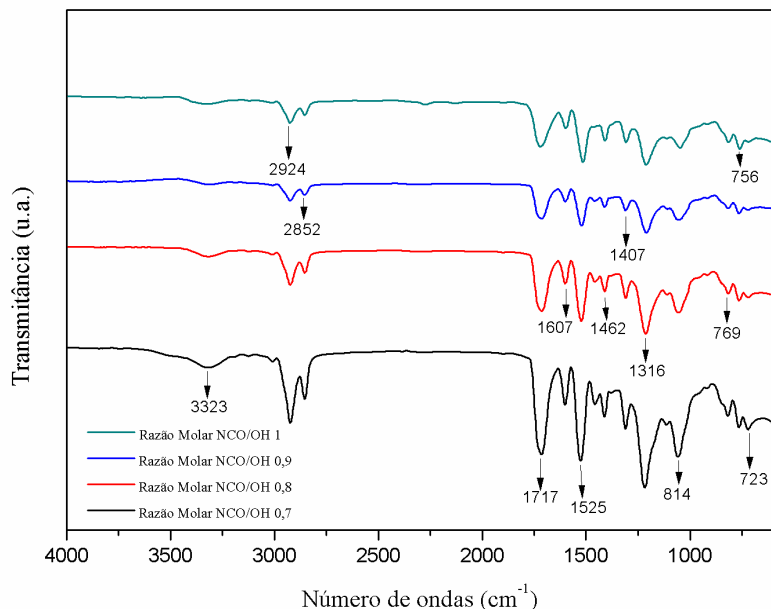
O crescimento das espumas também foi acompanhado e as reações que foram realizadas utilizando-se maior teor de diisocianato apresentaram um maior volume de expansão, porém quando utilizada a razão molar NCO/OH 0,6 a espuma não apresentou expansão. Na Figura 4.11 é possível visualizar o crescimento das PUs. Observa-se que quanto maior a razão de ligações diisocianato presentes no meio reacional, maior foi a expansão da espuma de PU.

Figura 4.11 - Crescimento das PUs, em polimerização realizada com polioliol 2 (a) razão molar 0,6 – (b) razão molar 0,7 – (c) razão molar 0,8 – (d) razão molar 0,9 – (e) razão molar 1.



As espumas formadas foram analisadas por FTIR, a fim de comprovar a formação de ligações uretanas no material. Na Figura 4.12 são apresentados os espectros referentes a polimerizações com razões molares NCO/OH 0,7, 0,8, 0,9 e 1.

Figura 4.12 – Espectro de FTIR obtido para as espumas de PU utilizando o polioliol 2.



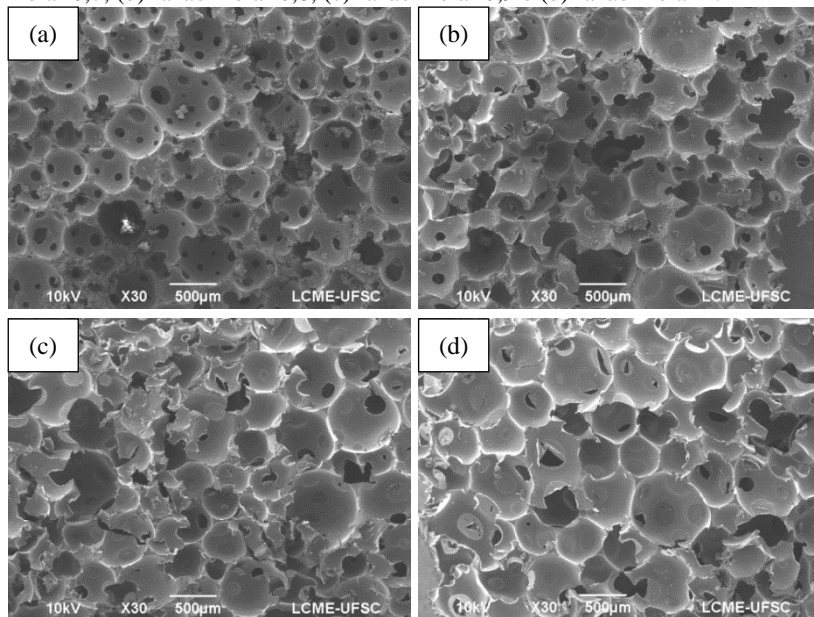
Pelos espectros pode-se observar a formação de uretana na região de 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (ZANETTI-RAMOS *et al.*, 2006). A região em 1705 cm^{-1} é característica de ligações carbonílica. O pico em 3323 cm^{-1} compreende o excesso de hidroxila, que é devido ao resíduo de material oligomérico que se encontra nas espumas (BARNES *et al.*, 2011). A faixa que compreende 2924 cm^{-1} a 2852 cm^{-1} é característica quando há presença de C–H (STUARD, 2004). Em todos os espectros não foi possível visualizar a presença de uretana. Pela Figura 4.13 pode-se observar a morfologia das espumas obtidas.

O excesso de polioliol caracterizado pelas análises de FTIR é visto com maior nitidez nas Figuras 4.13, principalmente para as razões molares NCO/OH 0,7 e 0,8. A primeira possui células abertas, enquanto a segunda é caracterizada por células tanto abertas, quanto fechadas. O tamanho médio é de $481 \pm 115\ \mu\text{m}$ e $516 \pm 142\ \mu\text{m}$, respectivamente, em ambas as espumas, e este fato se deve a agitação utilizada para a mistura dos reagentes.

Já quando utilizada razão molar NCO/OH 0,8 é visualizado o aparecimento de células com um perfil mais fechado que as anteriores acredita-se que este fato se deve à maior reatividade do polioliol com o

diisocianato, porém ainda é possível visualizar o excesso de polioliol entre as células da espuma de PU. O tamanho das células mostra um perfil semelhante às outras duas amostras que apresentaram cura que possuem menor razão NCO/OH, sendo os tamanhos não homogêneos com média de $575 \pm 165 \mu\text{m}$.

Figura 4.13 – MEV das espumas de PU quando utilizado o polioliol2 (a) razão molar 0,7, (b) razão molar 0,8, (c) razão molar 0,9 e (d) razão molar 1.



As espumas obtidas com razão molar NCO/OH 1 apresentam tamanho de célula mais homogêneo, com tamanho médio de $604 \pm 131 \mu\text{m}$. É possível observar, que diferentemente das outras Figuras, esta não possui excesso de polioliol, deixando claro que todos os reagentes envolvidos na reação foram consumidos. Pode-se observar também, que as células apresentam um perfil mais fechado, mostrando que a razão utilizada influencia neste aspecto da formação da espuma.

Após realizadas estas análises, as espumas foram submetidas ao método de soxhlet para avaliar o grau de reticulação e densidade aparente dos materiais obtidos em laboratório. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 11.

Tabela 11 – Grau de reticulação e densidades obtidas para as espumas de PU obtidas através do polioliol 2, com diferentes razões molares.

