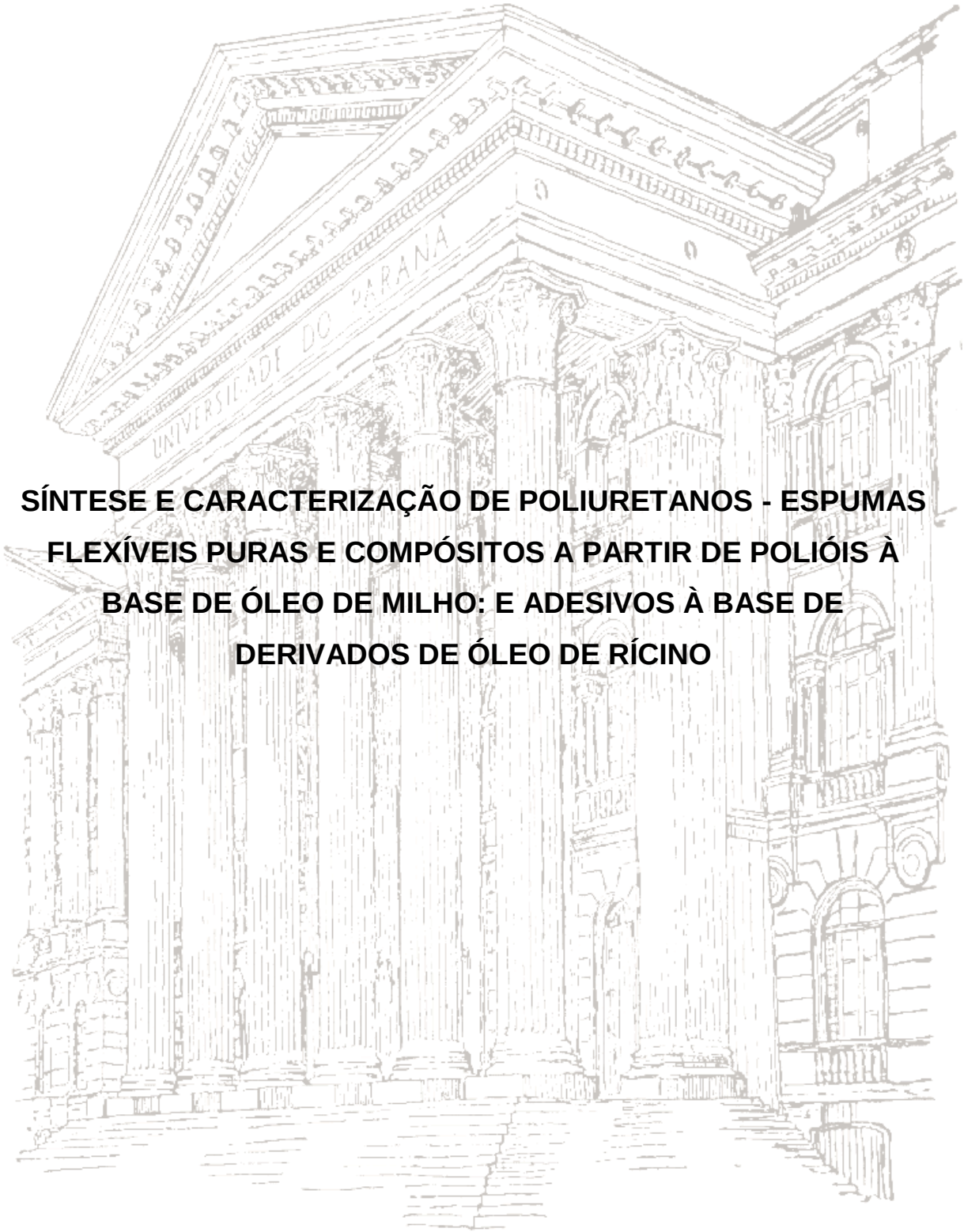
SIMONE ADRIANE DA SILVA



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANOS - ESPUMAS FLEXÍVEIS PURAS E COMPÓSITOS A PARTIR DE POLIÓIS À BASE DE ÓLEO DE MILHO: E ADESIVOS À BASE DE DERIVADOS DE ÓLEO DE RÍCINO

CURITIBA

2014

SIMONE ADRIANE DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANOS - ESPUMAS FLEXÍVEIS PURAS E COMPÓSITOS A PARTIR DE POLIÓIS À BASE DE ÓLEO DE MILHO: E ADESIVOS À BASE DE DERIVADOS DE ÓLEO DE RÍCINO

Tese de doutorado apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Química ao Programa de Pós-graduação em Química – Área de concentração Química Orgânica, do Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Drª Sônia Faria Zawadzki
Coorientador: Dr Luiz Pereira Ramos

CURITIBA
2014

S586s Silva, Simone Adriane da
Síntese e caracterização de poliuretanos : espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis à base de óleo de milho : e adesivos à base de derivados de óleo de rícino/ Simone Adriane da Silva. – Curitiba, 2014.
207 f. : il. color. ; 30 cm.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Sônia Faria Zawadzki – Co-orientador: Luiz Pereira Ramos.
Bibliografia: p. 196-207.

1. Óleo de milho. 2. Óleo de rícino. 3. Polimerização. 4. Polímeros orgânicos. I. Universidade Federal do Paraná. II.Zawadzki, Sônia Faria. III. Ramos, Luiz Pereira . IV. Título.

CDD: 547.28

TERMO DE APROVAÇÃO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANOS – ESPUMAS FLEXÍVEIS PURAS E COMPÓSITOS A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE MILHO E ADESIVOS À BASE DE DERIVADOS DE ÓLEO D RÍCINO"

por

SIMONE ADRIANE DA SILVA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:

Profª. Drª. Sônia Faria Zawadzki
Presidente - Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Instituto de Química – UFRGS

Profª. Drª. Bluma Guenther Soares
Instituto de Macromoléculas – UFRJ

Prof. Dr. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira
Dep. de Química – UFPR

Profª. Drª. Beatriz Helena Lameiro Noronha Sales Maia
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 27 de março de 2014.

“Ninguém é tão grande

Que ainda não possa

Aprender,

Nem tão pequeno que

Não possa ensinar.”

Autor desconhecido

Dedico este trabalho aos meus pais,

Meus eternos e amados guardiões

Marlene e Vanderli

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais por todo o amor, apoio e incentivo nos momentos bons e ruins ao longo desta jornada. Eles sofreram e vibraram comigo. Obrigada pai. Obrigada mãe. Eu não sei o que seria de mim sem meu porto seguro, VOCÊS.

À minha melhor amiga, minha irmã de coração Kátia Silveira, que vivenciou todo o meu sofrimento nos momentos ruins, sorriu comigo nas pequenas vitórias do dia a dia. A pessoa que mais me incentivou e colocou para cima quando eu mais precisei, que me ajudou na fase mais difícil da minha vida a qual eu tenho uma dívida enorme de gratidão, muito muito obrigada por fazer parte da minha vida, da minha história por me dar os sobrinhos mais lindos do mundo Matheus e Maria Vitória.

Aos meus orientadores profª Drª Sônia Zawadzki e prof. Dr Luiz Ramos os meus mais sinceros agradecimentos por todos os conhecimentos e ensinamentos durante o tempo de trabalho como DTI e de doutorado. À Sônia que me apresentou o mundo dos polímeros e que foi a responsável pelo meu reencontro e o resgate do meu amor pela química, obrigada por me ajudar a me encontrar como químico. Sônia eu não tenho palavras para expressar a minha gratidão por todo o suporte que tu me deste em toda esta jornada, eu tenho muito orgulho em dizer que Tu és a minha mãe científica, muito obrigada. Ao Luiz, que é um exemplo a ser seguido em termos de inteligência, perseverança, empreendedorismo e dinamismo.

Agradeço as professoras Drª Bluma G. Soares e Drª Belatriz Sales Maia e aos professores Dr Cesar L. Petzhold, Dr Alfredo M. de Oliveira por aceitarem prontamente o convite para participar da banca avaliadora de tese de doutorado.

À profª Drª Maria Aparecida F. César-Oliveira e ao prof Dr Ronilson V. Barbosa que muito acrescentaram na minha formação como química polimérica além de contribuem imensamente no meu exame de qualificação juntamente com o prof Dr Claudiney Cordeiro.

Agradeço à profª Drª Ana Luisa Lordello por permitir que eu a acompanhasse durante as práticas de docência como bolsista Reuni em praticamente todo o doutorado, exemplo de docente, generosa, amável e divertidíssima. Dupla perfeita com a Selma a técnica mais querida do departamento e que deveria ser tombada como patrimônio da UFPR. Ana, eu aprendi muito contigo, obrigada.

Especial agradecimento à profª Drª Rosilani Trianoski do Departamento da Engenharia Madeireira que foi extremamente solícita desde o primeiro contato, que cedeu as placas de madeira para fossem possíveis os ensaios de adesão.

Obrigada aos professores Dr Arion Zandoná e Dr Anderson Barisson, e a todos os professores do departamento que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação, realização e conclusão deste trabalho. Bem como a todos os funcionários técnico-administrativos do departamento de química representados aqui pelo meu amigo gremista (faixa meu) Antônio Diel, Emilene Alves Cruz e Marcelino Câmara sempre disposto a resolver qualquer pepino. À Sônia do xerox que sempre foi muito atenciosa e querida com todos, a Selma Valquíria amada por todos que carinhosamente, me chama de “minha vírgula”, a Carol sempre gentil e prestativa, obrigada a todos vocês.

Agradeço as amadas do meu coração Carolina Kovalski e Aline Muniz, que muitas vezes emprestaram o ombro amigo para eu chorar ou demos gargalhadas homéricas que, aliás, a maior parte de nossos encontros extra química são divertidos. Como diria a prof Cida minha irmã siamesa Aline companheira de viagens, companheira de tagarelice... A mãe disse “Meu Deus como vocês podem ser tão parecidas e vieram de lugares tão distantes?! Chega doer à cabeça da gente de tanto que vocês falam”. Eu sorri.

Como deixar de agradecer a Carol à irmã de coração que a vida me deu aqui em Curitiba, que muitas vezes deixou marido e filhos ir ao shopping comigo e falar bobagens, coisas sérias ou ouvir meus desabafos minhas tristezas e angustias além de fatos inusitados que costumam acontecer na minha vida (risos). Que me emprestou a mãe no dia das mães porque a minha estava longe. À minha mãe emprestada Delma que me acolheu com imenso carinho, obrigada a toda família Silveira Kovalski.

Aos meus queridos companheiros de viagens a congressos Agne Carvalho, Aline Muniz, George Sakae, Fernando Ferraz, Mara Dalmolin, Carlos Eduardo Lunelli e é claro a prof Cida, passamos momentos muito bons e divertidos, além de conhecer lugares lindos e as maravilhosas culinárias locais.

Aos meus amigos e colegas de Química Industrial/UFSM Ana Paula Keller, Rossano Serafini Gonçalves, Drª Débora Faoro, Dr Alexandre Wentz e Dr Rodrigo Peres que para mim são simplesmente a Débora, o Ferrugem e o Gordo que a distância e o tempo não arrefeceram a amizade.

Ao meu amigo e irmão de coração Anderson Obetine meu companheiro de muitas conversas.

À Kelly Pires a primeira pessoa que eu fiz amizade aqui em Curitiba, a menina de Maringá mais doida, espevitada e generosa que eu conheci na minha vida. Uma pessoa super positiva e alegre que mesmo em situações adversas, sempre está com um sorriso lindo no rosto, que me ensinou a andar por Curitiba, obrigada “Perua”. A “ma cheriè collègue du français” Eliana Zielonka exemplo de profissional, de mãe, exemplo de vida, quero chegar na tua idade com a mesma sede de vida e jovialidade, enfim, um exemplo a ser seguido.

Às minhas amigas da dança do ventre Andrezza Oliveira e Luciana Krezko pelas boas conversas, críticas construtivas e risadas. À minha companheira de chimarrão Ana Paula Cardozo, pela boa convivência, intermináveis conversas. Assunto nunca faltou na nossa mini roda de chimarrão.

Ao meu amigo Bla (Leandro Blachechen) que sempre trocou figurinhas comigo, e que, algumas vezes me fez sentar na frente do computador com um livro de polímeros no colo entre assuntos sérios e piadas, me fez companhia mesmo de longe. A todas as “phynas e lyndas” pelos momentos engraçadíssimos e felizes que fizeram esta caminhada ser mais alegre doce e suave. Aos colegas de departamento a diva Pâmela Conde e Gilvane Bueno (Pipe), aos colegas e ex- colegas de LabPol e Cepesq Ana Paula Pitarelo, Rui Miguel Carvalho, Claudio Ciulik, Paola Tümmler, Carlos Eduardo Lunelli, Patricia Binhara, Paulo Farago, Josiane Padilha, Mara Dalmolin, Cintia Enes, Franciely Silva, Tiago Pedrozo, Victor Hugo Souza e aos meus “filhos” Danilo Miyazaki e Duanne Scremin pelo companheiro e risadas do dia-a-dia, bem como os estresses dos mesmos dias...

De todo o meu coração eu agradeço à Mara Dalmolin e ao Carlos Eduardo Lunelli que são dois exemplos de coleguismo, companheiro e de amizade que eu espero levar a nossa amizade para a vida toda.

A todos vocês que me ajudaram e contribuíram para que este trabalho fosse executado e principalmente finalizado o meu muito obrigada!

RESUMO

Os óleos vegetais são fontes renováveis úteis para a síntese de polióis, que podem ser usados como precursores para obtenção de polímeros, tais como os poliuretanos visando à substituição de fontes fósseis, pois os polímeros provenientes de fonte petroquímica degradam-se muito lentamente no meio ambiente causando poluição. O objetivo deste trabalho foi preparar poliuretanos à base de polióis de óleos vegetais. O trabalho foi divido em duas partes:

A primeira consistiu em sintetizar dois polióis à base de óleo de milho: epóxi-hidroxilado (OME) e transesterificado-epoxidado (OMTE). O óleo de milho empregado neste trabalho foi modificado quimicamente de duas maneiras: a primeira por meio de reação de epoxidação conduzida em ácido fórmico e peróxido de hidrogênio na razão molar de 3:1: 1,5 (ácido: mol insaturação: peróxido de hidrogênio); e a segunda, por meio da transesterificação com catálise alcalina em etanol, seguida de epoxidação nas mesmas condições empregadas para o óleo epoxidado. Os produtos foram caracterizados por cromatografia em fase líquida de alta eficiência (CLAE), espectroscopia na região do infravermelho (IVTF), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{1}H e de ^{13}C, índices de acidez, iodo e de hidroxila. Por meio das técnicas empregadas, concluiu-se que os polióis foram obtidos de maneira satisfatória. Estes, por sua vez, foram empregados na etapa seguinte, que consistiu na preparação de espumas flexíveis de poliuretano por meio da técnica de polimerização em massa, método one-shot. Comparativamente, foram preparadas espumas com poliol petroquímico, PEG-400 além das espumas puras, a partir dos polióis de origem vegetal, e compósitos com os seguintes agentes de reforço: bauxita, montmorilonita ou sílica pirolisada. As espumas foram caracterizadas termicamente por calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica, mecanicamente por ensaio mecânico de resistência à compressão e morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As espumas apresentaram-se flexíveis com a mistura de polióis. Para os ensaios térmicos as espumas dos polióis de base vegetal exibiram Tg negativas e boa resistência à degradação térmica. Os ensaios mecânicos demonstraram que as espumas mostraram menor resistência à compressão que as espumas de PEG. Os estudos morfológicos indicaram que as espumas com maior teor de carga apresentaram deformação nas células e foi possível visualizar partículas de sílica pirolisada na face externa das células.

A segunda etapa do trabalho consistiu na modificação química do óleo de rícino no intuito de obter polióis diferenciados. Foram conduzidas reações de transesterificação sob catálise heterogênea com Amberlyst-15® com base no planejamento fatorial Taguchi empregando 1,4-butanodiol e dietilenoglicol. Os polióis foram caracterizados por

cromatografia líquida de alta eficiência, ressonância magnética nuclear (^{1}H e de ^{13}C), índices de acidez e de hidroxila. Considerando a obtenção dos polióis satisfatória, passou-se para a etapa de obtenção dos adesivos de PU os quais foram sintetizados por polimerização em solução empregando metil-etil-cetona como solvente via método one-shot. Foram utilizados dois tipos de isocianatos, alifático (HDI) e aromático (TDI) com razão molar de NCO/OH 1,5 a 3; empregando dois extensores de cadeia (DEG ou BDO) ou um agente de reticulação (GLY). Os adesivos foram aplicados em moldes de madeira e a cura foi conduzida em capela em temperatura ambiente por 24h. Os adesivos foram avaliados termicamente por calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica e mecanicamente por cisalhamento. Os adesivos dos polióis ORDEG e ORBDO exibiram uma ou duas temperaturas de transição vítrea referentes aos segmentos flexíveis e rígidos. Na avaliação de resistência à degradação térmica os adesivos alifáticos mostraram maior estabilidade que os adesivos aromáticos. Nos ensaios mecânicos, em placas de madeira para ambos os polióis, os adesivos aromáticos mostraram melhor resistência ao cisalhamento que os adesivos alifáticos.

ABSTRACT

Vegetable oils are useful for the synthesis of biopolymers or precursors of polyurethanes to substitute renewable fossil sources, as the polymers derived from petrochemical sources which degrade very slowly in the environment causing pollution. The objective of this work was to prepare polyurethanes based on polyols from vegetable oils. The work was divided into two parts:

The first one consisted in the synthesis of two polyols based on corn oil: epoxy-hydroxylated (OME) and transesterified - epoxidized (OMTE). Corn oil used in this study was chemically modified by epoxidation reaction conducted in formic acid and hydrogen peroxide, in the molar ratio of 3:1:1,5:H_2O_2 (acid : unsaturation: hydrogen peroxide) and the product of the transesterification alkaline in ethanol, followed by epoxidation under the same conditions as that employed for the preparation of the epoxidized oil. The products were characterized by high performance liquid chromatography and gas chromatography, infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR) ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy, acidity, iodine and hydroxyl indexes. Considering the polyols obtaining was satisfactory polyols the materials was used to prepare flexible polyurethane foams in bulk polymerization, by the one-shot method. It was also prepared standard foams based in the petrochemical polyol (PEG 400). Flexible foams were only obtained when mixture of polyols (vegetable and PEG 400), aromatic isocyanate (MDI), was used. It was prepared different foams composites with bauxite, montmorillonite or fumed silica. The foams were thermally characterized by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, mechanically by compressive strength tests and morphologically by scanning electron microscopy.