Amostra	Reticulação (%)	Densidade Aparente (kg/m³)
Razão molar NCO/OH 0,6	54,3	---
Razão molar NCO/OH 0,7	71,1	178,6 ± 3,8
Razão molar NCO/OH 0,8	90,5	129,6 ± 4,5
Razão molar NCO/OH 0,9	96,5	123,3 ± 4,1
Razão molar NCO/OH 1	99,2	118,9 ± 7,3

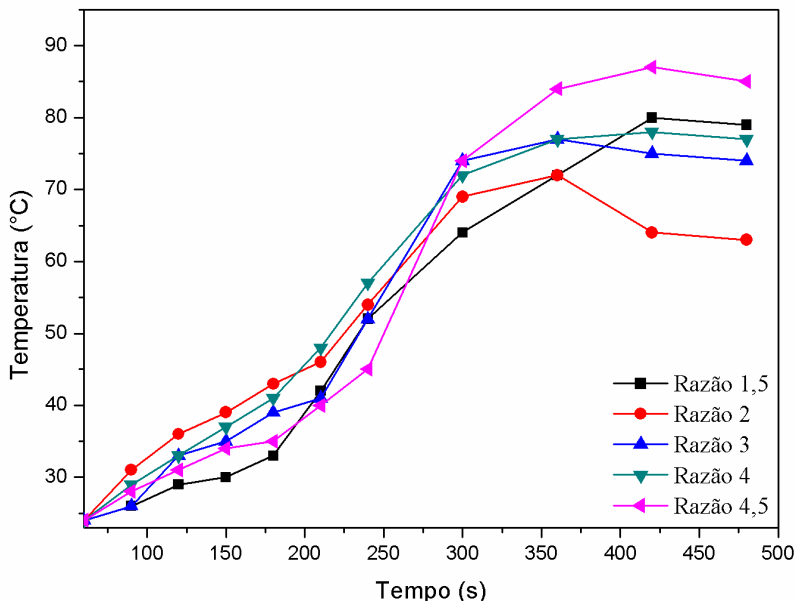
O grau de reticulação das amostras foi realizado em todas as amostras. Da mesma maneira que os polímeros sintetizados com o polioliol 1 o grau de reticulação se apresentou de maneira crescente em relação ao aumento da razão NCO/OH presente no meio reacional, e a densidade um decréscimo, sendo possível visualizar nas microscopias o excesso de polioliol oligomérico presente, o que faz com que a densidade aparente do material se torne mais elevado.

Os elevados graus de reticulação do material se deve à presença de ligação entre as hidroxilas presentes no MAG e DAG, fazendo com que haja a formação de ligações cruzadas entre as ligações OH presente no polioliol com as ligações NCO presentes no diisocianato. A densidade também mostra que houve mais interação quando utilizado o polioliol2, pois há menos presença de polioliol oligomérico entre as células da espuma, fazendo com que a densidade tenha uma diminuição gradativa em relação as espumas obtidas com o polioliol 1, sendo que é conhecido que a densidade aparente das espumas não tem relação com o tamanho de poro e com a formação de segmentos rígidos ou flexíveis (THOMSON, 2005).

4.4.3 PUs obtidas em massa a partir do polioliol 3

As espumas obtidas utilizando o polioliol 3 (constituído de MAG, DAG e TAG) foram obtidas com razão molar NCO/OH apresentada na parte de materiais e métodos. Conforme mencionado o meio reacional, para cada amostra, foi agitado durante 60 segundos a 3.000 rpm. A verificação da temperatura foi aferida com termômetro digital a fim de obter o perfil de expansão das espumas. Como nas expansões anteriores foi observado anteriormente, a expansão inicia com o aumento abrupto da temperatura e cessa no momento em que ela torna-se constante. Na Figura 4.14 é possível observar o perfil obtido quando foi utilizado o polioliol 3 para a polimerização.

Figura 4.14 – Gráfico relacionando temperatura pelo tempo na polimerização utilizando polioli 3.

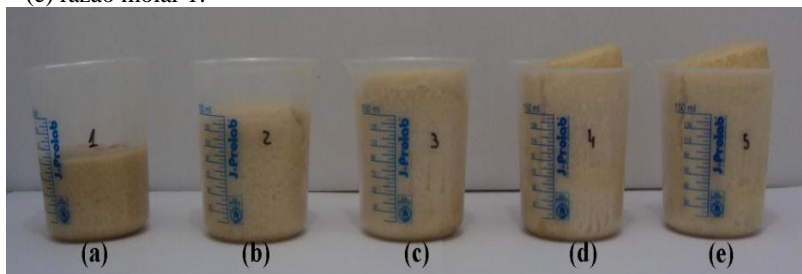


Para a polimerização utilizando o polioli 3 observou-se uma maior linearidade das curvas em relação a temperatura. As expansões começaram efetivamente após 200 segundos de polimerização, sendo que quando utilizada a razão NCO/OH 0,6 as temperaturas não chegaram a 60°C, resultando em uma expansão não significativa e o material não apresentou cura.

Já para as demais razões, além de apresentarem cura, também tiveram uma maior temperatura durante a reação, sendo que as mais elevadas foram encontradas em aproximadamente 420 segundos, chegando em 101°C para as razões 0,9 e 1, e posteriormente tendo um abaixamento de temperatura. Além disto, estas amostras apresentaram expansão significativa.

A amostra com razão molar NCO/OH 0,6 não apresentou cura, assemelhando-se às realizadas com os demais polióis, devido ao excesso de grupamentos OH presente no meio reacional, sendo o radical NCO não suficientes. Na Figura 4.15 é possível observar o crescimento das espumas nas reações que foi utilizado o polioli 3 como fonte de hidroxila.

Figura 4.15 - Crescimento das PUs, em polimerização realizada com polioli 3 (a) razão molar 0,6 – (b) razão molar 0,7 – (c) razão molar 0,8 – (d) razão molar 0,9 – (e) razão molar 1.

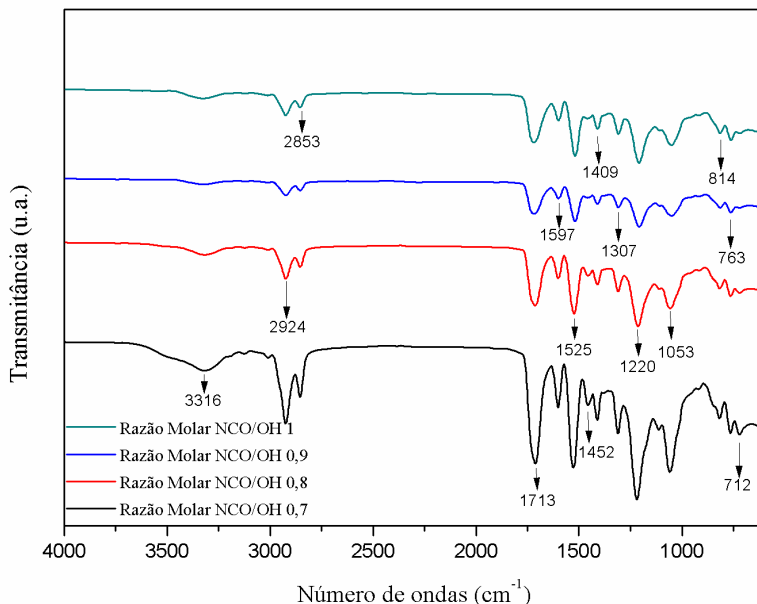


Pela Figura é possível observar que o crescimento se dá, como nos outros casos, pela razão molar utilizada, sendo esta de maneira crescente. Quando utilizada a razão molar NCO/OH 0,9 e 1 as amostras apresentaram praticamente o mesmo crescimento, apesar da quantidade de diisocianato nas reações serem distintas.

As espumas formadas que apresentaram cura foram caracterizadas por FTIR a fim de observar a formação de ligações uretanas e presença de polioli ou diisocianato residual. Na Figura 4.17 é possível visualizar os espectros obtidos.

Pelos espectros obtidos é possível verificar a formação de ligações uretanas que são evidenciadas nas ligações presentes em 1713 cm^{-1} (VALÉRIO, ARAÚJO & SAYER, 2013) e nas ligações que se encontram na região de 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (ZANETTI-RAMOS *et al.*, 2006). Os picos nas regiões 2853 cm^{-1} e 2924 cm^{-1} são característicos de estiramento C–H, e na região de 1200 cm^{-1} é possível observar a presença de ligações C=O =C (BARNES *et al.*, 2011). Quando utilizada razões molares inferiores a 0,9 é possível observar o estiramento presente em 3316 cm^{-1} , o qual é caracterizado pelas ligações O–H (STUARD, 2004), evidenciando o polioli em excesso que o meio reacional possui, afetando assim na espuma final.

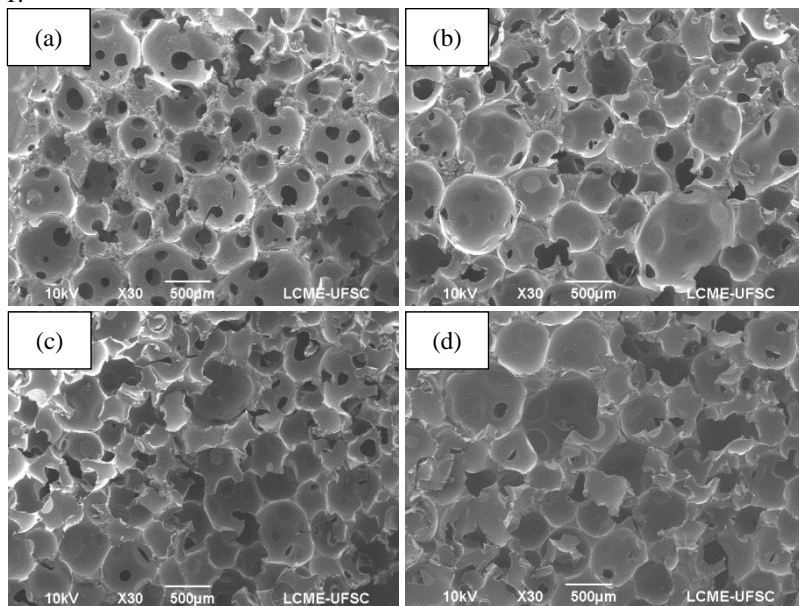
Figura 4.16 - Espectro de FTIR obtido para as espumas de PU utilizando o polioliol 3.



As espumas formadas foram submetidas a caracterização por MEV, a fim de visualizar a morfologia das células.

A Figura 4.17 mostra a morfologia dos materiais quando polimerizações realizadas a partir do polioliol 3. A morfologia dos polímeros se mostrou semelhante às encontradas nas reações utilizando os polióis 1 e 2. Quando utilizada a razão NCO/OH 0,7 as células formadas possuem caráter aberto, consistindo em tamanho médio de $609 \pm 171 \mu\text{m}$. É possível visualizar o excesso de polioliol presente entre as células, corroborando, assim, com os resultados obtidos para as análises de FTIR tanto para as espumas com razão molar NCO/OH 0,7.

Figura 4.17 – MEV das espumas de PU quando utilizado o poliols (a) razão molar 0,7, (b) razão molar 0,8, (c) razão molar 0,9 e (d) razão molar 1.



As células formadas quando utilizada a razão 0,8 apresentam uma composição mista de células abertas e fechadas, com tamanho médio de $538 \pm 159 \mu\text{m}$. Nesta microscopia é possível visualizar a presença de poliols oligomérico entre as células, confirmando o resultado obtido pela caracterização de FTIR. A Figura 4.17(c) apresenta morfologia com células de tamanho $503 \pm 120 \mu\text{m}$ e a maioria é caracteristicamente fechada, não sendo possível visualizar excesso de poliols entre as células formadas.

Já na microscopia apresentada na Figura 4.17(d) não é verificado excesso de produto da reação em sua morfologia. As células apresentam tamanho médio $580 \pm 132 \mu\text{m}$, porém são caracterizadas por possuírem segmentos fechados. Os resultados obtidos para grau de reticulação e densidade aparente das amostras estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12 – Grau de reticulação e densidades obtidas para as espumas de PU obtidas através do polioli 3, com diferentes razões molares.

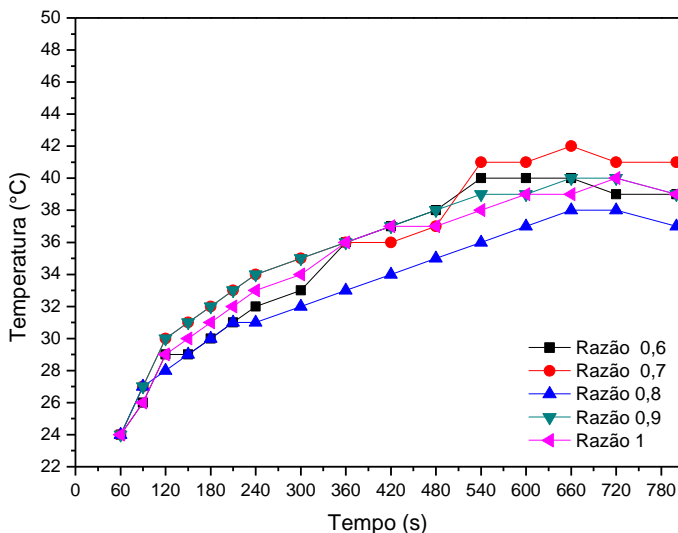
Amostra	Reticulação (%)	Densidade Aparente (kg/m³)
Razão molar NCO/OH 0,6	50,6	---
Razão molar NCO/OH 0,7	64,3	189,9 ± 4,1
Razão molar NCO/OH 0,8	92,2	125,5 ± 3,5
Razão molar NCO/OH 0,9	98,4	110,9 ± 6,7
Razão molar NCO/OH 1	98,4	95,3 ± 3,2

É possível visualizar que conforme o aumento da reticulação houve a diminuição da densidade aparente, conforme ocorreu nas reações utilizando os polióis 1 e 2. Os materiais com razão molar NCO/OH 0,9 e 1 apresentaram o mesmo teor de reticulação, indicando o seu máximo, e mostrando, neste caso, que o grau de reticulação está ligado a morfologia do material obtido, sendo que foi observado pelas Figuras 4.17(c) e 4.17(d) que ambas possuem células, em sua maioria, fechadas, logo se constata que há um alto teor de ligações cruzadas presentes nas espumas (VILAR, 2008). Quando os valores apresentaram menor reticulação (razão molar NCO/OH 0,6 e 0,7) provavelmente foi consequência do excesso de hidroxila no meio reacional, fazendo com que o polioli oligomérico em excesso ser fosse removido.

4.4.4 PUs obtidas em massa a partir do OM

As reações também foram realizadas utilizando um dos precursores da reação de glicerólise (realizada para obtenção dos polióis). As polimerizações foram realizadas com as mesmas razões molares utilizadas para os casos anteriores. Durante a formação da espuma foi realizada a verificação da temperatura, pelo tempo de crescimento. Os valores obtidos estão expressos na Figura 4.18.

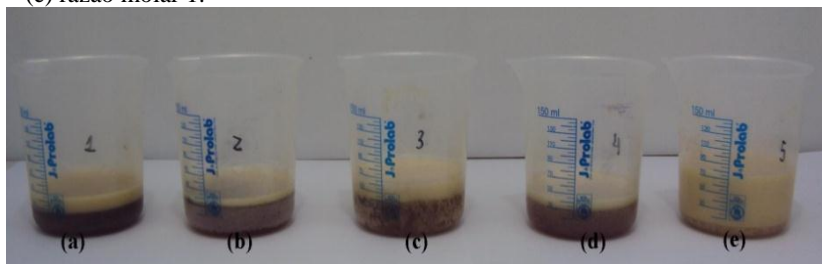
Figura 4.18 - Gráfico relacionando temperatura pelo tempo na polimerização utilizando OM.



Diferentemente de quando utilizado os polióis provenientes deste mesmo OM não houve uma grande exotermicidade na reação, refletindo diretamente na taxa de crescimento destas espumas. A temperatura máxima atingida foi de 42°C foi alcançada quando utilizou a razão molar NCO/OH 0,7, porém em todas as outras razões chegou-se a temperaturas de 40 °C.

Isto está relacionado ao fato de que o OM possui menor IH que os demais polióis utilizados neste trabalho, conseqüentemente, é utilizada menor concentração de diisocianato, o que pode estar relacionado diretamente com a temperatura atingida durante a reação, já que este é responsável pela formação de ligações uretanas, e estas ligações são responsáveis pela liberação de calor da reação de formação de PU. Na Figura 4.19 está exposto o crescimento que as reações obtiveram.

Figura 4.19 - Crescimento das PUs, em polimerização realizada com o OM (a) razão molar 0,6 – (b) razão molar 0,7 – (c) razão molar 0,8 – (d) razão molar 0,9 – (e) razão molar 1.