The second part of the work was constituted by the chemical modification of the castor oil in order to obtain different polyols. Transesterification reactions were carried out under heterogeneous catalysis of Amberlyst - 15 ® or homogeneous catalysis with KOH based on Taguchi factorial design employing 1,4-butanediol or diethylene glycol. The polyols were characterized by high performance liquid chromatography and gas chromatography, nuclear magnetic resonance (^{1}H e de ^{13}C), and by acidity and hydroxyl values determination. Considering that the obtaining of the polyols was satisfactory, the next step was prepared PU adhesives whose were synthesized in solution polymerization method using methyl ethyl ketone as solvent in the one-shot technique. Two types of aliphatic isocyanates (HDI) or aromatic (TDI) were used in the manufacture of the polyurethanes in a molar ratio NCO / OH 1.05 to 1.3 range, chain extenders DEG or BDO; or crosslinking agent GLY was also used. The adhesives were applied in wood boards, and the cure was conducted in the fume hood in room temperature for 24h. The adhesives were evaluated

thermally by differential scanning calorimetry and by thermogravimetric analysis; and mechanically by shear test. The adhesives of the polyols (ORDEG or ORBDO) exhibited two glass transition temperatures relating to soft and hard segments. The aliphatic adhesives showed higher thermal stability than the aromatic PUs. The mechanical tests on wood boards showed that the adhesives based on aromatic polyols performed better shear resistance than the aliphatic ones**.**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do ácido ricinoleico..... 25
Figura 2: Representação genérica da síntese de poliuretanos. Adaptado de Vilar, 2004. 25
Figura 3: Estrutura segmentada de um PU linear. Adaptado de Wirpsza, 1993.....26
Figura 4: Reações de isocianatos com diferentes espécies químicas. Adaptado de Chattopadhyay & Raju (2007).....27
Figura 5: Etapas da formação de uma espuma convencional de PU. a) ar; b) poliol, água e aditivos; c) isocianato; d) matérias primas; e) mistura e nucleação; f) creme e início do crescimento; g) crescimento, h) separação de fase e geleificação; i) cura. Adaptado Ferreira (2006) [34].....31
Figura 6: Representação genérica das reações de hidroformilação, ozonólise e epoxidação. Adaptado de Diau (2013), Vieira (2009), Solomons (1996) (Solomons Graham TW, 1996).....34
Figura 7: Representação genérica da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool, fornecendo éster e glicerol. Adaptado de Suarez (2007).....39
Figura 8: Mecanismo proposto para transesterificação com catálise alcalina, R_2 e R_3 são as cadeias dos ácidos graxos e R_1 a cadeia alquídica do álcool. Adaptado de Suarez (2007).....40
Figura 9: Mecanismo proposto para reação de transesterificação de óleos vegetais em meio ácido. R_2 e R_3 são as cadeias dos ácidos graxos e R_1 a cadeia alquídica do álcool. Adaptado de Suarez (2007)..... 40
Figura 10: Representação genérica do poliol OME..... 60
Figura 11: Representação genérica do produto de transesterificação OMT..... 61
Figura 12: Representação genérica da obtenção do poliol OMTE..... 61
Figura 13: Representação de uma espuma linear de MDI e PEG com dietilenoglicol como extensor de cadeia..... 62
Figura 14: Representação genérica da reação de transesterificação do óleo de rícino com dietilenoglicol sob catálise heterogênea ácida de Amberlyst-15®..... 68
Figura 15: Representação genérica da reação de transesterificação do óleo de rícino com 1,4-butanodiol sob catálise homogênea de KOH..... 69
Figura 16: Modelo de colagem de adesivos de PU em placas de madeira. Adaptado de ASTM D 2339- 98 (reaprovada em 2011)..... 73
Figura 17: Modelo de corte dos corpos de prova para o ensaio de cisalhamento. Adaptado de ASTM D 2339- 98 (reaprovada em 2011)..... 74
Figura 18: Representação do mecanismo de obtenção do poliol OME à base de óleo de milho..... 76
Figura 19: Representação do produto transesterificado de óleo de milho em etanol sob catálise alcalina homogênea..... 77
Figura 20: Representação da obtenção do poliol OMTE, obtido a partir da reação de epoxidação do produto OMT..... 78
Figura 21: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do óleo de milho (OM)..... 79
Figura 22: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do poliol óleo de milho epóxi-hidroxilado (OME)..... 80
Figura 23: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do poliol OMT..... 81

Figura 24: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do poliol OMTE..... 82
Figura 25: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do óleo de milho (___), OMT (___), OME (___) e OMTE (___)..... 83
Figura 26: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{1}H do óleo de milho, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz..... 88
Figura 27: Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de milho, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz..... 89
Figura 28: Espectro de RMN de ^{1}H poliol OME, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz..... 90
Figura 29: Espectro de RMN de ^{13}C poliol OME, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz..... 91
Figura 30: Espectro 2D HSQC do poliol OME, $CDCl_3$, Bruker 100 MHz..... 92
Figura 31: Espectro de RMN de ^{1}H poliol OMT, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz..... 93
Figura 32: Espectro de RMN de ^{13}C poliol OMT, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz..... 94
Figura 33: Espectro de RMN de ^{1}H poliol OMTE, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz..... 95
Figura 34: Espectro de RMN de ^{13}C poliol OMTE, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz..... 96
Figura 35: Cromatograma referente ao óleo de milho puro..... 101
Figura 36: Cromatograma referente ao poliol OME..... 102
Figura 37: Cromatograma do produto OMT..... 103
Figura 38: Cromatograma referente aos polióis OMT e OMTE..... 104
Figura 39: Ensaio de viscosidade dinâmica do óleo de milho puro..... 106
Figura 40: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol OME..... 106
Figura 41: Ensaio de viscosidade dinâmica do produto transesterificado OMT..... 106
Figura 42: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol OMTE..... 107
Figura 43: Espumas flexíveis de PEG: a) PU 1, b) PU 2..... 109
Figura 44: Compósitos das espumas flexíveis de PEG e sílica pirolisada: a) PU SI 3 e PU SI4, b) PU SI 7 e PU SI 8..... 111
Figura 45: Compósitos das espumas com montmorilonita a) PU MMT 1 e b) PU MMT2..... 112
Figura 46: Composições das espumas com 5% de montmorilonita a) PUMMT 7, b) PUMMT 8..... 113
Figura 47: Compósitos das espumas flexíveis com bauxita a) PUBAUX GLY 3%, b) PUBAUX GLY 5%..... 114
Figura 48: Espuma rígida do poliol OME-DEG..... 115
Figura 49: Compósitos de espumas flexíveis com sílica pirolisada de OME..... 117
Figura 50: Compósitos das espumas OME/PEG com bauxita a0 PUBAUX 21, b) PUBAUX 27..... 119
Figura 51: Compósitos das espumas flexíveis de OME/PEG com montmorilonita a) PUMMT 39, b) PUMMT 42, c) PUMMT 44..... 121
Figura 52: Espuma rígida obtida a partir do poliol OMTE..... 122
Figura 53: Espuma teste PUDd obtida a partir da mistura de polióis OMTE/PEG..... 123
Figura 54: Espuma de PUSIP 2..... 125
Figura 55: Compósitos das espumas de OMTE/PEG com carga de bauxita, a) PUB 22, b) PUB 23, c) PUB 28, d) PUB 29..... 127
Figura 56: Espumas OMTE/PEG com montmorilonita a) PUMT 34, b) PUMT 35 e 36, c) PUMT 37 e 38, d) PUMT 39 e 40..... 129
Figura 57: Termogramas das espumas OME/PEG, segundo aquecimento..... 132
Figura 58: Termogramas das espumas OMTE/PEG..... 133
Figura 59: Análise termogravimétrica das espumas de PEG..... 134
Figura 60: Análise termogravimétrica das espumas do poliol de óleo de milho epoxidado (OME)..... 136

Figura 61: Análise termogravimétrica das espumas do poliol de óleo de milho epoxidado (OMTE)..... 137
Figura 62: Difratogramas das amostras: (a) montmorilonita, sílica pirolisada, bauxita puras e espuma com bauxita 5%, (b) PUB 30..... 138
Figura 63: Ensaio de compressão das espumas flexíveis de poliuretano à base de poliol petroquímico PEG 400..... 139
Figura 64: Ensaio de compressão das espumas flexíveis de poliuretano à base de poliol epóxi-hidroxilado de óleo de milho (OME-PEG/MDI/ DEG, BDO ou GLY)..... 140
Figura 65: Ensaio de compressão das espumas flexíveis de poliuretano à base de poliol transesterificado-epoxidado de óleo de milho (OMTE-PEG/MDI/ DEG, BDO ou GLY).. 141
Figura 66: Fotomicrografias das espumas padrão (a) PU1 e (b) PU2..... 142
Figura 67: Fotomicrografias das espumas: (a) PUB 8 e (b) PUSI 6..... 143
Figura 68: Espuma teste (a) PUE, (b) PUSI 7, (c) PUSI 4, (d) PUBAUX 25, (e) PUMMT 45..... 144
Figura 69: Espumas (a) PUFf, (b) PUSIP 12, (c) PUB 25, (d) PUMT 34..... 146
Figura 70: Espectro de RMN ^{1}H para o óleo de rícino, Bruker 200 MHz, em $CDCl_3$..... 152
Figura 71: Espectro de RMN ^{13}C para o óleo de rícino, Bruker 50 MHz, em $CDCl_3$..... 153
Figura 72: Espectro de RMN ^{1}H para o poliol ORDEG, Bruker 200 MHz, em $CDCl_3$..... 154
Figura 73: Espectro de RMN ^{13}C para o poliol ORDEG, Bruker 50 MHz, em $CDCl_3$..... 155
Figura 74: Espectro de RMN ^{1}H para o poliol ORBDO, Bruker 200 MHz, em $CDCl_3$..... 156
Figura 75: Espectro de RMN ^{13}C para o poliol ORBDO, Bruker 50 MHz, em $CDCl_3$..... 157
Figura 76: Cromatogramas obtidos pra as amostras de transesterificação heterogênea de Amberlyst-15 de óleo de rícino com dietilenoglicol (condições experimentais descritas na Tabela 4)..... 158
Figura 77: Cromatogramas obtidos para as amostras de transesterificação heterogênea de Amberlyst-15 de óleo de rícino com 1,4-butanodiol (condições experimentais descritas na Tabela 4)..... 160
Figura 78: Cromatograma em fase gasosa do poliol ORDEG obtido por transesterificação do óleo de rícino em catálise homogênea..... 162
Figura 79: Cromatograma em fase gasosa do poliol ORBDO obtido por transesterificação do óleo de rícino em catálise homogênea..... 164
Figura 80: Ensaio de viscosidade dinâmica do óleo de rícino..... 167
Figura 81: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol ORDEG..... 168
Figura 82: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol ORBDO..... 168
Figura 83: Aparelhagem de laboratório empregada na síntese dos adesivos de poliol de óleo de rícino-dietilenoglicol (OR-DEG) e diisocianato de tolueno (TDI) com glicerol (GLY) como agente de reticulação NCO/OH = 1,1..... 170
Figura 84: Adesivos de poliuretano com poliol derivado de óleo de rícino- dietilenoglicol (OR-DEG/ TDI/ DEG), NCO/OH= 1,2..... 171
Figura 85: Adesivos de poliuretano à base de poliol derivado de óleo de rícino-dietilenoglicol (OR-DEG) com HDI e glicerol como agente de reticulação NCO/OH = 1,1. 171
Figura 86: Adesivo de ORBDO/TDI/BDO NCO/OH = 1,1..... 172
Figura 87: Adesivo de ORBDO/HDI/BDO NCO/OH = 1,3..... 173
Figura 88: Termogramas das amostras de adesivos ORDEG/HDI..... 174
Figura 89: Termogramas dos adesivos ORBDO/TDI e ORBDO/HDI..... 175
Figura 90: Gráficos de análise termogravimétrica dos adesivos de poliuretano ORDEG/HDI, em atmosfera oxidante..... 177

Figura 91: Curvas de análise termogravimétrica dos adesivos de poliuretano ORDEG/TDI, em atmosfera oxidante..... 178
Figura 92: Curvas de análise termogravimétrica dos adesivos ORBDO/TDI, em atmosfera oxidante..... 179
Figura 93: Curvas de análise termogravimétrica dos adesivos ORBDO/HDI, em atmosfera oxidante..... 180
Figura 94: Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira ORDEG/TDI/DEG, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 182
Figura 95: Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira ORDEG/TDI/DEG NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 183
Figura 96: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/TDI/GLY, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 184
Figura 97: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/TDI/GLY, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 184
Figura 98: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/HDI/GLY, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 185
Figura 99: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/HDI/DEG, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 186
Figura 100: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/HDI/GLY, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 186
Figura 101: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/DEG, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 187
Figura 102: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/DEG, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 188
Figura 103: Adesivos de PU: (a) ORBDO/TDI/BDO NCO/ OH = 1,3; (b) ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 189
Figura 104: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/BDO, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 190
Figura 105: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/BDO, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}..... 190
Figura 106: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/GLY, NCO/OH = 1,3..... 191

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Representação dos isocianatos alifáticos e aromáticos comerciais utilizados na produção de poliuretanos. 28
Tabela 2: Exemplos de óleos vegetais que podem ser usados na confecção de poliuretanos. 30
Tabela 3: Descrição das etapas de formação de uma espuma flexível. 31
Tabela 4: Planejamento fatorial Taguchi para as reações de transesterificação com catálise heterogênea do óleo de rícino com dietilenoglicol e 1,4-butanodiol. 67
Tabela 5. Deslocamentos químicos do óleo de milho espectro de ressonância nuclear de ^{1}H. 83
Tabela 6. Deslocamentos químicos do óleo de milho para o espectro de RMN de ^{13}C. 84
Tabela 7. Deslocamentos químicos determinados por RMN de ^{1}H para o poliol OME. 84
Tabela 8.Deslocamentos químicos determinados por RMN de ^{13}C para o poliol OME. 85
Tabela 9.Deslocamentos químicos obtidos no espectro de RMN ^{1}H para o produto esterificado OMT. 86
Tabela 10. Deslocamentos químicos obtidos para o espectro de ^{13}C para o produto esterificado OMT. 86
Tabela 11. Deslocamentos químicos obtidos a partir do espectro de RMN ^{1}H para o poliol OMTE. 87
Tabela 12. Deslocamentos químicos obtidos no espectro de RMN ^{13}C para o poliol OMTE. 87
Tabela 13: Determinação do índice de hidroxila pelo método da ASTM D 1957-86. 98
Tabela 14: Valores determinados para os índices de acidez (IA) método da norma ASTM D664. 98
Tabela 15: Determinação do índice de iodo (II) método AOCS Cd 1-25. 99
Tabela 16: Análise reológica do óleo de milho e dos seus derivados. Spindle SC4- 18. 105
Tabela 17: Análise granulométrica das cargas: BAUX, MMT e SI. 107
Tabela 18: Composições das espumas de PEG 400. 108
Tabela 19: Espumas de PEG com sílica pirolisada, montmorilonita e bauxita. 110
Tabela 20: Espumas PU – PEG 400 com sílica pirolisada (Si) com variação das percentagens de carga. 111
Tabela 21: Composição das espumas flexíveis de PEG com teores (%) diferentes de montmorilonita (MMT). 112
Tabela 22: Composição das espumas flexíveis de PEG com teores (%) diferentes de bauxita (BAUX). 113
Tabela 23: Espumas teste com os OME/PEG. 115
Tabela 24: Composições das espumas de OME/ PEG a partir das espumas teste (PUB, PUE e PUF) com sílica pirolisada. 116
Tabela 25: Composições das espumas de OME/ PEG a partir das espumas Teste PUB, PUE e PUB com bauxita. 118
Tabela 26: Composições das espumas de OME/ PEG a partir da espuma Teste PUB, PUE e PUF com montmorilonita (MMT). 120
Tabela 27: Espumas teste com os OME/PEG. 122
Tabela 28: Composições das espumas de OMTE/ PEG a partir das espumas PUCc, PUDd, PUCc e Ee com sílica pirolisada (SI). 124
Tabela 29: Composições das espumas de OMTE/ PEG 400 a partir das espumas Teste PUCc e PUEe com bauxita (BAUX). 126

Tabela 30: Composições das espumas de OMTE / PEG 400 a partir das espumas Teste PUCc e PUEe com montmorilonita (MMT). 128
Tabela 31: Resultados da calorimetria exploratória diferencial: PEG e espumas PEG. . 130
Tabela 32: Valores de Tg para os polióis e espumas de OME, determinados por DSC. 131
Tabela 33: Valores de Tg para poliol e espumas de OMTE, determinados por DSC. 133
Tabela 34: Dados de análise termogravimétrica para as espumas do poliol petroquímico. 135
Tabela 35: Dados de análise termogravimétrica para as espumas do poliol de óleo de milho epoxidado (OME). 136
Tabela 36: Dados de TGA para as espumas do poliol de óleo de milho transesterificado-epoxidado (OMTE). 137
Tabela 37. Deslocamentos químicos do óleo de rícino obtidos a partir do espectro de RMN de ^{1}H 149
Tabela 38. Deslocamentos químicos no espectro RMN de ^{13}C para o óleo de rícino..... 149
Tabela 39. Deslocamentos químicos a partir do espectro de RMN de ^{1}H para o poliol ORDEG. 150
Tabela 40. Deslocamentos químicos do poliol ORDEG, obtidos a partir do espectro de RMN de ^{13}C. 150
Tabela 41. Deslocamentos químicos do poliol ORBDO obtidos a partir do espectro de RMN de ^{1}H. 151
Tabela 42. Deslocamentos químicos para o poliol ORDBO, obtidos a partir do espectro de RMN de ^{13}C. 151
Tabela 43: Quantificação (em % de massa) dos produtos na transesterificação com dietilenoglicol. 159
Tabela 44: Quantificação (em % de massa) dos produtos na transesterificação com 1,4-butanodiol. 160
Tabela 45: Valores dos índices de hidroxila para os experimentos com catálise heterogênea de Amberlyst-15®. 165
Tabela 46: valores dos índices de hidroxila dos polióis derivados do óleo de rícino obtidos por transesterificação homogênea de KOH. 166
Tabela 47: Valores determinados para os índices de acidez (IA) método da norma ASTM D664 para os polióis ORDEG e ORBDO obtidos por catálise homogênea. 166
Tabela 48: Análise reológica do óleo de rícino e dos seus derivados obtidos por catálise homogênea. Spindle SC4- 18. 167
Tabela 49: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORDEG/TDI. .. 173
Tabela 50: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORDEG/HDI. .. 174
Tabela 51: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORBDO/TDI. .. 175
Tabela 52: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORBDO/HDI. .. 176
Tabela 53: Dados de análise termogravimétrica para os adesivos do poliol ORDEG/HDI. 177
Tabela 54: Resultados de análise termogravimétrica para os adesivos do poliol derivado ORDEG/TDI. 178
Tabela 55: Dados de análise termogravimétrica para os adesivos do poliol derivado ORBDO/TDI. 179
Tabela 56. Dados de TGA para os adesivos do poliol derivado ORBDO/HDI. 180

LISTA DE ABREVIATURAS

Lista de abreviações

ALC- agente de ligação cruzada

AOCS- American Oil Chemists' Society

ASTM- American Society for Testing and Materials

BAUX- bauxita

BDO- 1,4-butanodiol

Ciclop- ciclopentano

DEG- dietilenoglicol

DSC- differential scanning calorimetry "calorimetria exploratória diferencial"

EC- extensor de cadeia

FTIR ou IVTF- Espectroscopia na região do infravermelho com transfomada de Fourier

GLY- 1,2,3-propanotriol ou glicerol

HDI- diisocianato de 1,6-hexametileno

MDI- diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico

HSQC ou HETCOR- espectroscopia de ressonância magnética nuclear bidimensional de correlação heteronuclear