É possível verificar na Figura 4.19 que nenhuma das razões molares apresentou crescimento em potencial das espumas, mesmo sendo realizado com o mesmo procedimento anteriormente. Tampouco houve expansão dos materiais obtidos utilizando o óleo como polioli. Este fato pode estar relacionado com a baixa qualidade do OM utilizada no presente trabalho, como foi constatado nas caracterizações realizadas.

Como não houve expansão dos materiais obtidos, estes foram somente caracterizados por seu grau de reticulação. As amostras caracterizadas foram as com razão molar NCO/OH 0,6 e 1. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Grau de reticulação obtido para os materiais obtidos com OM em diferentes razões molares.

Amostra	Reticulação (%)
Razão molar NCO/OH 0,6	38,8
Razão molar NCO/OH 1	52,5

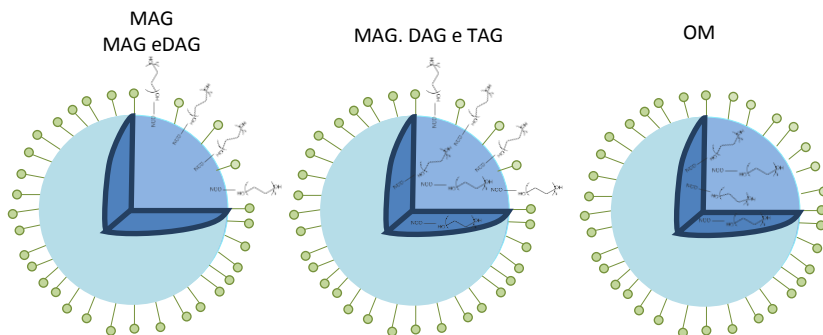
Apesar de não formar espumas, os polímeros apresentam altos percentuais de reticulação, este fato deve-se possivelmente pelo tipo de diisocianato utilizado (SZYCHER, 2013). Porém, mesmo reticulado não houve expansão do material, o que indica que este OM não é indicado para polimerização de PU em espuma em sua forma pura.

A partir dos experimentos realizados para a formação de espuma, pode-se observar que a expansão de PU ocorre com mais facilidade e de formas mais expressivas quando utilizando o Polioli 3. Os experimentos apresentaram elevados teores de reticulação independente do polioli utilizado.

4.5 POLIURETANAS OBTIDAS EM MINIEMULSÃO

Na síntese de PU via polimerização em miniemulsão, as reações ocorreram utilizando razão molar mais elevada (1,5) que nas reações em massa. Isto é importante, pois o diisocianato tende a reagir com a interface da água, fazendo que este excesso seja necessário (TIARKS, LANDFESTER & ANTONIETTI, 2001; LI, CHIU & DON, 2006). Estas reações foram realizadas por método descrito na Figura 3.5. Por se tratar de quatro polimerizações com polióis distintos, houve diferentes interações entre os monômeros envolvidos. O OM possui caráter hidrofóbico, fazendo com que a polimerização ocorresse dentro do núcleo, já para os polióis contendo MAG (poliol 1), MAG e DAG (poliol 2) e MAG, DAG e MAG (poliol 3), que possuem caráter anfifílico, ocorre uma interação interfacial em meio aquoso, sendo que as moléculas podem agregar de maneiras distintas, onde possivelmente a parte hidrofílica agrega no exterior da gota e a parte hidrofóbica na parte interna (HERNÁNDEZ *et al.*, 2005). Estas interações são melhores visualizadas na Figura 4.20.

Figura 4.20 – Possíveis interações entre os polióis e isocianatos nas reações realizadas em miniemulsão.

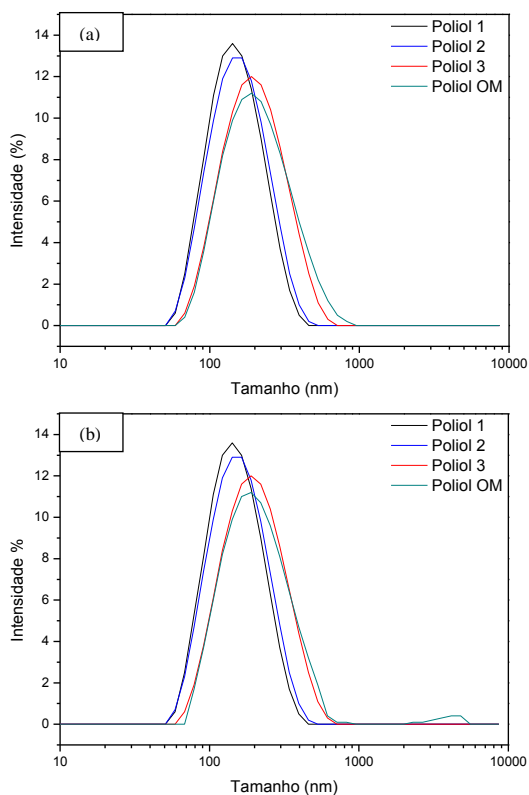


Fonte: autor.

Durante as reações foram realizadas análises de DLS a fim de verificar a distribuição e o tamanho das partículas em relação a intensidade (Figura 4.21 (a) e 4.21 (b)). Pelas análises obtidas é possível observar que as miniemulsões se mantiveram com estabilidade coloidal ao longo da reação, tendo uma distribuição com tamanhos mais estreita

quando utilizados os polióis 1 e 2. Quando utilizando o poliól 3 e o OM os picos se mostraram mais largos e com perfis semelhantes, porém ao final da reação da polimerização realizada com OM, foi observado um pequeno pico de partículas micrométricas, indicando uma menor estabilidade das partículas formadas. Acredita-se que o mesmo não ocorreu com as demais polimerizações, pois como é conhecido MAG e DAG são surfactantes e neste caso podem ter a função de tensoativos ligados covalentemente às partículas, fazendo com que a reação se mantivesse com a estabilidade controlada ao longo do tempo.

Figura 4.21 – Picos obtidos para a distribuição do tamanho de partículas nas reações realizadas em miniemulsão (a) início da reação e (b) final da reação.



Esta dupla função atribuída a MAG e DAG são responsáveis também pelos menores diâmetros de partículas obtidos nas

miniemulsões obtidas com os polióis 1 e 2. No caso da reação M1 realizada com o poliol que possui um IH elevado em relação aos outros utilizados ocorreu uma diminuição de D_p ao longo do tempo, sendo isto atribuído ao fato de necessitar de mais diisocianato, devido ao alto IH do material, conseqüentemente tem-se um teor mais elevado de ciclohexano no meio reacional. Logo, o ciclohexano utilizado para a solubilização do IPDI foi evaporado ao longo da reação. Os tamanhos de partículas e a polidispersão dos materiais obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura (TIARKS, LANDFESTER & ANTONIETTI, 2001; ZANETTI-RAMOS et al., 2006; VALÉRIO, ARAÚJO & SAYER, 2013a; VALÉRIO et al., 2013b).

Os resultados obtidos nas medidas de tamanho de partícula durante a reação são observados na Tabela 14 e a avaliação do grau de reticulação dos polímeros obtidos por miniemulsão estão expressos na Tabela 15.

Tabela 14 - Avaliação do diâmetro médio das partículas e do índice de polidispersão da distribuição do tamanho das gotas iniciais de monômero e das partículas finais de polímero.

Reação	D_{p_i} (nm)	PdI_i	D_{p_f} (nm)	PdI_f
M1	138 ± 1,4	0,147 ± 0,001	123 ± 0,6	0,145 ± 0,001
M2	141 ± 0,9	0,141 ± 0,009	143 ± 1,3	0,161 ± 0,006
M3	179 ± 0,9	0,177 ± 0,003	178 ± 0,9	0,181 ± 0,001
OM1	185 ± 0,3	0,191 ± 0,003	182 ± 2,5	0,204 ± 0,02

Tabela 15 – Grau de reticulação e razão uretano/uréia dos polímeros obtidos pela técnica de miniemulsão.