MSTFA- N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida

MMT- montmorilonita

NCO- grupo isocianato

NCO/OH- razão isocianato e hidroxila

OM- óleo de milho

OME- poliol de óleo de milho epóxi-hidroxilado

OMT- óleo de milho transesterificado

OMTE- poliol de óleo de milho transestetificado-epoxidado

OR- óleo de rícino

OR-BDO- poliol óleo de rícino-1,4-butanodiol

OR-DEG- poliol óleo de rícino-dietilenoglicol

PCL- poli(ε-caprolactona) diol

PEG- polietilenoglicol

PPG- polipropilenoglicol

PP- pré-polímero

PMDETA- N,N,N’,N’’,N’’- pentametil dietilenotriamina

PU- poliuretano

RMN- ressonância magnética nuclear

SI- sílica pirolisada

TGA- análise termogravimétrica

Tg- temperatura de transição vítrea

Tm- temperatura de fusão cristalina

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 24
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 34
2.1- Modificações de óleos vegetais 34
2.1.1- Modificações de óleos vegetais visando as insaturações 34
2.1.2- Modificações de óleos vegetais por transesterificação 38
2.2- Espumas de poliuretano à base de fontes renováveis 42
2.3- Adesivos, elastômeros e resinas de recobrimento 48
OBJETIVOS 56
3.1- Objetivo geral 56
3.2- Objetivos específicos 56
MATERIAIS 57
4.1- Materiais 57
4.2- Equipamentos 58
MÉTODOS E TÉCNICAS 60
CAPITULO 1 – OBTENÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO (PURAS E COMPÓSITOS) A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE MILHO MODIFICADO 60
5.1- Síntese dos polióis à base de óleo de milho 60
5.1.1- Síntese do derivado epoxihidroxilado do óleo de milho (OME) 60
5.1.2- Síntese do éster do óleo de milho (OMT) 60
5.1.3- Síntese do poliol de óleo de milho transesterificado-epoxidado (OMTE) 61
5.2- Obtenção das espumas puras de PEG 61
5.3- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis de PEG 62
5.4- Obtenção das espumas puras dos polióis à base de óleo de milho 62
5.5- Obtenção das espumas compósitos à base de poliol de óleo de milho 62
5.6- Caracterização dos produtos 63
5.6.1- Caracterização do óleo de milho e dos respectivos polióis à base de óleo de milho 63
5.6.1.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 63
5.6.1.2- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C 63
5.6.1.3- Determinação do índice de hidroxila norma (ASTM D 1957-86 revisada em 1995) 63
5.6.1.4- Determinação do índice de acidez- dosagem de grupos caboxila norma ASTM D664 64
5.6.1.5- Determinação do índice de iodo (número de insaturações) norma AOCS Cd 1- 25 64
5.6.1.6- Cromatografia em fase gasosa (CG) 65
5.6.1.7- Ensaio de reologia do óleo de milho e dos polióis à base de óleo de milho 65
5.6.1.8- Análise granulométrica das cargas 65

5.6.2- Caracterização das espumas flexíveis puras e compósitos de espumas de poliuretano 66
5.6.2.1- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)- 66
5.6.2.2- Análise termogravimétrica (TGA) das espumas à base de óleo de milho 66
5.6.2.3- Difração de raios – X (DRX) das espumas à base de óleo de milho 66
5.6.2.4- Ensaio mecânico de compressão das espumas de poliol à base de óleo de milho 66
5.6.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 66
CAPÍTULO 2: OBTENÇÃO DE ADESIVOS DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE RÍCINO MODIFICADO 67
5.7- Síntese dos polióis à base de óleo de rícino 67
5.7.1- Reação de transesterificação do óleo de rícino com catálise heterogênea ácida 67
5.7.2- Reação de transesterificação do óleo de rícino com catálise homogênea básica 68
5.7.3- Síntese dos adesivos de poliuretano com polióis derivados de óleo de rícino 69
5.7.3.1- Síntese dos adesivos de poliuretano com polióis ORDEG, ORDO com diisocianato de tolileno (TDI) 69
5.7.3.2- Síntese dos adesivos de poliuretano com polióis OR-DEG, OR-BDO com diisocianato de hexametileno (HDI) 69
5.7.4- Caracterização dos produtos 70
5.7.4.1- Caracterização do óleo de rícino e doa polióis à base de óleo de rícino derivatizado 70
5.7.4.1.1- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C 70
5.7.4.1.2- Cromatografia 70
5.7.4.1.2.1- Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) 70
5.7.4.1.2.2- Cromatografia em fase gasosa (CG) 70
5.7.4.1.3- Determinação do índice de hidroxila norma ASTM D 1957-86 revisada em 1995 71
5.7.4.1.4- Determinação do índice de acidez- dosagem de grupos caboxila norma ASTM D664 71
5.7.4.1.5- Reologia do óleo de rícino e dos polióis de óleo de rícino modificado 72
5.7.5- Caracterização dos adesivos de poliuretano 72
5.7.5.1- Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 72
5.7.5.2- Análise termogravimétrica (TGA) 72
5.7.5.3- Ensaio mecânico de cisalhamento norma ASTM D 2339- 98 (reaprovada em 2011) 73
RESULTADOS E DISCUSSÃO 75
6.1- Síntese dos polióis à base de óleo de milho 75
6.1.1- Síntese do derivado hidroxilado a partir do óleo de milho (OME) 75
6.1.2- Síntese do éster do óleo de milho (OMT) 77
6.1.3- Síntese do poliol de óleo de milho transesterificado-epoxihidroxilado (OMTE) 77
6.2- Caracterização dos polióis à base de óleo de milho 79

6.2.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 79

6.2.2- Ressonância magnética nuclear (RMN) 83

6.2.3- Determinação do índice de hidroxila norma ASTM D 1957-86 revisada em 1995..... 98

6.2.4- Determinação do índice de acidez norma ASTM D664..... 98

6.2.5- Determinação do índice de iodo norma AOCS Cd 1- 25..... 99

6.2.6- Cromatografia em fase gasosa 99

6.2.7- Ensaio de reologia 105

6.2.8- Análise granulométrica a laser 107

6.3- Síntese e caracterização das espumas puras e compósitos de poliuretano à base de poliol petroquímico e a partir de polióis de óleo de milho. 108

6.3.1- Síntese das espumas flexíveis padrão de PEG 400..... 108

6.3.2- Síntese dos compósitos das espumas flexíveis de PEG 400 109

6.3.3- Obtenção das espumas puras à base de poliol epóxi-hidroxilado de óleo de milho 114

6.3.4- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho 116

6.3.4.1- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol epóxi-hidroxilado de milho (OME) com sílica pirolisada 116

6.3.4.2- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol epóxi-hidroxilado de milho (OME) com bauxita..... 118

6.3.4.3- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol epóxi-hidroxilado de milho (OME) com montmorilonita 119

6.3.5- Obtenção das espumas puras à base de poliol de óleo de milho transestetificado-epoxidado..... 121

6.3.6- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado-epoxihidroxilado 123

6.3.6.1- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado- epoxihidroxilado com sílica pirolisada 123

6.3.6.2- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado- epoxihidroxilado com bauxita..... 125

6.3.6.3- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado- epoxihidroxilado com montmorilonita 128

6.4- Caracterização das espumas flexíveis puras e compósitos de espumas de poliuretano 130

6.4.1- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... 130

6.4.1.1- Calorimetria exploratória diferencial das espumas de polietilenoglicol..... 130

6.4.1.2- Calorimetria exploratória diferencial das espumas flexíveis obtidas a partir do poliol epóxi-hidroxilado de óleo de milho..... 131

6.4.1.3- Calorimetria exploratória diferencial das espumas flexíveis obtidas a partir do poliol transesterificado-epoxidado de óleo de milho 132

6.4.2- Análise termogravimétrica (TGA) das espumas à base de poliol petroquímico e polióis de óleo de milho..... 134

6.4.2.1- Análise termogravimétrica das espumas de PEG 134

6.4.2.2- Análise termogravimétrica das espumas de OME e OMTE 135
6.4.3- Difração de raios – X (DRX) das espumas à base de óleo de milho 138
6.4.4- Ensaio mecânico de compressão das espumas de poliol à base de óleo de milho 139
6.4.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 141
CAPÍTULO 2: OBTENÇÃO DE ADESIVOS DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE RÍCINO MODIFICADO 148
6.5- Síntese dos polióis à base de óleo de rícino 148
6.5.1- Reação de transesterificação do óleo de rícino e dietilenoglicol e 1,4-butanodiol com catálise heterogênea de Amberlyst-15® 148
6.5.2- Reação de transesterificação de óleo de rícino e dietilenoglicol e com 1,4-butanodiol com catálise homogênea de KOH 148
6.5.3- Ressonância magnética nuclear 148
6.5.4- Cromatografia em fase líquida (HPLC) e em fase gasosa (CG) 158
6.5.4.1- Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC ou CLAE) para os produtos das reações de transesterificação com catálise de Amberlyst-15® 158
6.5.4.2- Cromatografia em fase gasosa (CG) para os produtos das reações de transesterificação com catálise homogênea 161
6.5.5- Determinação do índice de hidroxila 165
6.5.6- Determinação do índice de acidez norma ASTM D664 166
6.5.7- Ensaio reológico do óleo de rícino e dos polióis 166
6.6- Síntese dos adesivos de poliuretano 168
6.6.1- Síntese dos adesivos com o poliol derivado de óleo de rícino-dietilenoglicol e diisocianato de tolileno 169
6.6.2- Síntese dos adesivos de poliuretano a partir do poliol derivado de óleo de rícino-dietilenoglicol com diisocianato de hexametileno 171
6.6.3- Síntese dos adesivos de poliuretano a partir do poliol derivado de óleo de rícino-1,4-butanodiol com diisocianato de tolileno 172
6.6.4- Síntese dos adesivos de poliuretano a partir do poliol derivado de óleo de rícino-1,4-butanodiol com diisocianato de hexametileno 172
6.6.5- Caracterização dos adesivos de poliuretano 173
6.6.5.1- Calorimetria exploratória diferencial 173
6.5.5.2- Análise termogravimétrica 176
6.5.5.3- Ensaio mecânico de cisalhamento- ASTM D 2339 181
CONCLUSÕES 192
ATIVIDADES COMPLEMENTARES 195
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 196

INTRODUÇÃO

Cerca de 10% do total de petróleo produzido mundialmente é usado como matéria prima em indústrias petroquímica e química, para a produção de diversos materiais de valor agregado como polímeros, lubrificantes e solventes, dentre outros. O percentual restante é empregado para fins energéticos. Como o petróleo é uma fonte fóssil e limitada, um dos seus principais pontos negativos é o fato de causarem danos ao meio ambiente como poluição e efeito estufa, além do prejuízo mercadológico [1]. Além disso, os polímeros sintetizados a partir de fonte fóssil possuem elevada resistência à degradação levando muito tempo para se decompor, causando poluição e sérios problemas ambientais [2,3]. Uma maneira de contornar este problema ambiental é a obtenção de biopolímeros ou polímeros biodegradáveis oriundos de matérias-primas de fontes renováveis tais como: celulose, quitina, cana de açúcar, gorduras animais ou os óleos de vegetais [4–6].

Insumos como os óleos vegetais tornaram- se importantes fontes renováveis para a preparação de polímeros e polióis, que são precursores na síntese de poliuretanos. Os polióis obtidos a partir de óleos vegetais como os de milho, de soja, de palma, de rícino, dentre outros, são considerados excelentes matérias primas, considerando, principalmente, a facilidade na obtenção, disponibilidade e o baixo custo [7].

Contudo, para que sejam adequados à aplicação como polióis, os óleos devem ser derivatizados, pois em sua grande maioria não possuem hidroxilas no seu esqueleto carbônico que é requisito para a obtenção de um PU. As modificações químicas geralmente são conduzidas com a quebra das insaturações presentes nos triacilgliceróis como epoxidação, hidroformilação e ozonólise [8–13].

Apenas o óleo de rícino obtido a partir das sementes da mamoneira (*Ricinus communis L*) não necessita modificação química, pois apresenta em sua composição cerca de 90% de ácido ricinoleico, que possui uma hidroxila no carbono 12 (Figura 1). Segundo Ogunniyi (2006) [14], o óleo de rícino, é mais estável em condições ambientes e a rancificação ocorre quando exposto ao aquecimento excessivo em comparação aos demais óleos vegetais. Estas características justificam o grande número de publicações empregando o óleo de rícino na produção de PUs e outros materiais.

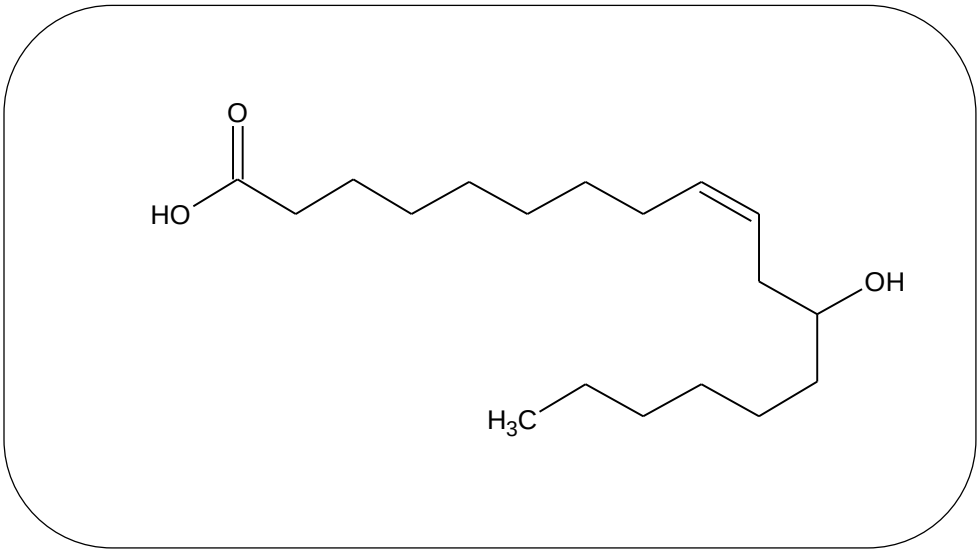


Figura 1: Estrutura do ácido ricinoleico.

Poliuretanos

Os poliuretanos constituem uma categoria e polímeros de grande versatilidade devido às suas propriedades, podendo ser utilizados como espumas flexíveis, espumas rígidas, adesivos, elastômeros, fibras [15]. Otto Bayer, *et al*., na Alemanha em 1937, foram os pioneiros na síntese de poliuretanos, sendo que os materiais de partida consistiam em diisocianatos e polióis, (Figura 2) [16–18].

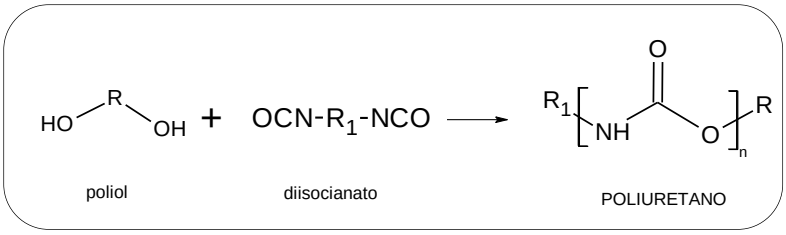


Figura 2: Representação genérica da síntese de poliuretanos. Adaptado de Vilar, 2004.

Os poliuretanos são polímeros segmentados constituídos por segmentos rígidos e flexíveis alternados. Sendo que os segmentos rígidos (SR) representam as ligações uretânicas e os segmentos flexíveis (SF) representam a cadeia do poliol, como mostra esquematicamente a Figura 3 (Wirpsza, 1993).

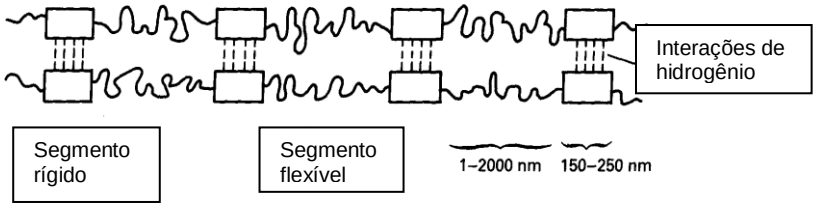


Figura 3: Estrutura segmentada de um PU linear. Adaptado de Wirpsza, 1993.

A ligação uretânica é caracterizada por ser a unidade repetitiva ou mero desta classe de polímeros. Dependendo da natureza dos monômeros e do catalisador obtêm-se materiais com textura maciça ou celular [19]. Canevarolo (2004) [20] ressalta que, em função destes fatores, os poliuretanos, assim como outros polímeros, podem ter cadeias aleatórias ou regulares, lineares ou reticuladas, e com as mais variadas propriedades físico-químicas. Assim, é indispensável o estudo e a escolha de cada segmento da cadeia quando se deseja obter um produto com características específicas.

Matérias primas

Isocianatos

Isocianatos são espécies químicas muito reativas que podem formar diversos materiais, quando combinados a substâncias funcionalizadas como, por exemplo, álcoois, além de sofrerem polimerização descontrolada em contato com bases fortes como NaOH ou aminas terciárias. Na Figura 4 estão representadas as reações básicas de isocianatos com diferentes espécies químicas [16–18]. A fórmula geral é $R – (N=C=O)_n$ em que R pode ser alifático ou aromático e n é a funcionalidade, que consiste no número de pontos reativos pelos quais a cadeia polimérica cresce. A funcionalidade, neste caso, é igual ou maior do que 2. Os isocianatos de classes diferentes demonstram velocidades de reações diferenciadas. Isocianatos alifáticos são menos reativos que os aromáticos, porém na presença de catalisador, a atividade pode ser igualada a de um aromático. Na Tabela 1 estão representados alguns isocianatos mais empregados na preparação de poliuretanos, segundo Wirpsza [18].

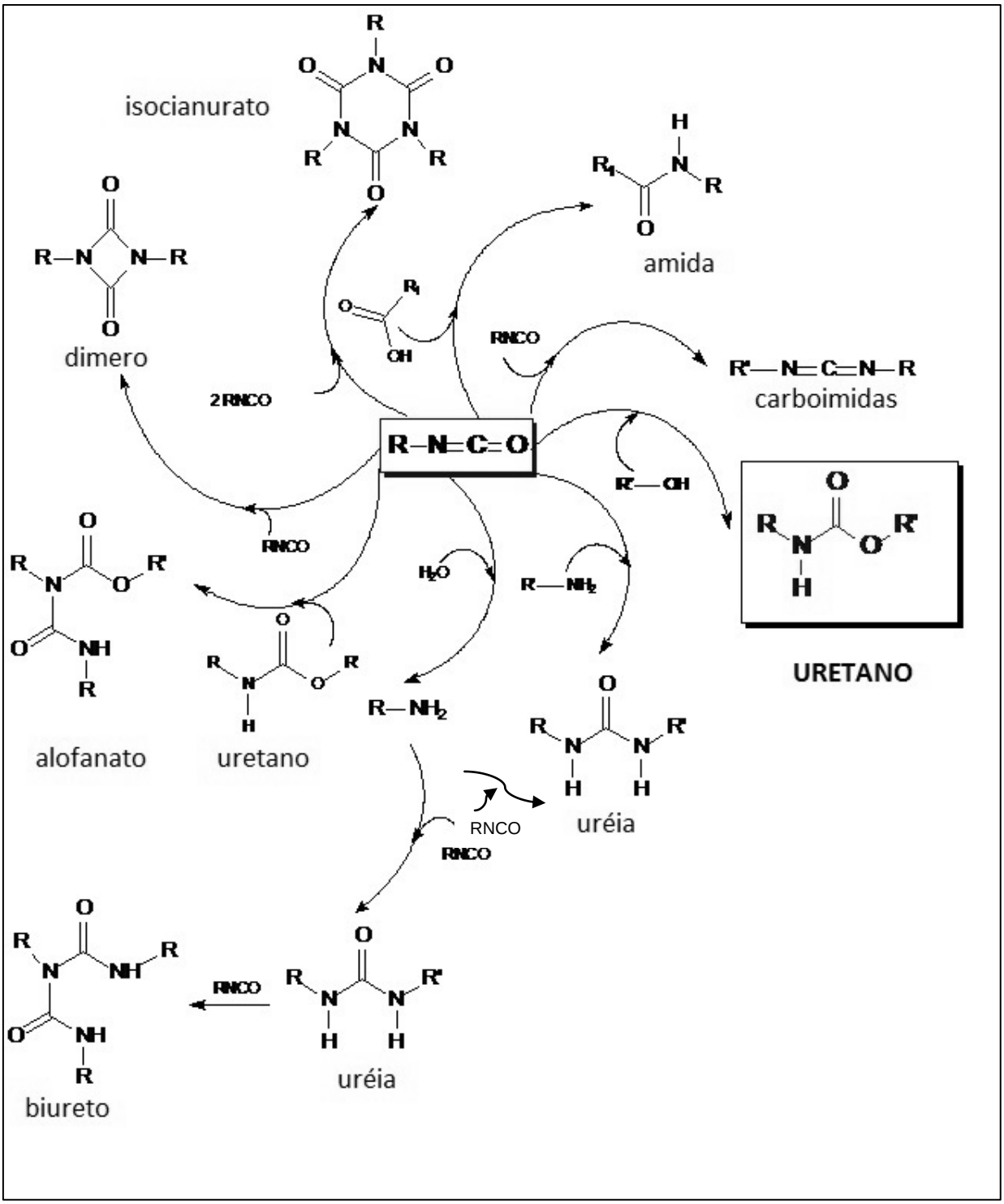
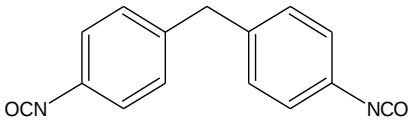
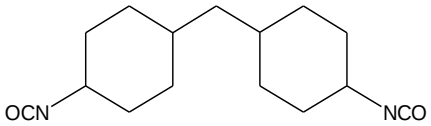
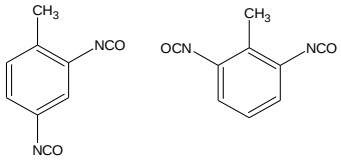
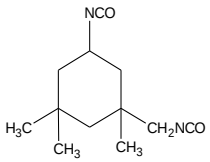
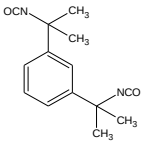
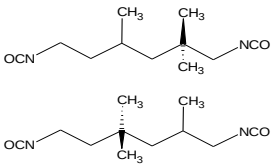
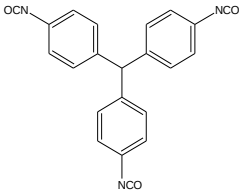


Figura 4: Reações de isocianatos com diferentes espécies químicas. Adaptado de Chattopadhyay & Raju (2007).