Reação	Grau de reticulação (%)	Razão uretano/uréia
M1	60,23	0,54
M2	33,37	1,55
M3	27,12	0,96
OM1	23,02	1,18

A reação M1, utilizando o poliol constituído de MAG apresentou maior percentual de material reticulado em relação aos outros. Isto é devido ao maior teor de hidroxilas presentes na massa de poliol e a maior taxa de formação de ureia, que tem como característica elevados teores de reticulação (VALÉRIO et al., no prelo).

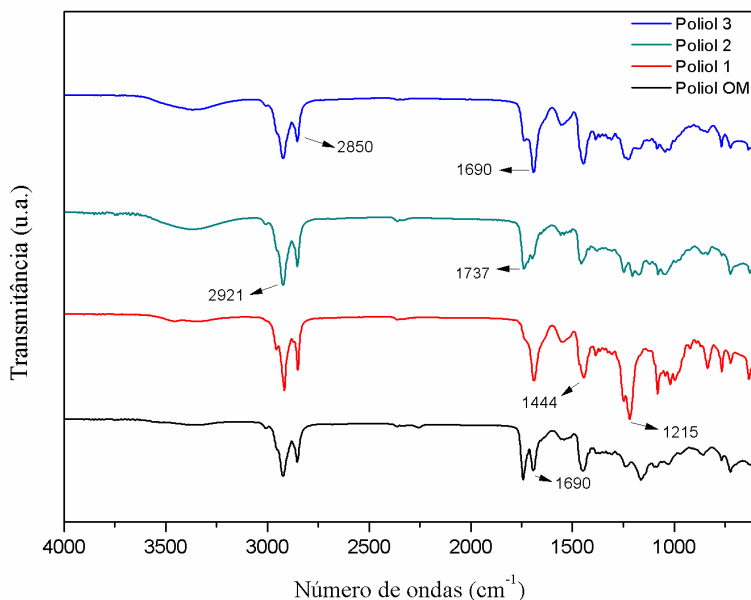
O material obtido pela reação M2 possui uma reticulação de 33,37%, enquanto o polímero obtido na reação M3 apresentou menor

reticulação (27,12%). Ao verificar os valores obtidos para a razão de uretano/ureia, compreende-se uma diferença elevada este fato é devido ao solvente utilizado na extração soxhlet. O tolueno não é um bom solvente para ureia, somente para uretana, logo o grau de reticulação é praticamente a ureia não solubilizada (VALÉRIO *et al.*, no prelo).

Quando avaliado o percentual de material reticulado para a reação realizada com o OM foi observado um baixo grau de reticulação, esta diminuição em relação aos polímeros encontrados em massa é devido a característica do diisocianato IPDI, que possui uma reatividade de apenas 0,15 com a hidroxila funcional do polioliol, enquanto o diisocianato utilizado em massa (MDI), possui a reatividade de 1 em relação aos hidrogênios ativos (SZYCHER, 2013) e como a OM apresenta menor IH e funcionalidade que os demais polióis, há menor interação entre as cadeias.

A caracterização dos materiais poliméricos obtidos foi realizada do FTIR, podendo-se visualizar os grupos formados. O espectro pode ser observado na Figura 2.23.

Figura 4.22 – Espectro de FTIR para os polímeros obtidos pela técnica em miniemulsão.



Os picos encontrados na região de 2921 cm^{-1} e 29850 cm^{-1} são característicos da presença de grupamentos metil. A banda presente em 1690 cm^{-1} , em todos os espectros, são características da formação de ureia, enquanto no pico em 1737 cm^{-1} evidencia a formação de ligações uretana, este pico também se encontra em todos os espectros. A maior formação de ureia é evidenciada nas reações M1 e M3, o que corrobora com os resultados obtidos para grau de reticulação.

Com esses experimentos foi possível confirmar que a polimerização em miniemulsão para a obtenção de nanopartículas de PUU podem ser realizadas utilizando os polióis preparados no presente trabalho. Os valores obtidos para o tamanho de partícula quando utilizado o poliól 1, 2 e 3 são inferiores ao de quando utilizando o OM, mostrando que a modificação realizada conduz a polímeros com características distintas do que as esperadas.

5 CONCLUSÃO

Polímeros formados em massa com uma razão NCO/OH de 0,6 apresentaram baixa massa molar e grau de reticulação inferior aos polímeros, ocorreu à expansão, impedindo a formação de espuma. Isto ocorreu devido a baixa quantidade de NCO presente no meio reacional. Foram obtidas espumas com razões mais elevadas de NCO/OH (0,8, 0,9 e 1) ao utilizar o polioli1. Quando utilizado o polioli2 e 3 foram obtidas espumas com razões molares NCO/OH de 0,7 a 1. Ao utilizar uma razão elevada de NCO/OH com apenas o óleo de mamona como polioli, observou-se a formação de baixa massa molar e baixo grau de reticulação, em relação aos outros. A análise de composição do OM utilizado mostrou um teor de ácido ricinoleico de 57%, o que ajuda a explicar a não formação de espuma durante a polimerização. As espumas formadas com os polióis 1, 2 e 3 apresentaram somente formação de PU, e não de poliureia, devido ao baixo percentual de água presente na reação. A morfologia das espumas apresenta variações consideráveis de tamanho de acordo com o polioli utilizado na reação, sendo que quando utilizado o polioli 1 elas apresentaram tamanhos inferiores a 500 μm , provavelmente devido a maior viscosidade o que cria uma maior resistência a expansão. A razão NCO/OH influenciou na formação destas células, sendo que com razões mais baixas não apresentaram cura, e com razão 0,8, apesar de haver cura, é evidente o excesso de polioli presente, que é visível pela microscopia com a presença de oligômeros livres (grau de reticulação mais baixo), o que faz com que a densidade aparente das espumas se torne mais elevado devido o polioli não reagido presente em meio da espuma.

Reações realizadas em miniemulsão foram obtidas com D_p estáveis ao longo da reação. Quando utilizado o polioli com maior teor de MAG houve diminuição do tamanho da partícula, sendo este fato atribuído a maior percentual de ciclohexano utilizado para solubilização do diisocianato utilizado nesta polimerização. Como as reações foram realizadas todas com a mesma razão molar, o cálculo é efetuado pelo IH que o polioli apresenta, conseqüentemente quando há maior IH, maior será o teor de diisocianato utilizado e evidentemente haverá mais ciclohexano no meio reacional. Durante as reações realizadas com o polioli 2, 3 e OM não foi observado mudança no tamanho da partícula. A polidispersão do material também não foi afetada pelo tempo. A conversão se mostrou mais favorável quando utilizado os polióis sintetizados em laboratório do que quando utilizado o OM de baixa

qualidade, muito provavelmente pelo fato deste óleo conter impurezas e maiores teores de outros ácidos graxos. Quanto ao grau de reticulação pode-se observar que o meio reacional é um fator determinante nesta propriedade mecânica do polímero, pois com os resultados obtidos tem-se um comportamento contrário ao em massa. Os espectros de FTIR comprovam a formação de PUU em todas as polimerizações realizadas em miniemulsão.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Análises de absorção atômica em chama nos polióis 2 e 3 para verificação de alguma contaminação de metal pesado em decorrência da utilização da glicerina bruta;
- Realizar mais ensaios de propriedade mecânicas das espumas obtidas;
- Investigações aprofundadas entre as interações do poliol, diisocianato e água durante as reações em miniemulsão;
- Estudo da morfologia das nanopartículas;
- Estudo da encapsulação de fármacos hidrofóbicos com poliol rico em MAG.

REFERÊNCIAS

AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GAS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS -ANP. “**Boletim Mensal de Biodiesel**”, disponível em <www.anp.gov.br>. Acessado em 10 de janeiro de 2014.