Tabela 1: Representação dos isocianatos alifáticos e aromáticos comerciais utilizados na produção de poliuretanos.

Isocianatos Alifáticos/ Cíclicos	Isocianatos Aromáticos
Diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) OCN-$(CH_2)_6$-NCO	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) 
Diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (HMDI) 	Mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 Diisocianato de tolileno 80:20 (TDI) 
Diisocianato de isoforona (IPDI) 	Diisocianato de *p*- tetrametilxileno (TMXDI) 
Mistura de isômeros 2,2,4 e 2,4,4 Diisocianato de 2,2,4-trimetil Hexametileno (TMDI) 	Triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano (TTI) 

Polióis ou oligoálcoois

O termo "poliol" é uma nomenclatura particular para álcoois polifuncionais, empregados na química de poliuretanos. São compostos oligoméricos ou não, di ou poli hidroxilados que, ao lado dos isocianatos, são os componentes essenciais para a formulação dos poliuretanos. As características mais relevantes destes compostos são a funcionalidade e a massa molar. A funcionalidade pode variar de 1,8 a 12 e a massa molar pode variar entre 200 e 100.000 $g.mol^{-1}$ e a natureza do poliol, dependendo da aplicação. Os polióis mais comumente empregados na obtenção de PU são classificados como: polióis poliéteres, polióis poliésteres e polióis hidrocarbônicos, que são de natureza petroquímica e polióis derivados de óleos vegetais [16–18].

Polióis Poliéteres: são obtidos a partir da polimerização de óxidos de propileno, etileno, butadieno. Exemplo: poli (óxido de etileno) glicol (POE) ou poli (etilenoglicol) (PEG) e no poli (óxido de propileno) glicol (POP) ou poli (propilenoglicol) (PPG). Outra possibilidade de obtenção de polióis poliéteres é a partir da reciclagem de materiais como as espumas flexíveis de PU, Molero *et al*., (2009) [21], método consiste na glicólise do material catalisada por octanoato de estanho ou de lítio. O mecanismo de reação envolve várias etapas incluindo a formação de metal alcoxilato, coordenação e inserção de alcóxidos no grupo uretânico e a transferência do álcool a glicol.

Polióis Poliésteres: são obtidos a partir da policondensação entre um diácido e um diálcool, em excesso. Exemplo: Poli (tereftalato de etilenoglicol), poli (ε-caprolactona)diol.

Polióis hidrocarbônicos: obtidos a partir da polimerização radicalar de um hidrocarboneto em meio alcoólico. Exemplo: polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH).

Polióis derivados de óleos vegetais: uma nova categoria de polióis surgiu nas últimas décadas, com base em óleos vegetais provenientes de fontes renováveis. Os óleos mais estudados e utilizados são oriundos de plantas que produzem óleos comestíveis, tais como, milho, canola, soja ou não comestíveis como o óleo de rícino. Os óleos vegetais são constituídos por cerca de 95% de triacilgliceróis (TAG) de cadeias longas variando de 14 a 22 átomos de carbono, saturados ou insaturados que estão em diferentes posições ao longo da cadeia, conjugadas ou não [22–25]. São muito empregados para a obtenção de biomateriais, potencial biocompatível e biodegradável [7,26,27]. Na Tabela 2 são apresentados alguns óleos vegetais que podem ser empregados na obtenção de poliuretanos [28–30]. Para Valero *et al*., (2008) [31], os poliuretanos obtidos com o óleo de rícino são tipicamente flexíveis e resistentes à água, devido à cadeia de ácido graxo, a modificação química do óleo pode alterar algumas propriedades específicas dos poliuretanos obtidos, tais como o módulo, tempo de cura e resistência.

Tabela 2: Exemplos de óleos vegetais que podem ser usados na confecção de poliuretanos.

Óleo vegetal/ Composição	**Canola** [a, b]	**Milho** [a, c]	**Soja** [a, c]	**Rícino** [a, c]
Palmítico (C 16:0)	6,5	12,5	11,5	1,5
Palmitolênico (C 16:1)	0,6	------	-------	------
Esteárico (C 18:0)	3,0	2,5	4,0	0,5
Oleico (C 18:1)	50	29,0	24,5	0,5
Linoleico (C 18:2)	25,7	55,0	53,0	4,0
Linolênico (C 18:3)	13	0,5	7,0	0,5
Aracdínico (C 20:0)	1,2	0,5	-------	0,5
Ricinoleico (C 18:1)	------	------	-------	87,5

a- percentagem; b- Albuquerque (2006) [32]; c- TACO [33]

Pode-se obter uma infinidade de materiais poliuretânicos como espumas rígidas ou flexíveis, adesivos, elastômeros dentre outros, a partir de polióis e isocianatos de diferentes naturezas como é citado a seguir.

Espumas flexíveis

Espumas flexíveis de PU são constituídas por estrutura celular aberta, permeáveis ao ar e são reversíveis à deformação. Podem ser produzidas numa grande faixa de propriedades incluindo maciez, firmeza e resiliência, podendo ter natureza termoplástica ou termorrígida.

Etapas de Formação da Espuma de Poliuretano

Inicialmente, durante a etapa de agitação (Figura 5-d), ocorre a mistura do ar aos reagentes líquidos. O surfactante reduz a tensão superficial, resultando numa maior superfície para uma dada quantidade de energia fornecida ao sistema. Este processo é chamado de nucleação (Figura 5-e). O surfactante ou tensoativo estabiliza as bolhas de gás evitando o rompimento e coalescência (Figura 5-f). A seguir ocorre o crescimento da espuma (Figura 5-g). Após a saída do agente de expansão (Figura 5-h) por evaporação é iniciado o processo de cura da espuma de poliuretano (Figura 5-i). Na Tabela 3 estão descritas detalhadamente as etapas de formação de uma espuma de poliuretano.

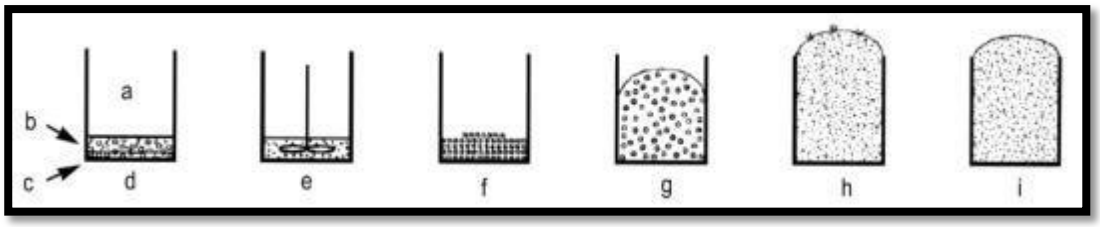


Figura 5: Etapas da formação de uma espuma convencional de PU. a) ar; b) poliol, água e aditivos; c) isocianato; d) matérias primas; e) mistura e nucleação; f) creme e início do crescimento; g) crescimento, h) separação de fase e geleificação; i) cura. Adaptado Ferreira (2006) [34].

Tabela 3: Descrição das etapas de formação de uma espuma flexível.

Etapas	**Mistura**	**Creme**	**Crescimento**	**Geleificação**	**Cura e pós cura**
Tempo (s)	0	10	10	60	Horas ou dias
Fenômenos físicos	Dispersão das bolhas e reagentes	Mudança de cor	Aumento da viscosidade	abertura das células aumento do módulo	Aumento do suporte de carga
Fenômenos cinéticos	Colisões das moléculas	Reação água + isocianato	Reação poliol + isocianato e	Aumento da massa molar	Difusão
Morfologia		Expansão das bolhas	Formação dos domínios rígidos	Precipitação da poliuréia Ruptura da membrana das células	

Ferreira, R (2006).

Estes materiais poliméricos agregam à sua formulação básica outros componentes como: extensores de cadeia, agente de ligação cruzada, catalisadores, tensoativos ou surfactantes, e cargas, que estão descritos abaixo [17,19].

Extensores de Cadeia (EC)- são usados para aumentar a massa molar do PU. Possuem funcionalidade igual a dois (*f* = 2) e baixa massa molar. Exemplos: dióis, diaminas ou amino-álcoois.

Agentes de Ligação Cruzada (ALC)- são usados para promover ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Possuem funcionalidade maior que dois (*f* > 2). Exemplos: glicerol ou trimetilol propano.

Agentes de Expansão

Agente de expansão primário- controlam a densidade das espumas flexíveis, através da quantidade de água adicionada.

Agente de expansão secundário- ajudam no crescimento da massa polimérica e, a partir deles, são obtidas espumas de densidades menores (mais macias). Exemplos: pentano, acetona.

Tensoativos ou surfactantes- exercem função de emulsificantes, como estabilizadores da espuma. Desempenham papel importante na nucleação e estabilizam as células durante o crescimento da massa polimérica. Exemplo: silicones.

Catalisadores- os catalisadores são empregados na fabricação dos PUs celulares (espumas flexíveis, semi-rígidas, espumas rígidas, e elastômeros microcelulares) e nos PU's sólidos (elastômeros, revestimentos, adesivos). Diferentes tipos de catalisadores são usados para a reação do isocianato com água e com polióis, os quais podem ser aminas terciárias alifáticas ou aromáticas, e compostos organometálicos. As aminas terciárias catalisam a reação do isocianato como poliol formando o PU e também na catálise da reação do isocianato com água formando poliureia e gás carbônico. Os catalisadores organometálicos, tais como, octanoato de estanho catalisam a reação de polimerização do isocianato com poliol [17,18].

Cargas- são amplamente empregadas em termoplásticos, por serem debaixo custo, leves, e estáveis ao calor. Exemplos são as cerâmicas que conferem melhorias nas propriedades mecânicas e elétricas dos polímeros. Outros tipos podem ser citados tais como cargas para fins de estabilidade dimensional a altas temperaturas, de resistência à fluência, de resistência à radiação e de resistência química [35–38]. A adição de cargas, tais como talco, mica, negro de fumo, alumina, e etc, a um polímero ou a uma blenda (mistura física entre dois polímeros) é usualmente feita para melhorar as propriedades do material. Esta mistura física é denominada de compósito, e a mistura é conhecida como material reforçado [39]. Quando no caso do uso de materiais que se encontram em escala nanométrica, têm-se os nanocompósitos ou nanomateriais, cuja carga tem por objetivo fornecer uma característica específica [40]. Sistemas poliméricos, tais como os poliuretanos, são muito empregados em combinações com argilominerais e podem ser usados para várias aplicações [41].

Adesivos

Adesivos são usados para unir substratos, existem duas variedades de poliuretanos conhecidos: termoplásticos e reticulados que podem ser obtidos na forma de pré-polímeros (com o excesso de isocianato ou de poliol) ou polímeros. Sintetizados livres de solvente (polimerização em massa) ou na presença de solvente (polimerização em solução). O solvente tem a função de baixar a viscosidade e melhorar a processabilidade. Os adesivos de poliuretano produzem juntas de alta resistência, permitindo a união dos substratos (madeira ou vidro) sem necessidade de perfurá-los, evitando a distorção térmica resultante dos processos de união em temperaturas elevadas.

Os adesivos de poliuretanos são divididos em dois tipos de sistemas: monocomponente e bicomponente.

Adesivos monocomponentes- os adesivos de poliuretano estão na forma de pré-polímero. Usualmente são sintetizados com excesso de isocianato (NCO_{livre}) e a polimerização é conduzida em solução. O processo de cura completa se dá com a umidade do ar. São facilmente aplicados e não necessitam de mistura previa, contudo, são dependentes da umidade relativa do ambiente e possuem curto prazo de estocagem.

Adesivos bicomponentes- consistem em adesivos de poliuretano que os componentes estão separados, em um tubo o poliol e em outro o isocianato, eles são misturados somente no momento da aplicação, de maneira similar à usada para as resinas epóxi [42]. Este tipo de adesivo tem a vantagem da ausência de solvente [17,18,43].

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho consistiu na preparação de poliuretanos empregando polióis derivados de óleos vegetais. Este procedimento permitiu a obtenção de materiais diferenciados. Além disso, a substituição do poliol de origem petroquímica consiste num fator interessante, considerando as vantagens inerentes dos óleos vegetais com relação às matérias-primas oriundas do petróleo.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Modificações de óleos vegetais

Os óleos vegetais são considerados insumos importantes para a preparação de polióis e monômeros, materiais base para a indústria de algumas classes de polímeros, principalmente os poliuretanos [44].

2.1.1- Modificações de óleos vegetais visando as insaturações

Polióis a partir de óleos de milho, de rícino, dentre outros, são considerados excelentes matérias primas, no que diz respeito à facilidade na obtenção, disponibilidade e baixo custo. Porém, para que sejam empregados com polióis os óleos devem ser modificados quimicamente, com rotas sintéticas como hidroformilação, ozonólise e epoxidação, comumente empregadas para quebrar as insaturações dos triacilgliceróis gerando hidroxilas ou outros derivados como mostra o esquema da Figura 6 [7,25,45–47].

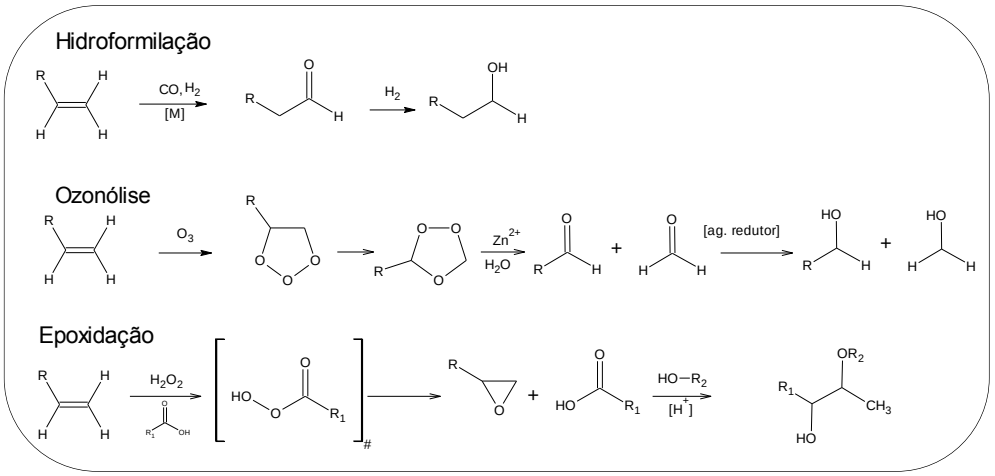


Figura 6: Representação genérica das reações de hidroformilação, ozonólise e epoxidação. Adaptado de Diau (2013), Vieira (2009), Solomons (1996) (Solomons Graham TW, 1996).

Ramalho *et al*., (2014) [8] empregaram um sistema bifásico de líquido iônico e complexos de ródio, trifenilfosfina [$HRhCO(PPH_3)_3$] em reações de hidroformilação de ésteres etílicos e metílicos de óleo de soja. Os resultados sugerem que os complexos com PPH_3 aumentaram a seletividade e a velocidade da reação. Em reações com tempos de 8h observaram-se conversões próximas a 100%, e nas reações sem a PPH_3 levaram mais tempo para se atingir o mesmo grau de conversão da formação de álcoois e hemicetais. Kandanarachchi *et al*., (2002) [48] desenvolveram complexos de ródio [$Rh(CO)_2Acac$, trifenilfosfina ou $P(PhO)_3$] para reações de hidroformilação de óleos vegetais. Os resultados evidenciaram que a reatividade independe do tipo de

triacilglicerol, resultado contrário ao observado para ésteres de ácidos graxos, que mostraram menor reatividade devido à formação do complexo π- alílico com Rh, o catalisador mais efetivo foi a trifenilfosfina. Seguindo nesta mesma linha de pesquisa, Guo *et al*., (2002) [49] sintetizaram polióis à base de óleo de soja via reações de hidroformilação catalisadas por Rh ou Co seguida da hidrogenação catalítica com Ni Raney a álcoois para a produção de poliuretanos. Os dados obtidos mostraram que as reações catalisadas por Rh produziram polióis com conversões de 95%, e forneceram PUs com características de plástico duro. As reações catalisadas por Co produziram polióis com conversões de 67%, em que os PUs apresentaram um perfil borrachoso com propriedades mecânicas ruins que foram melhoradas com a adição de um agente de reticulação (glicerol) na formulação. Yue & Narine (2008) [50] sintetizaram derivados benzílicos hexassubstituídos (tróis e triácidos aromáticos) a partir de derivados de ácidos oleico e erúcico através da reação de ciclotrimerização catalisada por carbono-paládio (Pd/C) e cloreto de trimetilsilano (TMSCl). Os monômeros obtidos foram adequados para a produção de poliésteres, poliamidas e poliuretanos.

Dumont *et al*., (2013) [51] modificaram os óleos de canola, girassol refinados e crus por técnica de ozonólise seguida de hidrogenação catalítica empregando Ni e Mo, para a produção de polióis. Os pesquisadores determinaram que os óleos não refinados apresentaram índice de hidroxila maior e massa molar mais elevada devido a presença de tocoferóis, fosfolipídeos entre outros compostos. Narine *et al*., (2007) [29] que seguiram a mesma metodologia na modificação do óleo de canola para a produção de polióis para a posterior obtenção de poliuretanos. Souza *et al*., (2012) [52] fizeram um estudo comparativo entre as reações de ozonólise, seguida de hidrogenação com auxílio de $NaBH_4$ e epoxidação ou (reação de Prilezhaev) via formação de perácido a partir de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, para a obtenção de polióis. Observou-se que os polióis provenientes da reação de ozonólise com 20h de reação apresentaram índice de hidroxila maior e menor índice de iodo que os obtidos da reação de epoxidação com 4h. Vesna *et al*., (2009) [53] fizeram um estudo das reações de ozonólise em ácido oleico em função da umidade, tempo de reação e fluxo de gás. Foram empregados O_3/ N_2 de vazão 1 $L.min^{-1}$ a 1,2 $L.min^{-1}$ com concentração de 200 ppb de O_3 em 2h. Foi observada, por cromatografia em fase gasosa (CG/EM), a formação de nove produtos durante as reações, e a água presente no sistema pode ter significativa interferência no mecanismo de ozonólise de ácidos graxos, dados comparativos ao uso de solventes próticos. Tran *et al*., (2005) [54] procederam reações de ozonólise em óleo de soja não refinado e em ácido linoleico com vazão de O_3 de 7 $L.min^{-1}$em 2,5h de reação, seguida da redução catalisada por NaOH, piridina, dimetilaminopiridina e $CaCO_3$ na presença de etilenoglicol. Segundo os autores, a formação dos polióis foi confirmada segundo dados obtidos por

espectroscopia na região do infravermelho e em RMN. O índice de hidroxila das amostras foi determinado, contudo os autores não divulgaram o valor quantitativo.