ALMEIDA, C. L.; GONÇALVES, D.; PINTO, M. R.; AKCELRUD L. síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 2: Correlações entre morfologia e comportamentos térmico e mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 193-201, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -*Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics*¹ – **ASTM D 1622-03**, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids* – **ASTM D 1957-86**, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics* – **ASTM D 2765-11**, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials—Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams* – **ASTM D 3574-03**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -*Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography*¹– **ASTM D 6584**, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS -*Standard Test Method for Determination of Total Monoglycerides, Total Diglycerides, Total Triglycerides, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography*¹– **ASTM D 6584-13**^{e1}, 2014.

ANTONIETTI, M.; LANDFESTER, K. Polyreactions in miniemulsions. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 689-757.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11115**:Substâncias graxas – Determinação do índice de acidez. Rio de Janeiro, 1997.

ASUA, J. M. Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, disponível em<<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.02.009>> 2014.

ASUA, J. M. Miniemulsion Polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 1283-1346.

BARNES, D. H.; JUGDAOSINGH, R.; KIAMIL, S.; BEST S. M. Shelf Life and Chemical Stability of Calcium Phosphate Coatings Applied to Poly Carbonate Urethane Substrates. **Journal of Biotechnology & Biomaterials**, disponível em<<http://omicsonline.org/2155-952X/2155-952X-1-112.digital/2155-952X-1-112.html>>, 2011.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, I. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicações em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-3019.

BOUCHEMAL, K., BRIAÇON, S.; PERRIER, E.; FESSI, H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimization. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 280, p. 241-251, 2004.

CANEVAROLO, S. V.; **Ciência dos Polímeros**, 2ª ed, São Paulo, 2007.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C.; CHIERICE, G. O. Biodegradation of Polyurethane Derived from Castor Oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 201-206.

CARDOSO, O. B.; MUSYANOVYCH, A.; LANDFESTER, K.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H.; MEIER, M. A. R. ADMET Reactions in Miniemulsion. **Journal of Polymer Science, Part: A: Polymer Chemistry**, v. 52, p. 1300-1305.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. “**Séries Históricas De Produção Por Produtos**”, disponível em <www.conab.gov.br>. Acesso em 18 de setembro de 2013.

DOW. **Dow polyurethanes - Flexible Foams**. 2ª Edição, 1997.

FELIZARDO, P.; MACHADO, J./ VERGUEIRO, D.; CORREIA, M. J. N.; GOMES, J. P.; BORDADO, J. M.; Study on the glycerolysis reaction of high free acid oils for use as biodiesel feedstock. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1225-1229.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. “**FAO Statistical Yearbook 2013 – World Food and Agriculture**”. Disponível em <www.fao.org.br>. Acessado em fevereiro de 2014.

FREDMANN, B.; BUTTERFIELD R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FREGOLENTE, L. V.; FREGOLENTE, P. B. L.; CHICUTA, A. M.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL FILHO, R.; WOLF-MACIEL, M. R. Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, p. 1524-1528, 2007.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405–416, 2001.

GANDINI, A.; Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. **Macromolecules**, v. 41, p. 9492-9504, 2008.

GAO, C.; VOUNG, J.; ZHANG, Q. LIU, Y.; YIN, Y. One-step seeded growth of Au nanoparticles with widely tunable sizes. **Nanoscale**, v. 4, p. 2875-2878, 2012.

GARRISON, T. F.; KESSLER, M. R.; LAROCK, R.C. Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings. **Polymer**, v. 55, p. 1004-1011, 2014.

GÜNER, F. S.; YAGCI, Y.; ERCIYES, A. T. Polymers from triglyceride oils. **Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 633-670, 2006.

HIDAWATI, E. N.; SAKINAH, A. M. M. Treatment of Glycerin Pitch from Biodiesel Production. **International Journal of Chemical and Environmental Engineering**, v. 2, p. 309-313, 2011.

HOOD, M. A.; WANG, B.; SANDS, J. M.; SCALA, J. J.; BEYER, F. L. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. **Polymer**, v. 51, p. 2191-2198, 2010.

HU, S.; LI, Y.; Polyols and Polyurethane Foams from Acid-Catalyzed Biomass Liquefaction by Crude Glycerol: Effects of Crude Glycerol Impurities. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 40730-40739, 2014.

HU, S.; WAN, C.; LI, Y.; Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. **Bioresource Technology**, v. 103, p. 227-233, 2012.

INSTITUTO ADOLF LUTZ – **NORMA 012/IV** - 012/IV Perda por dessecação (umidade) – Secagem direta em estufa a 105°C. *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos* - 4ª Edição, 1ª Edição Digital, p. 98-99, 2008.

INSTITUTO ADOLF LUTZ – **NORMA 018/IV** - Resíduo por incineração - Cinzas *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos* - 4ª Edição, 1ª Edição Digital, p. 105-106, 2008.

IONESCU, M. “**Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane**”. Editora Rapra Technology, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, UK 2008.

JANG, W.; KRAYNIK, A. M.; KYRIAKIDES, S.; On the microstructure of open-cell foams and its effect on elastic properties. **International Journal of Solids and Structures**, v. 45, p. 1845-4875, 2008.

LI, C. H.; CHIU, W. Y.; DON, T. M. Preparation of Polyurethane Dispersions by Miniemulsion Polymerization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, p. 4870-4881, 2005.

LI, X.; BASSO, M. C.; FIERRO, V.; PIZZI, A.; CELZARD, A. Chemical Modifications of Tannin/Furanic Rigid Foams by Isocyanates and Polyurethanes. **Ciencia y Tecnología**, v. 14, p. 257-265, 2012.

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S.; Plant Oil Renewable Resources as Green Alternatives in Polymer Science. **Chemical Society Reviews**, v. 36, p. 1788-1802, 2007.

MENDES, D. B.; SERRA, J. C. V.; Glicerina: uma abordagem sobre a produção e o tratamento. **Revista Liberato**, v. 13, p. 59-67, 2012.

MIAO, S.; ZHANG, S.; SU, Z.; WANG, P.; **Synthesis of Bio-based Polyurethanes from Epoxidized Soybean oil and Isopropanolamine**. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, p. 1929-1936, 2013.

MONTEAVARO, L. L.; RIEGEL, I. C.; PETHZHOLD, C. L.; SAMIOS, D. Thermal Stability of Soy-based Polyurethanes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 151-155, 2005.

MORETTO, E.; ALVES, R. F.; “**Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análises)**”. Florianópolis: Editora UFSC, 1986.

MORI, Y.; NAGAKIRI, H.; KONDO, H.; MURASE, T.; TOKIMITSU, I.; TAJIMA, N. Dietary diacylglycerol reduces postprandial hyperlipidemia and ameliorates glucose intolerance in Otsuka Long-Evans Tokushima Fatty (OLETF) rats. **Nutrition**, v. 21, p. 933-939, 2005.

MURASE, T.; AOKO, M.; TOKIMITSU, I. Supplementation with α -linolenic acid-rich diacylglycerol suppresses fatty liver formation accompanied by an up-regulation of β -oxidation in Zucker fatty rats. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1733, p. 224– 231, 2005.

MUTLU, H. **Sustainable, efficient approaches to renewable platform chemicals and polymers**. Karlsruhe Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich Genehmigte, Tese de PhD, 2012.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. R.; Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, p. 10-30, 2010.

NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V.; Glycerolysis of Fat and Methyl Esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, p. 419-425, 1997.

NUNES, M. R. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)₂/TBHP[#]. **Química Nova**, v.31, p. 818-821, 2008.

ODIAN, G.; “**Principles of Polymerization**”. Hoboken, New Jersey. Editora John Wiley, 2004.

OGUNNIYI, D. S.; Castor Oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

PACHECO, M. F. M.; FIORIO, R.; ZATTERA, A. J.; ZENI, M.; CRESPO, J. S. Efeito da concentração de segmentos rígidos nas propriedades físico-mecânicas, químicas e na morfologia de elastômeros microcelulares de poliuretano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, p. 234-239, 2007.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M. **The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material**. RSC Green Chemistry Book Series, p. 2, 2008.

PETROVIC, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, v. 48, p. 109-155, 2008.