Hazmi *et al*., (2013) [55] produziram polióis a partir do óleo não refinado de *Jatropha* empregando reações de epoxidação com formação de perácido a partir de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio na razão molar de (0,4:1:1,7- ácido: insaturações: H_2O_2) com a abertura do anel empregando metanol em meio ácido. O poliol obtido apresentou baixa viscosidade devido ao baixo índice de hidroxila obtido de 171 a 179 mg $KOH.g^{-1}$ em reações de 5h. Odetoye *et al*., (2012) [10] sintetizaram materiais à base de óleo de *Jatropha curcas* Linnaeus através de reações de epoxidação com formação de perácido a partir de ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio, seguida de hidroxilação e desidratação para aumentar o grau de insaturação do óleo para a produção de resinas alquídicas. Jia *et al*., (2011) [56] produziram polióis a partir de óleo de semente de algodão via epoxidação com abertura utilizando ácido fórmico e H_2O_2 em reações de 1h a 50°C e 5h a 60°C. A abertura do anel oxirano foi conduzida com sorbitol em meio ácido. O poliol com maior índice de hidroxila foi de 90 mg $KOH.g^{-1}$ em 7h de reação. Campanella & Baltanás (2006) [57] sintetizaram derivados do óleo de soja com os anéis epóxido fechados empregando ácido acético e peróxido de hidrogênio com variadas concentrações, e derivados do óleo de soja com anéis abertos foram obtidos utilizando $H_2SO_{4\ [dil]}$ nas mesmas condições empregadas no primeiro caso. Observou-se que quando não se emprega catalisador a abertura do anel pelo peróxido é lenta, assim como o ataque a uma velocidade moderada do ácido acético. A degradação do anel oxirano ocorre rapidamente com o emprego de H_2SO_4. Portanto, o uso de catalisador muda a cinética de reação, tornando o processo mais eficiente.

Guidotti *et al*., (2006) [58] empregaram materiais à base de silicato contendo titânio na composição para reações de epoxidação conduzidas em óleos de soja, rícino, girassol e coentro na presença de *t*-butilhidroperóxido. Os catalisadores de sílica-Ti mostraram-se eficientes nas reações de epoxidação dos óleos vegetais. Os resultados obtidos foram; óleo de rícino: conversão de 97%, e seletividade de 98%, óleo de soja 90% de conversão e 56% de seletividade, óleo de girassol: conversão de 98% e seletividade de 85% e, para o óleo de coentro com conversão 94% e seletividade de 91% em reações de 24h.

Além da rota sintética convencional de epoxidação (reação de Prilezhaev) há a epoxidação enzimática que possui mecanismo similar ao convencional. A epoxidação de ácidos graxos utilizando enzimas tem maior seletividade, especificidade, maior rendimento bruto em comparação com os processos químicos [59]. Sun *et al*., (2011) [60] empregaram a epoxidação enzimática no óleo da semente de *Sapindus mukorossi*. A epoxidação foi conduzida empregando peróxido de hidrogênio, ácido esteárico na presença da enzima imobilizada *Candida antarctica* lipase B. Foram estudadas e

otimizadas as condições considerando tempo, temperatura, crescimento enzimático e relação H_2O_2: insaturações. Verificou-se que a melhor condição encontrada foi com o tempo de 7h, 50ºC, crescimento enzimático de 2% e relação molar de 4:1 com conversão a oxirano de 90%. Temperaturas superiores a 50°C tiveram efeito negativo sobre a atividade enzimática.

Silva *et al*., (2011) [61] utilizaram líquidos iônicos hidrofílicos e hidrofóbicos para imobilizar enzimas lipase durante as reações de epoxidação dos ésteres de oleato de metila. Observou-se que o emprego de líquidos iônicos hidrofóbicos para imobilizar *Aspergillus niger* favoreceu a formação de epóxido em poucas horas e com alto rendimento (89%). Os líquidos iônicos hidrofílicos favoreceram a formação de dióis e apenas 67% de epóxido. Piazza *et al*., (2003) [13] desenvolveram plastificantes epóxidos a partir de ésteres metílicos de oleato e linoleato e ácidos: oleico, linoleico, linolênico, ricinoleico empregando epoxidação enzimática, utilizando a enzima peroxigenase imobilizada. A enzima mostrou-se altamente seletiva, e ausência de epóxidos abertos com rendimentos de até 99%.

Rios *et al*., (2011) [62] avaliaram três tipos de catalisadores para reações de epoxidação do óleo de *Jatropha*: lipase imobilizada e resina de poliestireno sulfonada com diferentes graus de reticulação e acidez. Os dados revelaram que houve 100% de conversão e 100% de seletividade no produto epóxido na epoxidação enzimática em 24h, todavia, as enzimas foram completamente desnaturadas não podendo ser reutilizadas. A resina de poliestireno sulfonada rendeu 90% de conversão e 70% de formação de epóxido podendo ser reutilizada cinco vezes.

Madankar et *al*., (2013) [63] desenvolveram lubrificantes à base de óleo de canola. O processo foi dividido em duas etapas nas quais a primeira foi a epoxidação do óleo com catálise de amberlite IR 120 seguida da abertura do anel oxirano com butanol, álcool de amila e 2- etil hexanol catalisado por Amberlyst-15. Os derivados do óleo de canola epoxidado apresentaram boa estabilidade térmica, melhores propriedades a baixas temperaturas, anti-envelhecimento e viscosidade o derivado 2- etil hexanol mostrou menor valor “pour point”, e aumentou a lubrificação nos testes com diesel. Hwang & Erhan (2001) [64] produziram lubrificantes a partir de óleo de soja epoxidado para melhorar a estabilidade oxidativa e baixo “pour point” em combustíveis. A abertura do anel epóxido foi conduzida em meio ácido com álcoois: metílico, butílico, 2-butílico, hexílico, ciclohexílico, 2,2-dimetil-1-propílico, e 1-decílico. Os melhores resultados no ensaio de “pour point” foram obtidos com os epóxidos abertos de óleo de soja – $CH(OR^1)CH(OCOR^2)$– na concentração de 1% para R^1: $CH_3(CH_2)_5$– e R^2: $CH_3(CH_2)_2$–, $(CH_3)_2CH$–, e $CH_3(CH_2)_4$. Para o ensaio de micro oxidação (estabilidade oxidativa), os melhores dados foram obtidos para dois produtos, R^1, R^2 = $CH_3(CH_2)_5$–, $(CH_3)_2CH$–, e R^1,

R^2 = $CH_3(CH_2)_5$–, $CH_3(CH_2)_4$– com estabilidade de 67 a 71%. No ensaio de evaporação oxidativa em THF, foram obtidos de 10 a 17% de sólidos insolúveis em 3h a 175°C. Os resultados obtidos são muito menores que aqueles obtidos com lubrificantes de base petroquímica.

Jiang *et al*., (2012) [65] prepararam catalisadores heterogêneos para promover a epoxidação de óleo de soja com base em $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ que foram imobilizados em haloisita modificada. O catalisador mostrou-se efetivo com conversões de 99% em 160 minutos e com potencial de reutilização de três vezes, sem perda de atividade catalítica. Sepulveda *et al*., (2007) [11] utilizaram catalisadores de aluminas comerciais e outra obtida através do processo de sol-gel para reações de epoxidação de ésteres de ácidos graxos insaturados e avaliaram os respectivos desempenhos. A alumina sintetizada no método sol-gel mostrou melhor atividade catalítica na presença de peróxido de hidrogênio nas epoxidações de oleato de metila e ésteres de óleo de soja com conversões de 95% e seletividade superior a 97% em reações de 24h. Além disso, quatro ciclos foram obtidas conversões de 87%, sendo este catalisador pouco dispendioso que representa uma boa alternativa para epoxidações de óleos vegetais. Rios *et al*., (2005) [12] compararam a atividade catalítica dos catalisadores de titânio: Ti–MCM-41 e TBHP/Ti–SiO_2 nas reações de epoxidação de óleos vegetais. O catalisador Ti–MCM-41 não apresentou atividade catalítica satisfatória, o sistema TBHP/Ti–SiO_2 apresentou seletividade para epóxido superior a 95% em solvente apolar aprótico, podendo também ser empregado em reações de transesterificação. Gerbase *et al*., (2002) [66] empregaram um sistema bifásico para a epoxidação do óleo de soja empregando metil-trióxido de rênio (MTO), MTO-H_2O_2/CH_2Cl_2. A epoxidação do óleo de soja resultou na total conversão das insaturações com 95% de seletividade em 2h à temperatura ambiente, resultado este muito mais expressivo comparado a epoxidação conduzida com perácidos que teve 91% de conversão e 83% de seletividade após 6h de reação a 35ºC.

2.1.2- Modificações de óleos vegetais por transesterificação

A literatura reporta muitos trabalhos de modificações de óleos vegetais bem como gorduras animais para produção de biodiesel, que tem por fundamento a obtenção de ésteres de ácidos graxos através da alcoólise com álcoois monohidroxilados, como por exemplo, metanol e etanol composta por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados, como intermediários, diacilgliceróis e monoacilgliceróis como mostrado na Figura 7 [67,68–70].

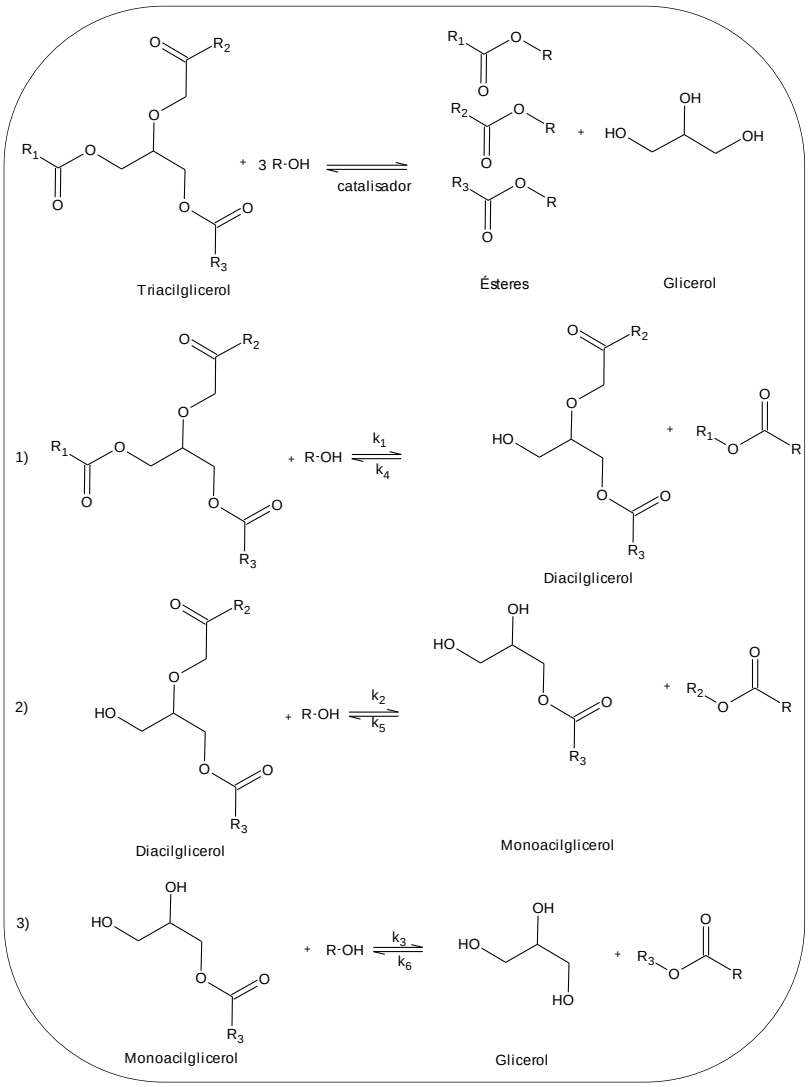


Figura 7: Representação genérica da reação de transesterificação de óleos vegetais com álcool, fornecendo éster e glicerol. Adaptado de Suarez (2007).

As reações de transesterificação podem ser catalisadas por ácidos, bases ou enzimas em meio homogêneo ou heterogêneo. Na catálise enzimática são empregadas lipases, cuja função é catalisar a hidrólise de óleos vegetais e gorduras com a liberação de ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol. A sua grande vantagem é dada pela especificidade, regiosseletividade e enantiosseletividade, contudo a aplicabilidade deste método é limitada devido ao alto custo das enzimas e longos tempos de reação [71].

Catálise homogênea alcalina possui atividade maior que a ácida, alta conversão em curto espaço de tempo e são menos corrosivas que os ácidos minerais. A Figura 8 mostra o mecanismo deste tipo de catálise [72,73].

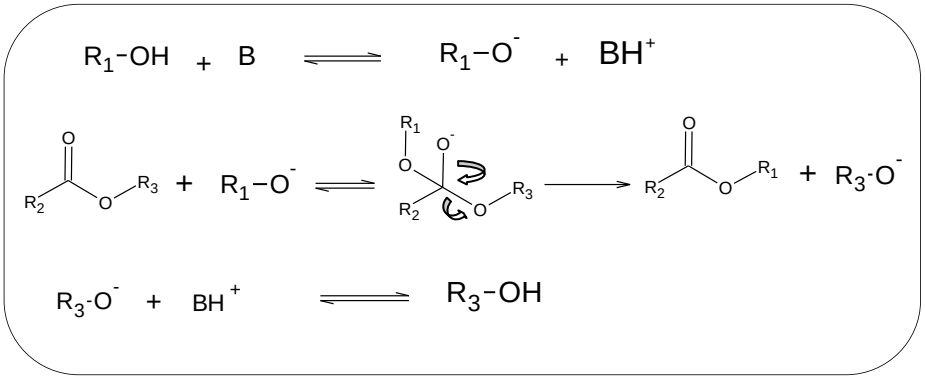


Figura 8: Mecanismo proposto para transesterificação com catálise alcalina, R_2 e R_3 são as cadeias dos ácidos graxos e R_1 a cadeia alquídica do álcool. Adaptado de Suarez (2007).

A catálise homogênea ácida tem grande vantagem sobre a alcalina por ser a melhor alternativa quando o óleo utilizado como matéria-prima possui alta concentração de ácidos graxos livres, além de catalisar simultaneamente esterificação e transesterificação. A Figura 9 mostra o mecanismo proposto para as reações de transesterificação com catálise ácida. Contudo, não é muito empregada por necessitar de longos períodos reacionais, altas temperaturas e pressão que resultam em problemas de corrosão. Outro problema que se nota em reações de transesterificação com catálise homogênea ácida ou básica é a remoção do catalisador do produto que é complexa e exige várias etapas de purificação [72].

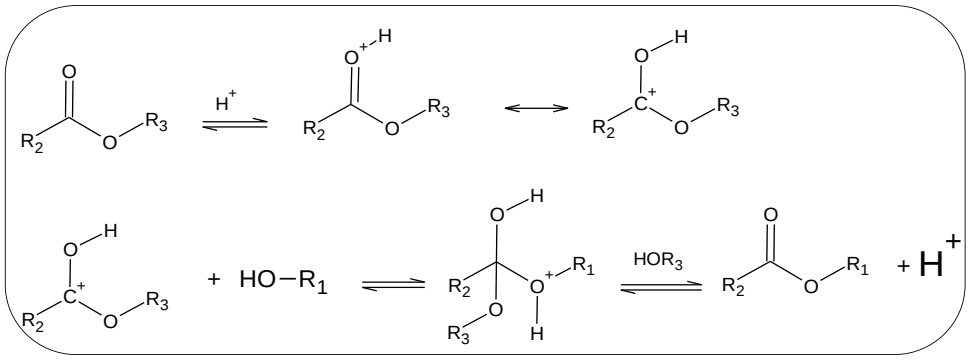


Figura 9: Mecanismo proposto para reação de transesterificação de óleos vegetais em meio ácido. R_2 e R_3 são as cadeias dos ácidos graxos e R_1 a cadeia alquídica do álcool. Adaptado de Suarez (2007).

Os catalisadores heterogêneos possuem a vantagem de poderem ser usados em reatores de fluxo contínuo simplificando a separação e purificação dos produtos e podem ser reciclados sem a necessidade de tratamentos dispendiosos. A produção de glicerina pura também aumenta a viabilidade do processo. Materiais como óxidos, sais inorgânicos, compostos de coordenação, zeólitas básicas, hidrotalcitas, líquidos iônicos e resinas poliméricas têm sido extensivamente estudadas. Os catalisadores sólidos ácidos

são preferidos porque eles catalisam tanto a esterificação de ácidos graxos livres quanto a transesterificação de triacilgliceróis [74–78].

Kim *et al*., (2011) [79] investigaram a atividade catalítica do hidróxido de fosfazeno incorporado à sílica ($PzOH/SiO_2$), na transesterificação de óleos vegetais (óleo de milho, soja, semente de uva e palma) com metanol. Os experimentos alcançaram taxas de conversão de até 90%, sendo que o sucesso das reações foi garantido devido à alta basicidade do catalisador podendo ser comparado aos da catálise homogênea. Porém, a atividade catalítica diminuiu com o acúmulo de matéria orgânica (óleo e glicerina). Viola *et al*., (2012) [80], empregaram três tipos de catalisadores heterogêneos usados em reatores de fluxo contínuo para a produção de biodiesel com óleo de fritura na presença dos seguintes catalisadores sólidos: CaO, SrO e K_3PO_4. Os autores também avaliaram o efeito catalítico dos mesmos utilizando-os em pó ou em grânulos para investigar a eficiência. Os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores na forma de grânulos, sendo que os rendimentos foram de: CaO (5%, m/v) 92%, SrO (5%m/v) 86% e para K_3PO_4 (5% e 10% m/v) 78% e 86%, respectivamente. A reutilização dos catalisadores sem regeneração foi avaliada e, no segundo ciclo de uso, os mesmos perderam de 10 a 20% da eficiência. Navajas *et al*., (2012) [74], estudaram a ação catalítica de Mg - Al hidrotalcitas rehidratadas na metanólise de óleos vegetais através do experimento de espectroscopia de refletância difusa de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS). Observou-se que diferentes espécies solubilizadas no metanol foram identificadas, e a quantidade total de espécies metóxi solubilizadas está intimamente ligada à basicidade do catalisador. Portanto, a eficiência está relacionada às propriedades básicas do sólido. Fabiano *et al*., (2010) [81], transesterificaram óleo de colza com etanol utilizando peneira molecular da família M41S como catalisador heterogêneo. Os materiais [CTA]Si–MCM-48, [CTA]Si–MCM-50, [CTA]Si–MCM-41 (CTA- cátion cetiltrimetilamônio), possuem fracos sítios básicos. Os catalisadores híbridos mostraram-se notáveis em condições brandas: com [CTA]Si–MCM-48 foi observada uma conversão total em 1h a 79ºC, enquanto que o ZrOCs, que é um dos minerais básicos mais eficientes, nas mesmas condições, forneceu conversão de 65%. Soldi (2006) [82] desenvolveu resinas poliméricas de poliestireno sulfonado (PSS) a partir de poliestireno (PS cristal) e PS pós-consumo (copos descartáveis) empregados como catalisadores para reações de transesterificação de sebo bovino, óleos de soja refinado e milho bruto e compararam as conversões obtidas com o desempenho de resinas comerciais como PS-DVB-SO_3H (5 mmol -$SO_3H.g^{-1}$) e Amberlyst 15® (3,7 mmol -$SO_3H.g^{-1}$). Os dados obtidos para as reações de transesterificação dos ésteres nas condições de 20 mol (%) de catalisador para a relação 1:100 (óleo:etanol) exibiram valores de conversão de 85% para óleo de soja, 75% para óleo de milho e 70% para sebo bovino. As resinas comerciais

exibiram taxas de conversão inferiores às resinas sintetizadas. Rezende *et al*., (2005) [83] desenvolveram catalisadores poliméricos à base de PS-DVB-SO_3H com diferentes teores de divinilbenzeno (10, 20, 40 e 60%) com 3,7 a 5,7 mmol -$SO_3H.g^{-1}$ para reações de transesterificação de óleo vegetal e metanol na relação óleo: metanol de 1:300 e compararam com catalisador comercial (Amberlyst-15®) com 40% de DVB na composição e 5,5 mmol -$SO_3H.g^{-1}$. O melhor resultado encontrado para as reações foi com a resina PS-DVB-SO_3H com 40% de DVB e 4,4 mmol -$SO_3H.g^{-1}$ com conversão de 72%, contudo o rendimento da resina comercial foi de 80%. As resinas sintetizadas mais porosas forneceram os melhores rendimentos.

Xie & Wang, (2012) [84], prepararam catalisador heterogêneo do tipo lipase imobilizada em glutaraldeído para reações de transesterificação de óleo de soja e metanol. A melhor condição experimental foi de razão álcool: óleo de 4:1 a 35°C em 30h, as conversões dos ésteres metílicos foram determinadas em 85%, 83%, 78% e 72% após 1, 2 ,3 e 4 ciclos, respectivamente. O grupo de Xie & Ma, (2010) [85], obtiveram ésteres metílicos de óleo de soja a partir da reação de transesterificação com catálise heterogênea empregando lipase imobilizada em nanopartículas de Fe_3O_4 usado como agente de ativação 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDAC). A melhor condição encontrada para a conversão dos ésteres metílicos foi de 1,5: 1 (álcool:óleo) a 45°C em 12h com 90% de rendimento. Foi determinado que a lipase imobilizada apresentou melhor resistência à temperatura e ao pH de inativação em comparação com a lipase livre. Fernandes *et al*., (2007) [86] promoveram reações de esterificação e transesterificação de óleo de milho empregando como catalisador lipase de *Burkholderia cepacia* imobilizada para a produção de ésteres etílicos, com base em planejamento fatorial 2^3 variando catalisador, temperatura e relação álcool:óleo. O melhor rendimento encontrado foi de 94% na relação 5:1 (álcool: óleo), 60U de catalisador em 18h a 37°C.

2.2- Espumas de poliuretano à base de fontes renováveis

As espumas flexíveis de poliuretano têm diversas aplicações, do simples uso para a fabricação de colchões, até fins mais nobres, que são alvo de muitos trabalhos e pesquisas da comunidade científica.

Zhang *et al.,* (2014) [87] sintetizaram espumas rígidas de poliuretano à base de poliol de óleo de rícino modificado através de reação de epoxidação seguida da abertura do anel em que foi conduzida com fostato de dietila, uma substância considerada retardante de chama. As espumas rígidas obtidas a partir deste poliol com cerca de 3% de fostato de dietila apresentaram melhores propriedades térmicas e de compressão comparadas às espumas puras. Cardoso *et al*., (2012) [88] sintetizaram espumas rígidas de PU a partir de poliol de óleo de rícino e avaliaram a capacidade isolante dos materiais

com o ensaio de condutividade térmica e estabilidade térmica, concluindo que os materiais são isolantes térmicos. Ribeiro Silva *et al*., [89,90] sintetizaram espumas de PU de baixa resiliência a partir de poliol de óleo de tungue (ácido α- eleosteárico) [25] e empregaram cinzas da casca de arroz como agente de reforço devido ao alto teor de sílica. A carga mesmo em baixa concentração promoveu modificação na densidade e melhor resultado nos ensaios de condutividade térmica, em comparação com as espumas puras. Os dados indicaram que não houve alteração nas propriedades térmicas de ambos os espécimes. Além disso, a adição de carga aumentou o módulo de compressão, resistência à compressão, porém diminuiu com o aumento da concentração das cinzas, pois a carga em maior quantidade prejudicou a estrutura celular das espumas. Tan *et al*., (2011) [91] sintetizaram espumas rígidas de PU preparadas com poliol à base de óleo de soja e analisaram os materiais mediante ensaios térmicos e de envelhecimento nas espumas com 0%, 50% e 100% de poliol à base de óleo de soja. Os experimentos revelaram que as espumas com maior teor de poliol vegetal evidenciaram as maiores temperaturas de transição vítrea e melhores resultados de compressão do que as espumas com 0% de poliol vegetal. Contudo nos ensaios de envelhecimento, as espumas com 100% de poliol de soja revelaram velocidade de envelhecimento muito maior que as espumas com menor teor deste poliol. Luo *et al*., (2013) [92] desenvolveram biopolióis a partir da glicerina bruta de biodiesel com ésteres metílicos dos ácidos palmítico, oleico, linoleico e esteárico para a produção de espumas rígidas de PU que exibiram densidade de 43 kg/m^3 e resistência à compressão de 184 KPa comparáveis às espumas obtidas a partir de outros polióis de base vegetal. Hu *et al*., (2012) [93] sintetizaram biopolióis a partir da palha de soja e a glicerina bruta para a produção de espumas rígidas de PU que mostraram propriedades análogas às espumas de polióis petroquímicos com densidades de 33 a 37 Kg/m^3 e resistência à compressão de 148 a 227 KPa.

Cinelli *et al*., (2013) [94] desenvolveram espumas flexíveis de PU empregando lignina Kraft (lignina liquefeita) como poliol e como extensores de cadeia, PPG e óleo de rícino. Os resultados mostram que o uso de extensores de cadeia de alta massa molar favorece a diminuição da temperatura de transição vítrea dos materiais e fornece espumas muito flexíveis. Sonnenschien & Wendt (2013) [95] preparou uma série de espumas flexíveis de PU. Os materiais poliméricos foram sintetizados variando o teor de poliol poliéter com o poliol hidroformilado do éster metílico de óleo de soja em um procedimento em duas etapas de compressão a alta temperatura e fizeram os ensaios mecânicos. Determinou-se que a progressiva diminuição do teor de poliol de soja para poliol poliéter diminuiu as propriedades das espumas devido à separação de fases entre os segmentos flexíveis. Os dados sugerem que o desempenho destas espumas é

resultado do desequilíbrio entre as etapas de geleificação e separação de fases, e que as propriedades de tensão não estão em função da densidade de reticulação, mas sim da separação de fases. Zhang *et al*., (2007) [96] fizeram um estudo nesta linha de pesquisa empregando poliol de óleo de soja epoxidado e poliol poliéter para obtenção de espumas flexíveis de PU. Eles verificaram o mesmo comportamento da mistura de polióis em que há uma separação de fases entre os segmentos flexíveis.

Spontón, *et al*., (2013) [97] sintetizaram e biodegradaram espumas flexíveis de PU à base de poliol de óleo de rícino modificado com anidrido maleico, em que foram testadas as propriedades dos polímeros antes e depois da biodegradação. O estudo biodegradativo foi conduzido com cultura de *Pseudomonas* sp por 2 meses a 37ºC. Os resultados revelaram que a adição do anidrido maleico aumentou a velocidade de degradação e foi de grande importância nas mudanças estruturais, químicas e morfológicas. A toxicidade dos materiais foi avaliada após a degradação e verificou-se por cromatografia em fase gasosa (CG/MS) a presença de compostos tóxicos como aminas primárias.

Corcuera *et al*., (2010) [98] avaliaram a microestrutura das espumas de PU obtidas a partir de óleo de rícino modificado com diferentes extensores de cadeia, 1,4- butanodiol e açúcar de milho –1,3-propanodiol. Os pesquisadores observaram que as espumas com 1,4- butanodiol exibiram maior cristanilidade, maior teor de segmento rígido no polímero, porém não mostraram melhores propriedades mecânicas, já que os dados térmicos foram similares para ambos os extensores de cadeia. Tanaka *et al*., (2008) [99] prepararam espumas de PU a partir de poliol de óleo de palma modificado via glicólise com glicerol. As espumas foram obtidas a partir da mistura entre o poliol vegetal, PEG (MM= 200) e dietilenoglicol (DEG). Os dados térmicos mostraram que as espumas possuem duas Tgs: a Tg_1 corresponde à cadeia do poliol de óleo de palma para todas as espumas. O componente poliol de óleo de palma interfere diretamente na segunda Tg. As espumas de DEG-Palma com maior com quantidade de poliol vegetal possuem maior mobilidade da cadeia principal comparando com a espuma apenas de DEG. Contudo a mistura entre polióis PEG-Palma ou DEG-Palma, revelou que a dependência da segunda Tg do poliol de óleo de palma não é clara. A Tg_2 diminui para as espumas DEG-Palma com o aumento do teor de poliol vegetal. A Tg_2 é praticamente constante para as espumas obtidas a partir da mistura PEG-Palma. Os ensaios mecânicos evidenciaram o mesmo comportamento observado para todas as espumas com maior teor de poliol vegetal na formulação em que a resistência à compressão diminuiu. Narine, *et al*., (2007) [100] sintetizaram espumas rígidas à base dos polióis de óleos vegetais de canola ozonizado seguido de hidrogenação, o óleo de soja epoxidado, e de rícino com o intuito de comparar as propriedades térmicas e mecânicas entre si. As espumas obtidas a partir do

poliol de canola ozonizado apresentaram melhores propriedades de compressão devido à estrutura celular esférica (isotrópica), as células das espumas do óleo epoxidado e as do óleo de rícino mostraram estrutura anisotrópica. Segundo os autores este comportamento se deve à estrutura do poliol ozonizado que por apresentar hidroxilas primárias, sem cadeias laterais como nos polióis epoxidado e rícino sem modificação. Em termos de estabilidade térmica todas as amostras apresentaram comportamento similar.

Zheng, *et al*., (2009) [101] utilizaram em espumas flexíveis de poliuretano para a imobilização de microrganismos *Rhodotorula mucilaginosa* Z1, capazes de degradar nitrobenzeno de efluentes. Os autores fizeram um estudo comparativo entre a eficiência das células imobilizadas na espuma flexível de PU e das células livres. O estudo mostrou a maior velocidade de degradação do nitrobenzeno pelas células Z1 imobilizadas nas espumas do que pelas células livres. Também ficou evidenciada a maior tolerância das mesmas em pH ácido, alcalino e sob ação do calor e na presença de contaminantes como o fenol e anilina. Além das vantagens encontradas nos experimentos com as células imobilizadas em relação aos experimentos empregando as células livres, também foi verificado o baixo custo e a versatilidade das espumas de poliuretano, exaltando que a técnica de imobilização possui alto potencial e pode ser aplicada ao tratamento de efluentes. Ainda dentro deste mesmo enfoque: o uso de espumas de PU como suporte para enzimas Pires-Cabral, *et al*., (2009), [102] estudaram a cinética de reações de esterificação do etanol com ácido butírico sob biocatálise utilizando *Candida rugosa* como biocatalisador, impregnando espumas flexíveis de poliuretano. Neste estudo, foram feitas duas séries de espumas uretânicas uma com diisocianato de 2,4- 2,6-tolileno (TDI) e a outra com diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI) e estas foram avaliadas considerando a sua eficiência como suportes para o biocatalisador. Os resultados sugeriram que a espuma de MDI impregnada com a lipase mostrou melhor desempenho em relação à velocidade de reação devido à sua menor hidrofobicidade quando comparada à espuma de TDI. Este estudo mostra a grande importância do entendimento da cinética das reações de esterificação empregando biocatálise e, também, para o desenho de biorreatores em escala industrial. Ainda dentro desta abordagem: o uso de espumas de PU como suporte para imobilização de biomassas, Ramírez *et al*., (2009), [103] construíram um filtro tribloco com a finalidade de purificar gases contaminados e comparar a sua eficiência aos biofiltros convencionais. O filtro consiste em uma camada de PVC, um disco de silicone e, no centro do tribloco, uma espuma de poliuretano impregnada com *Nitrosomonas europaea*, seguido de outro disco de silicone e outra camada de PVC. Os resultados mostraram a boa eficiência do filtro tribloco em relação aos filtros preparados à base do polímero natural alginato impregnado com o mesmo tipo de bactéria. O sistema

uretânico mostrou como vantagem a alta capacidade de imobilização da bactéria além de oferecer baixa resistência ao fluxo de gás.

Pedroza *et al*., (2007) [104] utilizaram espumas de poliuretano como suporte para imobilizar fungos em um tratamento sequencial: biológico e fotoquímico de efluentes de indústrias papeleiras. Para a produção do papel são usados vários tipos de madeira. Estes materiais são tratados por métodos físico-químicos para eliminar a lignina e, assim, obter o papel branco. Os resíduos gerados são caracterizados como contendo substâncias organo-cloradas de baixa massa molar, tóxicas, e com elevados níveis de Demanda Química de Oxigênio (DQO) além da coloração escura e do odor. Cientes deste problema ambiental, os pesquisadores propuseram um tratamento sequencial: o processo biológico consiste em um pré-tratamento com fungos *Trametes versicolor* imobilizados nas espumas de poliuretano seguido por fotocatálise com ultravioleta, usando Ru_xSe_y com superfície modificada de dióxido de titânio (TiO_2) para investigar e avaliar a descoloração, a redução da DQO e remoção dos clorofenóis. Chaemfa *et al*., (2008) [105] construíram torres compostas de discos feitos de espumas de poliuretano com diferentes densidades e tamanhos para estudar a velocidade de captação de fluxo de ar com a finalidade de adsorver substâncias nocivas no ar como bifenilas policloradas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e alguns pesticidas. O estudo demonstrou não haver diferenças significativas na adsorção, no que se refere aos diferentes tamanhos dos discos. Porém, diferenças na densidade das espumas sugerem que espumas menos densa têm maior velocidade de penetração dos contaminantes. Em outra sequência de estudos Ferreira (2006) [34] preparou espumas flexíveis de poliuretano modificadas por meio de adição de enxofre em pó ou de óxido de zinco, com o objetivo de desenvolver sistemas filtrantes simples e eficientes para a remoção de mercúrio e compostos à base de enxofre do gás natural, pois, estes causam danos aos equipamentos que operam com gás natural, como as células a combustível. Os resultados obtidos para as espumas contendo enxofre em pó apresentaram 90% de eficiência na remoção do mercúrio do gás natural e os ensaios com as espumas contendo óxido de zinco foram classificadas como um material com potencial filtro de segurança para células a combustível aumentando a vida útil do hidrodessulfurizador. Zeck (2004) [106] sintetizou uma série de espumas flexíveis de poliuretano, com diferentes polióis halogenados ou não halogenados e polióis à base de poli (tereftalato de etileno) [PET] obtido por reações de degradação do material virgem e de embalagens comerciais pós - consumo, fazendo desta uma alternativa para a reciclagem do PET. Os polióis, antes da preparação das espumas, foram halogenados (bromados ou clorados) e estes polióis foram utilizados na preparação de espumas flexíveis as quais foram empregadas no tratamento de óleos minerais isolantes contaminados com bifenilas policloradas (PCB), compostos bastantes nocivos ao meio

ambiente e aos seres vivos. Os estudos mostraram a eficiência das espumas halogenadas na remoção do contaminante.

Sob outro contexto, existem muitos estudos sobre a inserção de cargas inorgânicas em polímeros, que são chamados genericamente de compósitos. Compósitos são misturas de um determinado polímero com outra espécie, sendo que esta segunda espécie compõe uma segunda fase, que apenas se destaca em escala microscópica. Esta segunda espécie é, normalmente, de natureza inorgânica e possui a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas e térmicas do polímero base [107]. Segundo Verdejo *et al*., (2009) [108], espumas poliuretânicas são materiais versáteis, que podem ter suas propriedades de compressão melhoradas com a adição de nanotubos de carbono. As espumas flexíveis obtidas com 0,2% deste tipo de nanotubo apresentaram melhoria considerável nas propriedades mecânicas (ensaio de compressão), além de ter um significativo aumento na capacidade de absorção do som, mesmo com baixo teor de nanotubo de carbono.

Maschio *et al*., (2007) [109] estudaram espumas flexíveis impregnadas com aluminas de porosidades diferentes com a finalidade de empregá-las como filtros. Eles consideraram que os materiais cerâmicos porosos vêm ganhando destaque e atenção por parte das indústrias e de pesquisadores considerando que alguns são biomateriais naturais e que, desta maneira, podem ser preparados novos materiais biocompósitos.

Umasankar & Khakhar (2007) [110] sintetizaram compósitos de espumas flexíveis com montmorilonita não modificada. A adição de pequenas quantidades de argila nos precursores da espuma resultou em células abertas. A esta espuma, foi adicionado álcool furfurílico e esta foi em seguida pirolisada, para obter uma espuma de carbono vítreo reticulado (RVC), que apresentou alta resistência à combustão, boa condutividade elétrica e inércia química. As espumas de RVC podem ser empregadas como eletrólitos porosos, como filtros, etc.

Reddy & Goupil (2007) [111] incorporam cerâmicas do tipo óxido ($Ca_{0,95}Sm_{0,05}MnO_3$) nos reagentes de partida para a síntese das espumas termoelétricas de células abertas. Materiais termoelétricos é uma classe de substâncias que convertem calor em energia elétrica ou vice-versa. Estes materiais desempenham importante função em processos de conservação de energia. As espumas foram postas à prova como um gerador termoelétrico num sistema simples com um maçarico provido de chama de butano como fonte de calor. As mesmas foram consideradas uma solução eficiente para processos de perda de energia.

Em outra linha de pesquisa, a dos biomateriais, tais como enxertos artificiais, poliuretanos tem sido alvo de pesquisa e desenvolvimento, pois são candidatos interessantes e desafiadores que estão estimulando pesquisas sobre regeneração óssea.

Estes biomateriais devem apresentar uma estrutura altamente porosa que permita a própria vascularização do implante, e o fluxo de nutrientes. Zanetta *et al*., (2009) [112] sintetizaram compósitos de espumas de PU com sais inorgânicos bioabsorvíveis como fosfato de cálcio com o objetivo de desenvolver matrizes biointegráveis para uso como enxerto ósseo. Foram feitas inoculações com células da medula óssea nas espumas para avaliar *in vitro* a sua proliferação e adesão à superfície das mesmas. Foi comprovado que as espumas sintetizadas têm boas propriedades morfológicas e mecânicas e, sobretudo, possuem habilidade de estimular a proliferação e a adesão das células, o que sugere serem bons substitutos ao tecido ósseo. Além disso, nos ensaios *in vivo*, demonstrou ter boa biocompatibilidade.

Vitale-Brovarone *et al*., (2007) [113] utilizaram espumas de poliuretano como suporte para o sistema SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO–Na_2O–K_2O utilizando a técnica de impregnação de cerâmicas bioativas com o objetivo de obter tecido ósseo, enxertos artificiais. Após a impregnação da espuma, foi realizado um tratamento térmico para a aglomeração da sílica bioativa e a retirada do molde de PU. Os estudos morfológicos, os testes mecânicos e os ensaios *in vitro* mostraram que o sistema 3D obtido a partir do molde de espuma flexível de PU apresentou poros com as dimensões de 100 a 500 µm, superfície rugosa e demonstraram boa bioatividade e biocompatibilidade nos ensaios *in vitro* em células osteoblásticas humanas.