PRADHAN, K. C.; NAYAK, P. L. Synthesis and Characterization of Polyurethane Nanocomposite from Castor Oil- Hexamethylene Diisocyanate (HMDI). **Pelagia Research Library - Advances in Applied Science Research**, v. 3, p. 3045-3052, 2012.

RANDALL, D. & LEE, S. “**The polyurethane book**”. Editora John-Wiley. The United Kingdom, 2002.

REVISTA BIODIESELBR – “**Mamona, a Planta**”, disponível em <www.biodieselbr.com>. Acesso em janeiro de 2014.

REVISTA BIOESELBR – “**O Mercado da Glicerina**”, disponível em <www.biodieselbr.com>. Acesso em janeiro de 2014.

RIJCKEN, C. J. F.; SOGA, O.; HENNINK, W. E.; VAN NOSTRUM, C. F. Triggered destabilisation of polymeric micelles and vesicles by changing polymers polarity: An attractive tool for drug delivery. **Journal of Controlled Release**, v. 120, p. 131-148, 2007.

RIVALDI, J. D.; SARROUB, B. F.; FIORILLO, R.; SILVA, S. S. Glicerol de biodiesel. **Biociência & Desenvolvimento**, v. 37, p. 44-51, 2007.

RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, J.; CHÉCOT, F.; GNANOU, Y.; LECOMMANDOUX, S. Toward ‘smart’ nano-objects by self-assembly of block copolymers in solution. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 691-724, 2005.

SANTOS, J. S.; DORS, G.; OLIVEIRA, D.; BLANCO, S. F. M. M.; OLIVEIRA, J. V.; FURIGO Jr, A.; NINOW, J. L.; FELTES, M. M. C. Glycerolysis of fish oil catalyzed by a commercial lipase from *Rhizomucormiehei* in reaction media containing food grade surfactant. **Química Nova**, v. 36, p. 46-51, 2013.

SANTOS, N. B. L.; REZENDE, M. J. C., Produção de Monoacilgliceróis: Rotas e Catalisadores. **Revista Virtual de Química**, v. 4, p. 118-129, 2012.

SCHORK, F. J.; LUOL, Y.; SMULDERS, W.; RUSSUM, J. P.; BUTTÉ, A.; FONTENOR, K. Miniemulsion Polymerization. **Advances in Polymer Science**, v. 175, p. 129-255, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. “**Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**”. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2007.

SOARES, M. S.; **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de**

biodiesel. Dissertação de mestrado em Engenharia Química da Escola de Engenharia, USP, Lorena, 2012.

SONNTAG, N. O. V. Glycerolysis of Fats and Methyl Esters – Status, Review and Critique. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 59, p. 795-802, 1982.

STUARD, B. H. “**Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**”. Editora John-Wiley, 2004.

SUARES, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; Transformação de triglicerídeos em combustível, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica[#]. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

SUN, B.; ZUO, Y.; LI, J.; WANG, L.; TANG, K.; HUANG, D.; LUO, P.; LI, Y. High conversion self-curing sealer based on a novel injectable polyurethane system for root canal filling. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 3138-3145, 2013.

SZYCHER, M. “**Szycher’s handbook of Polyurethanes**”. Editora Taylor & Francis, 2ª edição, 2013.

TANAKA, R.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, H. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3810-3816, 2008.

TAY, G.; NANBO, T.; HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Polyurethane composites derived from glycerol and molasses polyols filled with oil palm empty fruit bunches studied by TG and DMA. **Thermochimica Acta**, v. 525, p. 190-196, 2011.

THAKUR, S.; KARAK, N. Castor oil-based hyperbranched polyurethanes as advanced surface coating materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 157-164, 2013.

THE AOCS LIPID LIBRARY. **Diacylglycerols: structure, composition, function and analysis**. Disponível em <www.lipidlibrary.aocs.org>. Acesso em janeiro de 2014.

THE AOCS LIPID LIBRARY. **Monoacylglycerols: structure, composition, function and analysis**. Disponível em <www.lipidlibrary.aocs.org>. Acesso em janeiro de 2014.

THE SOAP AND DETERGENT ASSOCIATION. “**Glycerine: an overview**”. Nova York, 1990.

THOMSON, T. “**Polyurethanes as Specialty Chemicals: Principles and Applications**”. Editora: CRC Press, Nova York, 2005.

TIARKS, F.; LANDFESTER, K.; ANTONIETTI, M. One-Step Preparation of Polyurethane Dispersions by Miniemulsion Polyaddition. **Journal of Polymer Science – Part A: Polymer Chemistry**, v. 39, p. 2520-2524, 2001.

VALÉRIO, A.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Preparation of Poly(Urethane-urea) Nanoparticles Containing Açai Oil by Miniemulsion Polymerization. **Polímeros**, v. 23, p. 451-455, 2013.

VALÉRIO, A.; FORTUNY, M.; SANTOS A. F.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Poly(urea-urethane) synthesis by miniemulsion polymerization using microwaves and conventional polymerization, **no prelo**.

VALÉRIO, A.; ROCHA, S. R. P.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Degradable polyurethane nanoparticles containing vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, p. 24-30, 2014.

VILAR, W. D. “**Química e Tecnologia dos Poli(uréia-uretano)s**”. 3ª edição. Rio de Janeiro, Brasil: Vilarconsultoria, 2008.

YANG, T., ZHANG, H., MU, H., SINCLAIR, A. J., & XU, X. Diacylglycerols from butterfat: Production by glycerolysis and short-path distillation and analysis of physical properties. **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, 81, 979–987, 2004.

ZANETTI-RAMOS, B. G.; LEMOS-SENNA, E.; SOLDI, V.; BORSALI, R.; CLOUTET, E. CRAMIL, H. Polyurethane nanoparticle from a natural polyol via miniemulsion technique. **Polymer**, v. 74, p. 8080-8087, 2006.

APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS

Neste capítulo são apresentados os cromatogramas obtidos ao longo do estudo de composição do óleo de mamona em termos de ácidos graxos e dos polióis obtidos.

A Figura 1A é o cromatograma obtido para o óleo de mamona de baixa qualidade utilizado neste trabalho. A Figura 2A é o cromatograma obtido para o produto da síntese do poliol 1. Quando caracterizado o poliol 2 foi obtido o cromatograma apresentado na Figura 3A. Por fim a Figura 4A representa os compostos frutos da reação de formação do poliol 3.

Cabe ressaltar novamente que todos os polióis foram sintetizados sob as mesmas condições reacionais, sendo elas:

- Razão molar (GL:OM) 5:1;
- Atmosfera inerte com Argônio;
- Temperatura de 225°C;
- Agitação constante de 300 rpm;
- 0,2% de catalisador em relação a massa total da reação.

Figura 1B – Cromatograma referente ao OM de grau técnico.
PAINEL:TRMACHL_GLICEROL

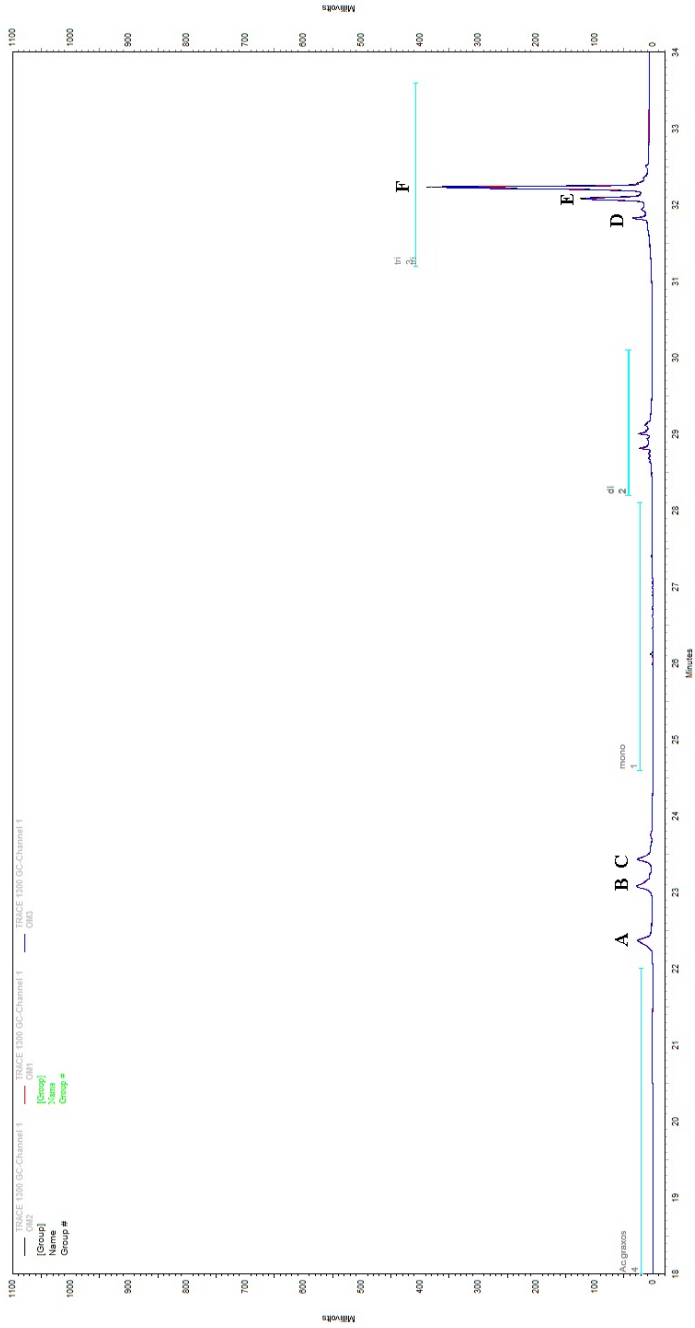


Figura 2B – Cromatograma referente ao polioli 1.

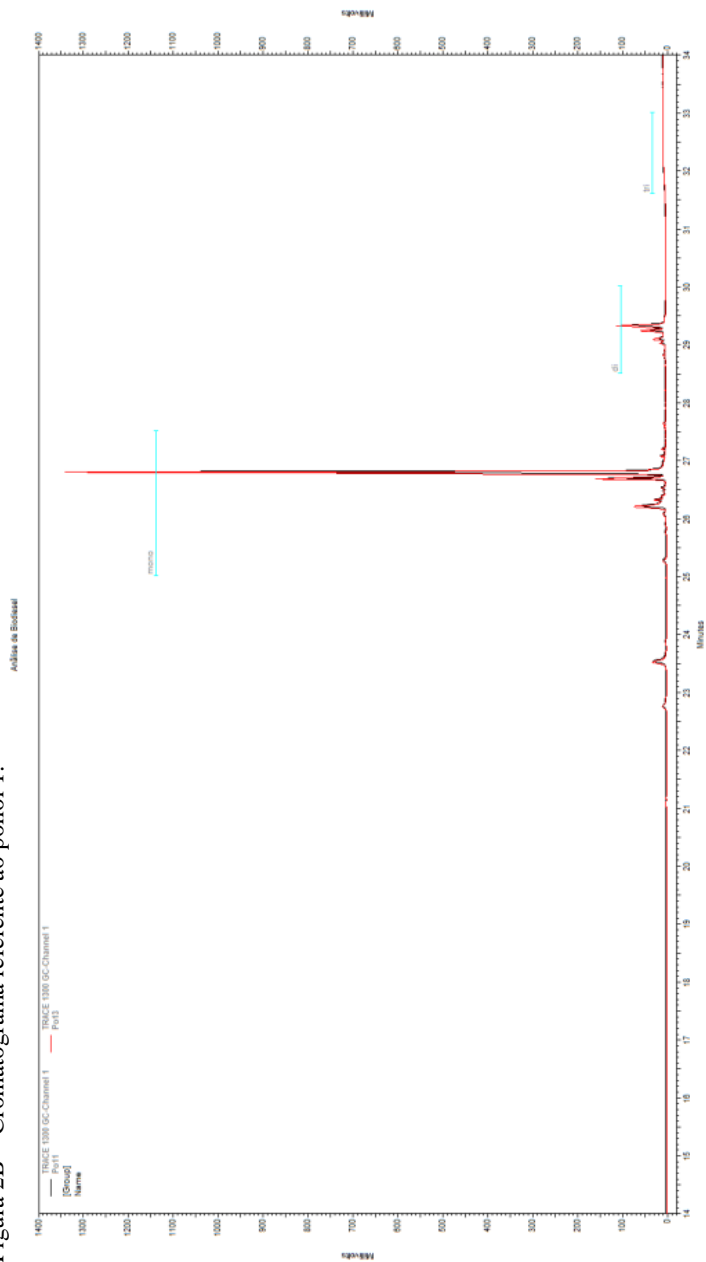


Figura 3B – Cromatograma referente ao poliol 2.

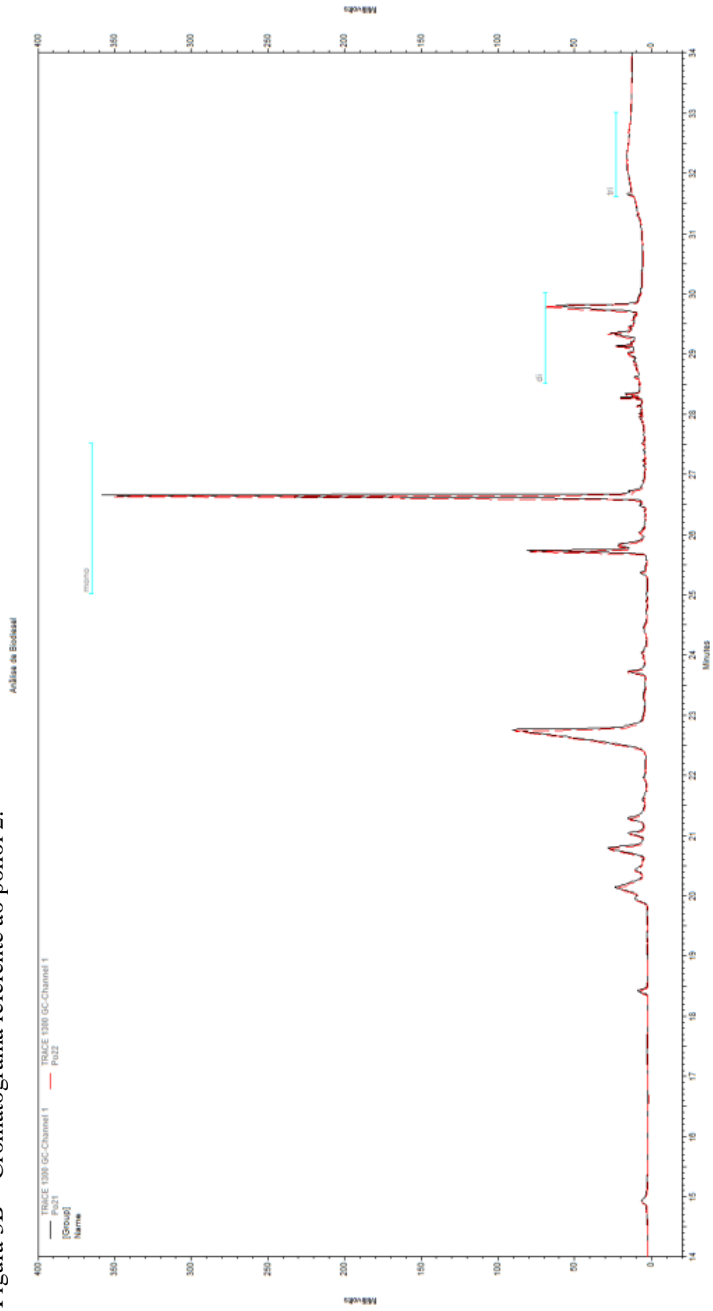


Figura 4B – Cromatograma referente ao polioli 3.