2.3- Adesivos, elastômeros e resinas de recobrimento

Os adesivos, resinas de recobrimento e elastômeros possuem diversas aplicações em vários segmentos.

Valero (2013) [114] sintetizou adesivos de PU a partir de óleo de rícino modificado por reação de transesterificação empregando pentaeritritol e posterior reação com amido de milho modificado por glicosilação em etilenoglicol. A polimerização foi feita em solução e os adesivos de PU obtidos foram aplicados em substratos de madeira e aço. Os adesivos sintetizados apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas em comparação com os adesivos do óleo de rícino sem modificação. Os adesivos com maior teor de glicosídeo na formulação apresentaram melhores propriedades mecânicas e de adesão e os ensaios de adesão mostraram que a aderência dos adesivos em madeira foi menor que a coesão dos adesivos ao subtrato de aço. Valero (2013) [115] fez um estudo degradativo *in vitro* em blendas de poliuretanos obtidos a partir poliol de derivado de óleo de rícino e amido de mandioca modificado e avaliou-se a perda de massa e o decréscimo nas propriedades térmicas e mecânicas. O estudo procedeu por um ano e verificou-se que houve perda de massa significativa nos primeiros 90 dias. Depois deste período,

houve estabilização com a diminuição da perda de massa. A incorporação de amido de mandioca modificado por acilação promoveu melhora nos ensaios mecânicos e térmicos. Valero *et al*., (2011) [116] sintetizaram e caracterizaram físico-química, térmica e morfologicamente redes interpenetrantes de PU/PMMA obtidas a partir de óleo de rícino modificado com pentaeritritol e amido modificado com glicerol. Os resultados obtidos revelaram que a miscibilidade entre as fases PU/PMMA com até 20% de PMMA. Acima deste valor, ocorre separação de fase, e com isso, a diminuição das propriedades térmicas e mecânicas destas blendas. Valero *et al*., (2010) [117] sintetizaram elastômeros a partir da suspensão de óleo de rícino com amido de mandioca acilado. Os elastômeros obtidos apresentaram alta dureza, alta tensão na ruptura e baixo alongamento na ruptura. Valero *et al*., (2009, 2008) [31,118] sintetizaram e investigaram a densidade de reticulação de elastômeros de PU obtidos a partir do óleo de rícino transesterificado com pentaeritritol e glicerol. Observou-se que a viscosidade dos polióis aumentou de acordo com o maior índice de hidroxila principalmente para o poliol com pentaeritritol na composição. Nos testes de inchamento dos elastômeros, constatou-se que eles não incharam em soluções de concentração de 10% em álcalis (NaOH) e os ácidos (HCl, ácido acético), não incharam em água, e apresentaram maior grau de inchamento em acetona. A densidade de ligações cruzadas foi determinada por uma equação e os polímeros a partir do óleo de rícino modificado com pentaeritritol foram os que apresentaram maior densidade de ligação cruzada.

Misha & Sinha, (2010) [119] desenvolveram adesivos poliuretânicos utilizando celulose de rejeitos papeleiros e óleos vegetais como os de soja e de rícino. Os adesivos preparados a partir de polióis com maiores índices de hidroxila resultaram nas melhores propriedades adesivas, comparando as propriedades dos materiais entre si e, ainda, com um adesivo comercial. Akram *et al*., (2008) [120] confeccionaram películas de revestimento de poliuretano a partir de óleo de rícino modificado, e incorporaram boro na formulação. A incorporação do boro favoreceu a resistência à oxidação, melhorou a estabilidade térmica, mecânica, elétrica, bem como as propriedades antifúngicas e bactericidas. A modificação química do óleo de rícino foi realizada em uma única etapa reacional com anidrido ftálico e hidróxido de boro, em que ocorreram reações de poliesterificação e poliadição, respectivamente. Os óleos vegetais podem ser usados na obtenção de resinas de poliésteres em reações de polimerização ou copolimerização dos monômeros insaturados via polimerização radicalar ou catiônica [121]. Novák *et al*., (2004) [122] estudaram o comportamento mecânico de adesivos bicomponentes de PU e epóxi com a adição de fibras revestidas de prata e fibras sem recobrimento nos teores de 0 a 50% (em volume). Foi observado que a resistência ao impacto diminuiu para todas as amostras com o aumento do teor de carga, os maiores valores foram encontrados para as resinas epóxi

com teor de carga de 29% revestidas de Ag. A força de adesão ao substrato de alumínio mostrou o mesmo comportamento do ensaio de resistência ao impacto. Novák *et al*., (2002) [123] investigaram a correlação entre alongamento na ruptura de adesivos compósitos de PU, empregando partículas de Ag e grafite nas concentrações de 0 a 50% (em volume). As correlações foram conduzidas com compósitos de 21-22% (em volume) de PU/grafite e 29% (em volume) de PU/Ag, e foi verificado que enquanto a condutividade elétrica aumentou com o teor de carga, o alongamento na ruptura diminuiu, este fenômeno se deve a rede formada dentro da matriz polimérica. A condutividade térmica é maior a para os compósitos com partículas de Ag que com grafite.

Lu & Larock (2011 e 2010) [124,125] desenvolveram séries de poliuretanos baseados em óleo de soja para a obtenção de dispersões aquosas de poliestireno-acrilato de butila em polimerização em emulsão empregadas como resinas de revestimento. Os pesquisadores conduziram as reações de polimerização convencional com adição de emulsificante e polimerizações "auto-emulsificante", em que o segmento flexível do poliuretano fosse o surfactante. Os resultados obtidos dos filmes livres de emulsificantes comparados aos filmes com surfactante e estes exibiram propriedades térmicas e mecânicas melhores. O mesmo grupo de pesquisa sintetizou dispersões catiônicas de poliuretano a partir de polióis de óleo de soja com índices de hidroxila diferentes e tamanhos desiguais de partícula e compararam as propriedades destes polímeros que foram empregados para adesão em substratos de couro e vidro. As partículas possuíam diâmetros que variaram de 45 a 115 nm, e os filmes apresentaram estabilidade térmica superior a 200ºC e o comportamento de tensão/deformação dos filmes variou desde polímeros elastoméricos até polímeros plásticos dúcteis.

Mahapatra *et al*., (2014) [126] utilizaram nanotubos de carbono como carga na confecção de nanocompósitos de PU hiper ramificado à base de ε-caprolactona. Os PUs foram obtidos em uma única etapa pelo método de dispersão sem tensoativo, com 0 a 7% de carga. Os PUs com 7% de carga na composição apresentaram módulo de Young de 320 MPa enquanto o PU puro exibiu um valor de módulo de 210 MPa. O alto valor de cristanilidade destas amostras evidenciaram as propriedades de memória-forma do polímero, que recuperou 98% da forma em 9s. Estes ensaios realizados foram realizados com a aplicação de eletricidade ou de temperatura. Mishra *et al*., (2012) [127] sintetizaram adesivos de poliuretanos hiper ramificados de ureia e imida variando a razão NCO/OH = 1,2: 1e 1,4:1. Os autores avaliaram o efeito do extensor de cadeia nas propriedades do polímero final. Foi observado que os extensores de cadeia usados conferem aos polímeros propriedades químicas distintas devido a deferentes interações como interação de hidrogênio que influenciam na velocidade da cura. Bem como o aumento no teor da razão NCO/OH aumenta também as interações de hidrogênio intercadeias na matriz

polimérica. A maior razão NCO/OH afeta diretamente na hidrofobicidade dos adesivos curados. Maminski *et al*., (2011) [128] sintetizaram poliuretanos empregando quatro tipos de poliglicerói s em estruturas hiper ramificadas, os PUs foram preparados com razão NCO/OH = 1,1 e 1:0,42. Os adesivos sintetizados apresentaram alto grau de reticulação principalmente aqueles com razão NCO/OH = 1,1. Nos ensaios de cisalhamento, os adesivos exibiram valores de 0,41 a 11,88 MPa, que para os autores foram resultados bons. Deka *et al*., (2010) [129–131] dedicaram-se a estudar polímeros hiper ramificados empregando poliuretanos com esta característica à base de PCL [poli(ε-caprolactona)] e óleo de semente de *Mesua férrea L* e nano cargas com o intuito de obter materiais com aplicações avançadas. A partir de estudos preliminares foram obtidos biomateriais ou polímeros biocompatíveis a partir de compósitos de nanotubos de carbonos e de nanocompósitos de prata, preparados *in situ.* Os ensaios de biodegradação dos nanocompósitos revelaram resultados melhores que os comparados com a matriz pura, além de apresentarem baixa toxicidade indicando que os compósitos podem ser usados como biomateriais. Deka *et al*., (2009) [132] do mesmo grupo de pesquisa, desenvolveram poliuretanos hiper ramificados à base de óleo de semente de *Mesua ferrea* L. e PCL variando a relação entre os polióis, a razão NCO/OH = 0,89 – 1,05, cuja aplicação prática consiste no recobrimento de superfícies. Os polímeros hiper ramificados sintetizados apresentaram temperaturas iniciais de degradação de 210 a 220°C, boas propriedades mecânicas de alongamento na ruptura de 430,12 a 573,21%, e de resistência a tração de 5,18 a 8,60 MPa e de testes de adesão 4,08 a 5,32 MPa. O melhor desempenho foi para o PU com relação entre os polióis de 6:1,5 e NCO/OH = 1,05. Os PUs hiper ramificados foram comparados aos polímeros lineares, e suas propriedades mecânicas e térmicas foram muito superiores.

Song *et al.*, (2011) [133] adicionaram poliolefinas a poliuretano termoplástico formando blendas com o objetivo de melhorar a aderência das tintas de poliolefinas aos substratos. Foram preparadas blendas nas concentrações de 0, 15, 25 e 35% de PU. As melhores adesões foram obtidas com blendas a partir de 25% de PU na composição. Segundo o autor, nas etapas de pintura e secagem ocorre uma difusão entre as cadeias do poliuretano e as cadeias da olefina formando um emaranhado com interações físicas, que proporcionam a adesão ao substrato.

Narine *et al*., (2007) [134] sintetizaram elastômeros de PU à base de poliol ozonizado de óleo de canola e óleo de soja epoxidado, avaliaram as suas propriedades térmicas e mecânicas. Foram empregadas razões molares de NCO/OH= 1,0: 0,8 e 1,0:1,2. As temperaturas de transição vítrea para os elastômeros mostraram que há um aumento na Tg para os polímeros com maior teor de NCO na composição. Além disso, os materiais obtidos a partir do poliol de canola ozonizado apresentaram valores de módulo

de Young e tensão na ruptura ligeiramente superiores aos elastômeros obtidos a partir do poliol de soja epoxidado. Yeganeh & Hojati-Talemi, (2007) [135] prepararam duas séries de blendas de redes interpenetrantes à base de óleo de rícino [EPU1] e PEG [EPU2] e 2,3-epóxi-1-propanol como extensor de cadeia, e estudaram as propriedades físicas, mecânicas e avaliaram a citotoxicidade frente às células fibroblásticas L-929. As composições variaram em 100/0, 90/10, 70/30 e 50/50 e as blendas com menor razão mostrou comportamento borrachoso com menores módulos e maior alongamento na ruptura que as amostras com maiores razões (90/10 e 70/30) apresentaram maior cristanilidade maior módulo e maior resistência à tração e menor alongamento na ruptura. Nos ensaios *in vitro* nenhuma das amostras mostrou-se citotóxica às células. Zlatanic *et al*., (2002) [136] desenvolveram redes interpenetrantes de PU a partir da trioleína epoxidada por ácido peracético em metanol por 12h e trioleína obtida por metátese seguida de epoxidação na presença de metanol. Os dados revelaram que a retirada dos grupos pendentes ou cadeias laterais dos polióis diminuíram a viscosidade e a Tg. As cadeias laterais do poliol funcionaram como plastificantes diminuindo cerca de 6°C no valor da Tg das redes interpenetrantes. Os PUs sem as cadeias laterais resultaram em polímeros mais resistentes aos solventes e apresentaram moderada densidade de reticulação com Tgs em torno de 25°C. Foi observado um comportamento de borracha dura a temperatura ambiente com resistência à tração de 8,7 MPa e alongamento na ruptura de 136%. Petrovic *et al*., (2002) [137] desenvolveram redes interpenetrantes com razão NCO/OH = 0,4 a 1,05, a partir de poliol epoxidado de óleo de soja e foram determinadas as propriedades físicas e mecânicas dos materiais. As redes exibiram graus de inchamento em tolueno de 52 a 206% com a diminuição do teor de NCO nas composições. Os PUs com NCO/OH= 0,8 são borrachosos enquanto os PUs com NCO/OH= 1,5 têm aparência de plástico duro. As Tgs das redes interpenetrantes variaram de -7 a 64°C, a resistência a tração variou de 0,3 a 47 MPa, bem como o alongamento na ruptura variou de 7 a 232% de acordo com NCO/OH.

Saralegi *et al*., (2013) [138] analisaram as propriedades de forma-memória com a da adição de nanocristais de celulose em poliuretanos termoplásticos à base de poliol de óleo de rícino com o intuito de conhecer o seu efeito sobre a matriz polimérica. A razão empregada dos reagentes poliol: isocianato: extensor de cadeia foi = 1: 2: 1 e a polimerização procedeu em duas etapas em solução de THF. Os dados térmicos mostraram que os PUs apresentaram duas temperaturas de fusão (segmento flexível e rígido) em que a adição dos nanocristais de celulose aumentaram a cristanilidade principalmente do segmento rígido, fato que refletiu diretamente nas propriedades de memória-forma dos PUs que no segundo ciclo termomecânico mostrou a recuperação de quase 100% da forma, comportamento que não foi verificado no PU puro. Portanto, estes

nanocompósitos são bons candidatos a serem utilizados como polímeros inteligentes ativados por temperatura. Chen *et al*., (2012) [139] avaliaram as propriedades térmicas de nanocompósitos de PU empregando sepiolita como nanomaterial foi empregado 0 a 5% (m/v). Os dados de DSC mostraram que as Tgs do segmento rígido aumentaram com o aumento do teor de nanocarga na matriz. Observou-se que, com 3% de carga a Tg do segmento rígido foi superior em 20°C ao PU puro. A temperatura inicial de degradação para a composição com 5% foi de 304°C com 5% de perda de massa. No ensaio de envelhecimento a 120°C por 72h mostraram que os nanocompósitos são resistentes à degradação oxidativa.

Kaushik *et al*., (2011) [140] sintetizaram nanocompósitos poliuretânicos à base de óleo de rícino, 1,4 butanodiol como extensor de cadeia, cloisite 30B como carga. A síntese foi realizada em duas etapas sem adição de catalisador, relação NCO/OH= 1:1 e carga de 0% a 5% (m/m). Os resultados de DRX comprovaram a presença da carga na matriz polimérica e, os dados da análise termogravimétrica, mostraram que a resistência térmica aumentou com o acréscimo gradativo do teor de carga.

Tsujimoto *et al*., (2010) [141] prepararam “green” nanocompósitos a partir dos óleos de soja ou de linhaça empregando reações de epoxidação com peróxido de hidrogênio e catálise por lipase além do uso de compostos de silano como agentes de acoplamento. Os produtos apresentaram aspecto transparente e brilhante e maior rigidez quando comparados aos produtos apenas epoxidados. Xia *et al*., (2010) [142] sintetizaram uma série de polímeros termorrígidos a partir da abertura do anel do norborneno funcionalizado, polimerizando óleos de soja ou de rícino. Os autores concluíram que a estrutura do monômero (norborneno) afeta o processo de polimerização, o grau de reticulação e as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros termorrígidos.

Rajput *et al*., (2014) [143] sintetizaram resinas de recobrimento de poliuretano para madeira a partir de ácido oleico derivatizado com dietanolamina (poliésteramida). Os resultados demonstraram que as resinas apresentaram alto grau de cristanilidade, boas propriedades mecânicas, boa estabilidade térmica em temperaturas de 200 a 250°C e boa resistência à umidade, fatores que as tornaram opções viáveis para prolongar a vida útil da madeira. Fu *et al*., (2014) [144] prepararam resinas de recobrimento de PU à base de óleo de rícino derivatizado com ácido mercaptopropiônico. As resinas mostraram-se hidrofóbicas, pois, nos testes de inchamento, incharam apenas em tolueno e apresentaram temperaturas de transição vítrea negativas, que foram consideradas boas propriedades térmicas pelos autores. Kong *et al*., (2013) [145] também prepararam resinas de recobrimento de PU à base de polióis epoxidados de óleo de canola, girassol refinados, Nulin® (69% de ácido linolênico) e camelina não refinados. Os PUs preparados possuem NCO/OH = 1,1 e 1,0. As resinas obtidas a partir do poliol Nulin®

exibiram temperaturas de transição vítrea, mais elevadas devido à alta densidade de ligações cruzadas consequentemente menor grau de inchamento frente aos solventes, maior resistência à abrasão e maior dureza em comparação com as demais resinas. Fang *et al.*, (2014) [146] desenvolveram resinas de recobrimento de PU empregando PPG como poliol na forma de dispersões em acetona empregando nanopartículas. Os autores determinaram que os PUs apresentaram baixa cristanilidade devido à estreita distribuição de diâmetro das partículas, e o aumento da razão entre os segmentos rígidos e flexíveis aumenta a estabilidade térmica e a estabilidade de armazenamento. Wu *et al*., (2014) [147] prepararam resinas PU/epóxi, sendo que a resina epóxi-éster foi modificada com ácido *p*-aminobenzóico. Os polímeros mostraram boa resistência térmica, com perdas de massa de 40-50% em temperaturas superiores a 400°C, os filmes apresentaram flexibilidade e boa adesão. As propriedades tanto térmicas quanto mecânicas foram superiores com o aumento da razão NCO/NH (OH). García-Pacios *et al*., (2013) [148] estudaram a influência da natureza dos polióis em resinas de recobrimento de PU. Foram estudados os polióis poliéter (PPG), poliéster [poli(adipato de butileno)] e diol policarbonato, os PUs foram preparados em acetona com razão NCO/OH= 1,5 aplicados a placas de aço. Os resultados mostraram que o PU obtido do poliol de policarbonato apresentou menor grau de separação entre os segmentos rígidos e flexíveis que os polióis poliéter e poliéster, menor tempo de cura, melhor adesão, melhor desempenho nos ensaios de cisalhamento, maior brilho e menor amarelamento.

Zadeh *et al*., (2014) [149] avaliaram os efeitos do processo de calcinação em poliuretanos: PU puro e PU modificado com bisfosfonato/dietilamina usados como válvulas cardíacas. Foram conduzidos dois processos de calcinação 1º em solução de 3,87 mmol de $CaCl_2$ e 2,32 mmol K_2HPO_4 com razão de Ca/PO_4 = 1,67, o 2º com solução contendo 55mmol de KCl, 1,25 mmol de KH_2PO_4 e 1,5 mmol $CaCl_2$ com razão de Ca/PO_4 = 1,2. Os resultados mostraram que os ambos os PUs apresentaram opacidade após os experimentos, e fissuras apenas nas paredes externas das válvulas. Ao contrário do que foi observado por outro autor os PUs modificados não mostraram melhor resistência à calcinação que o PU puro. Alves *et al*., (2014) [150] modificaram, por irradiação ultravioleta e por tratamento de plasma, a superfície de poliuretanos termoplásticos com 2-hidroximetacrilato de etila para o uso em próteses de válvulas cardíacas. O estudo da superfície dos filmes mostrou que houve decréscimo na rugosidade dos biomateriais após a grafitização e aumento da hidrofilicidade devido às hidroxilas na superfície dos filmes. A citotoxicidade e a atividade bacteriana dos filmes foram avaliadas e foi observado que houve aumento do crescimento bacteriano especialmente em filmes modificados com plasma. Estes resultados levam a crer que os filmes de poliuretano graftizados com hidroximetacrilato de etila poderão, num futuro próximo ser usados como

próteses de válvulas cardíacas. Butruk *et al*., (2013) [151] também fizeram a modificação da superfície de poliuretanos com o intuito de melhorar a proliferação e adesão de células endoteliais (células que recobrem o interior de vasos sanguíneos). A modificação da superfície foi conduzida em três etapas: silanização, aminação e carboxilação, para posterior ligação de peptídeos. Os resultados colorimétricos, espectroscópicos e de microscopia por fluorescência evidenciaram o sucesso das modificações de superfície, que propiciaram o crescimento celular muito superior ao PU não modificado que não favoreceu o crescimento celular. Morral-Ruiz *et al*., (2013) [152] sintetizaram nanopartículas de poliuretano/poliureia a partir de derivado de óleo de rícino-PEG conduzidas por polimerização em emulsão. Os ensaios de citotoxicidade em células sanguíneas evidenciaram a boa biocompatibilidade dos materiais sintetizados e que eles têm potencial para serem empregados como carreadores de fármacos endovasculares.

OBJETIVOS

3.1- Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar materiais uretânicos (espumas flexíveis e adesivos) a partir de óleos vegetais modificados, tais como óleo de milho e de rícino.

3.2- Objetivos específicos

- Preparar espumas flexíveis de poliuretano padrão, à base de poliol petroquímico PEG com MDI.
- Preparar compósitos de espumas flexíveis de poliuretano a partir das espumas padrão, com materiais inorgânicos: sílica pirolisada, bauxita e montmorilonita.
- Promover a modificação química do óleo de milho através do método de epoxidação e transesterificação seguida de epoxidação.
- Sintetizar espumas flexíveis puras e na forma de compósitos à base dos polióis de óleo de milho modificado.
- Caracterizar os polióis obtidos a partir do óleo de milho por técnicas analíticas qualitativas e quantitativas.
- Caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas das espumas puras e compósitos, bem como a análise morfológica dos materiais poliuretânicos.
- Promover a modificação química do óleo de rícino através de reações de transesterificação com diol de baixa massa molar.
- Caracterizar quantitativa e qualitativamente os polióis de óleo de rícino derivatizado.
- Sintetizar adesivos de PU à base de polióis de óleo de rícino.
- Caracterizar as propriedades térmicas e mecânicas dos adesivos de PU à base de poliol de óleo de rícino modificado.

MATERIAIS

4.1- Materiais

- Ácido fórmico: MM = 46,03 $g.mol^{-1}$, d^{20} = 1,220$g.mL^{-1}$. Procedência: Vetec. Grau de pureza: 85%. Usado como recebido.
- Amberlyst- 15: resina catiônica de poliestireno-divinilbenzeno sulfonado com 4,2 $mmol.g^{-1}$ de sítios ácidos. Procedência: Sigma-Aldrich.
- Bauxita: $Al(OH)_3$ 40,5%, Al_2O_3 50%, Fe_2O_3 2,5%, SiO_2 7%. Procedência: Hydro Alunorte.
- 1,4-butanodiol: PM = 90,12 $g.mol^{-1}$, d = 1,02 $g.mL^{-1}$. Procedência: Synth. Grau de Pureza: 99%. Tratado e colocado em peneira molecular.
- Ciclopentano: PM = 70,14 $g.mol^{-1}$, d = 0,751 $g.mL^{-1}$, PE: 50ºC. Procedência: Vetec. Grau de pureza: 99%. Usado como recebido.
- Dietilenoglicol (DEG): MM = 106,12 $g.mol^{-1}$, d^{20} = 1,1197 $g.mL^{-1}$. Procedência: Vetec. Grau de pureza: 99%. Tratado e colocado em peneira molecular.
- Diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI): MM = 250,26 $g.mol^{-1}$, d = 1,180 $g.mL^{-1}$. Procedência: Arinos. Usado como recebido.
- Diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI): MM = 168,2 $g.mol^{-1}$, d = 1,047 $g.mL^{-1}$. Procedência: Sigma. Grau de pureza: 98%. Usado como recebido.
- Diisocianato de 2,6-tolileno (TDI): MM = 174,2 $g.mol^{-1}$, d = 1,2271 $g.mL^{-1}$. Procedência: Sigma. Grau de pureza: 98%. Usado como recebido.
- Etanol PA: MM = 46,07 $g.mol^{-1}$, d = 0,790 $g.mL^{-1}$. Procedência: Biotec. Grau de pureza: 99,5%. Usado como recebido.
- Glicerol (glicerina): MM = 92,09 $g.mol^{-1}$, d^{20} = 1,2613 $g.mL^{-1}$. Procedência: Synth. Grau de pureza: 99,5%. Tratado e colocado em peneira molecular.
- Hidróxido de potássio: MM = 56,11 $g.mol^{-1}$, d = 2,4 $g.cm^{-3}$. Procedência: Vetec. Grau de pureza: 85%. Usado como recebido
- Metil-etil-cetona (2-butanona): MM = 71,11 $g.mol^{-1}$, d = 0,805 $g.mL^{-1}$. Procedência: Vetec. Grau de pureza: 99%. Destilado.
- Montmorilonita: argilomineral $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$: Área superficial: até $800m^2.g^{-1}$. Procedência: AgEtec.
- Octanoato de estanho: MM = 405,12 $g.mol^{-1}$, d = 1,251 $g.mL^{-1}$. Procedência: Sigma Aldrich. Grau de pureza: 95%. Usado como recebido.
- Óleo de milho refinado: MM = 843,57 $g.mol^{-1}$, d = 0,92 $g.mL^{-1}$. Procedência: Corn Products do Brasil. Usado como recebido.
- Óleo de rícino bruto: MM = 929 $g.mol^{-1}$, d = 0,958- 0,968 $g.mL^{-1}$. Procedência: Farmanilquima. Usado como recebido.

- N,N,N',N'',N''-Pentametil dietilenotriamina (PMDETA): MM = 173,3 $g.mol^{-1}$, d = 0,830 $g.mL^{-1}$. Procedência: Sigma. Grau de pureza: 99%. Usado como recebido.
- Peróxido de hidrogênio: MM = 34,015 $g.mol^{-1}$, d = 1,120$g.mL^{-1}$. Procedência: Vetec. Grau de pureza: 30%. Usado como recebido.
- Placas de madeira de *Pinus taeda* d = 0,536 $g.cm^{-3}$ densidade média aparente 12%. Procedência: Brasil Florestal Indústria e Comércio de Madeiras, Rio Negrinho/SC.
- Polietilenoglicol: MM = 400 $g.mol^{-1}$, Procedência: Synth, Grau de pureza: 99%. Usado como recebido.
- Sílica pirolisada: MM = 60,9 $g.mol^{-1}$. Área superficial = 200 $m^2.g^{-1}$, calcinado a temperatura acima de 900ºC. Procedência: Aerojet. Grau de pureza: 99,8%. Usado como recebido.
- Silicone: Procedência: Synth, viscosidade: 50 cps. Usado como recebido

4.2- Equipamentos

- Analisador granulométrico Cilas, modelo 1064.
- Analisador térmico: Calorimetria exploratória diferencial (DSC) – Netszch, modelo DSC 200F3 MAIA.
- Analisador termogravimétrico: Mettler Toledo TGA/SDTA851.
- Cromatógrafo a gás Thermo Trace 1310. Gás de arraste Nitrogênio 5,0. Detector de ionização de chama, Coluna select biodisel para glicerói s 30 m x 0,25 mm.
- Cromatógrafo- Waters in-line degasser AF, Waters 1515 Isocratic HPLC pump, Waters 2487 Dual λ absorbance Detector, Waters 2414 refractive índex detector. Coluna TSK e Stryragel 100 acopladas em série;
- Difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000, scan de $2º.min^{-1}$ e 2θ de 3º a 60º, radiação Kα de cobre (λ=1,5418Å), corrente de 40 mA e voltagem de 30 kV.
- Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier: Biorad, modelo Excalibur Series.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN: Bruker, 200MHz e 400MHz.
- Espectrofotômetro de ultravioleta-visível: Cary, modelo 100 Scan UV.
- Máquina de ensaio universal INSTRON modelo 4467 com célula de carga de 100 KgF e 5 KgF.
- Microscópio eletrônico de varredura: Baltec, modelo SDC 005 – Sputter Coater.
- Microscópio eletrônico: Jeol, modelo JSM-6360LV.

- Reômetro Brookfield DV-III ultra programmable Rheometer

MÉTODOS E TÉCNICAS

CAPITULO 1 – OBTENÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO (PURAS E COMPÓSITOS) A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE MILHO MODIFICADO

5.1- Síntese dos polióis à base de óleo de milho

5.1.1- Síntese do derivado epoxihidroxilado do óleo de milho (OME)

Em balão provido de agitação magnética, misturou-se o óleo de milho e o ácido fórmico mantendo a relação molar de 1:3 (mol de insaturações: mol de ácido) a temperatura ambiente a seguir adicionou-se com o auxílio de funil de adição gota a gota de peróxido de hidrogênio 30% na relação molar 1: 1,5 (mol de insaturações: H_2O_2) durante 30 minutos. Após a adição aqueceu-se a mistura à temperatura de 65°C durante 2h. A seguir lavou-se a mistura com solução 10% (m/v) de bissulfito de sódio, e foi adicionado CH_2Cl_2 a fase orgânica lavada com água quente e neutralizada com solução aquosa 10% (m/v) de bicarbonato de sódio. Finalizando o procedimento a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrado e o solvente foi removido em rotaevaporador [153]. O esquema da reação de epoxidação do óleo de milho é mostrado na Figura 10.

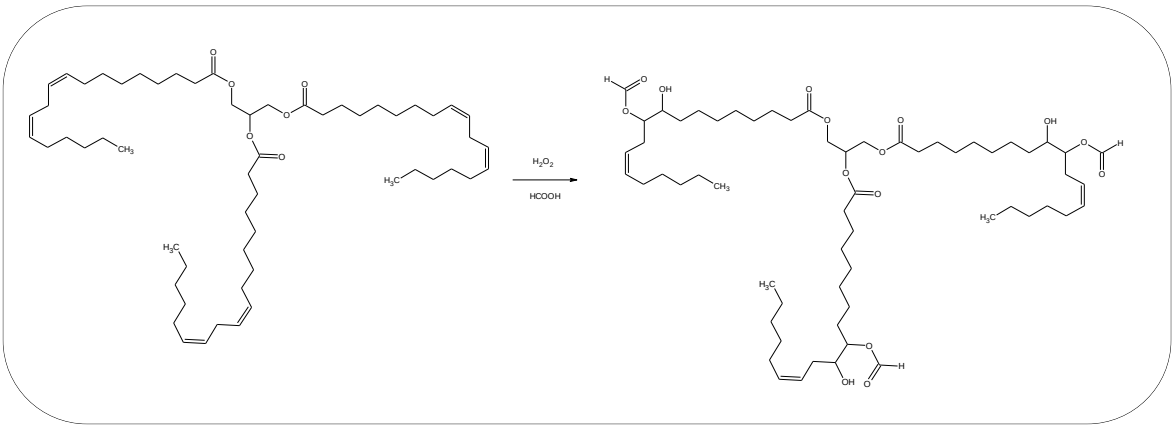


Figura 10: Representação genérica do poliol OME.

5.1.2- Síntese do éster do óleo de milho (OMT)

A reação de transesterificação do óleo de milho em catálise alcalina foi conduzida em reator com capacidade para 20L. Previamente, o catalisador NaOH (0,5% m/m em relação à massa do óleo) foi solubilizado a quente, em etanol anidro para a formação do alcóxido. Em seguida, a solução foi adicionada ao óleo, na relação molar de óleo: etanol (1:12 m/m), em tempo reacional de 1h, a 40ºC. Após o período reacional, o excesso de etanol foi evaporado em pressão reduzida e então a fase orgânica superior foi separada da fração glicerínica por decantação. Os ésteres do óleo de milho passaram pelo

processo de lavagem (três vezes) com água quente e a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro [154]. A representação genérica para o produto transesterificado é indicada na Figura 11.

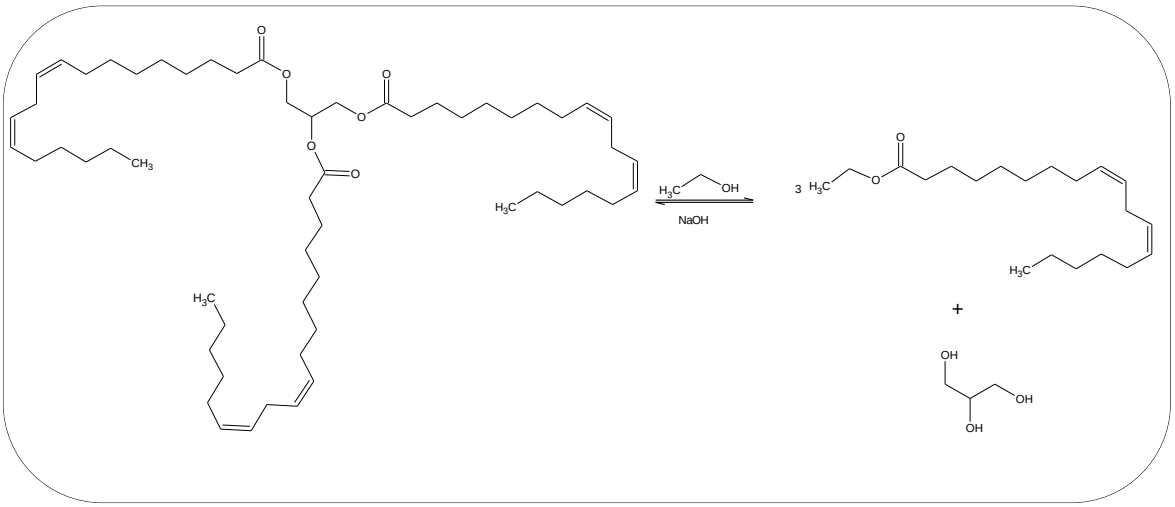


Figura 11: Representação genérica do produto de transesterificação OMT.

5.1.3- Síntese do poliol de óleo de milho transesterificado-epoxidado (OMTE)

A reação de epoxidação - hidroxilação do éster do óleo de milho foi conduzida nas mesmas condições realizadas para a obtenção do poliol de milho (OME) cujo procedimento foi descrito na sessão 5.1.1. O esquema da obtenção do poliol transesterificado-epoxidado é apresentado na Figura 12.

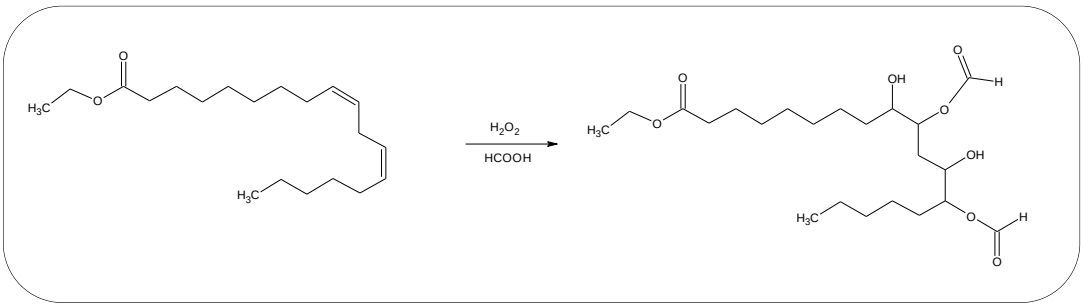


Figura 12: Representação genérica da obtenção do poliol OMTE.

5.2- Obtenção das espumas puras de PEG

Foram preparadas formulações segundo o método one-shot, contendo como poliol, o polietilenoglicol (59,9 mmol) reagindo com 50 mmol de diisocianato 4,4'-difenilmetano polimérico e aditivos: agente de ligação cruzada (glicerol, 6,5 mmol) ou extensor de cadeia (dietilenoglicol, 5,6 mmol), agente de expansão (água, 22 mmol), catalisador (octanoato de estanho, 0,7 mmol) e surfactante (silicone 3%, v/v), todos os componentes foram calculados em função do poliol. O poliol e o diisocianato foram

medidos, em volume, no próprio recipiente em que foram preparadas as espumas. Em seguida, foram adicionados o glicerol ou dietilenoglicol, o surfactante, agente de expansão, catalisador e, por último, o diisocianato. A mistura foi agitada manualmente até o início da expansão. Após a observação do crescimento das espumas aguardou-se 24h para que a polimerização fosse completa e então foram feitos os cortes. A Figura 13 traz a representação de uma espuma de PU linear.

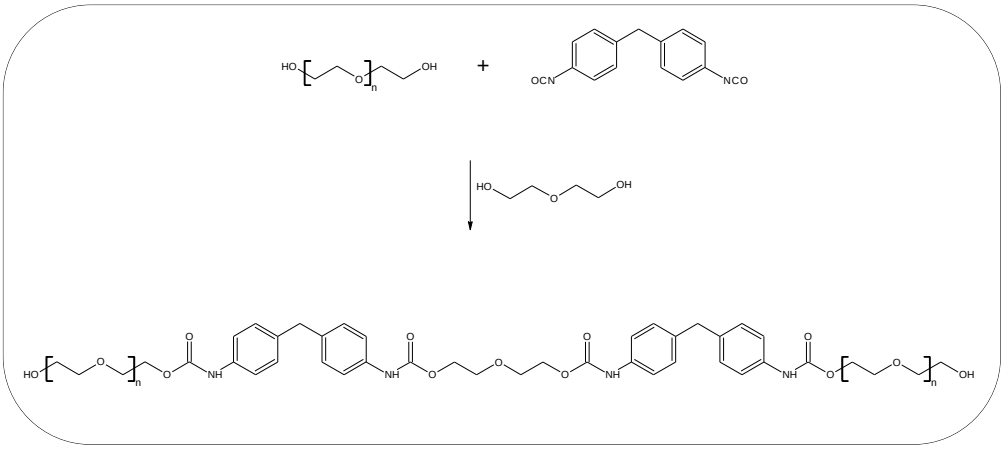


Figura 13: Representação de uma espuma linear de MDI e PEG com dietilenoglicol como extensor de cadeia.

5.3- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis de PEG

Os compósitos das espumas foram feitos com o mesmo procedimento descrito em 5.2. As cargas de bauxita, montmorilonita e sílica pirolisada foram adicionadas em concentrações de 1 a 5% (m/v) em relação ao poliol antes da adição do isocianato.

5.4- Obtenção das espumas puras dos polióis à base de óleo de milho

O procedimento realizado foi feito de acordo com o item 5.2, com a relação NCO/OH = 1:2. Primeiramente empregando apenas os polióis à base de óleo de milho e posteriormente variando a relação entre o poliol petroquímico PEG e os polióis à base de óleo de milho em 15:5, 12:8, 11:9 e 13:7 (PEG/polióis de óleo de milho). Para estas formulações foram utilizados dois tipos de catalisador: octanoato de estanho e N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina.

5.5- Obtenção das espumas compósitos à base de poliol de óleo de milho

Os compósitos das espumas foram feitos baseados procedimento descrito em 5.2. As cargas de bauxita, montmorilonita e sílica pirolisada foram adicionadas em concentrações de 1 a 5% (m/v) em relação ao poliol). Para estas formulações foram utilizados dois tipos de catalisadores: octanoato de estanho e N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina.

5.6- Caracterização dos produtos

5.6.1- Caracterização do óleo de milho e dos respectivos polióis à base de óleo de milho

5.6.1.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os polióis obtidos a partir do óleo de milho foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho utilizando o espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier Biorad, modelo Excalibur Serie. Os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm^{-1}, 32 scans e número de onda de 4000 a 400 cm^{-1}. Utilizando cristal de brometo de potássio com dimensões de 25 mm x 6 mm.

5.6.1.2- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C

Utilizando espectrômetro de ressonância magnética nuclear- Bruker 200 MHz, o óleo de milho e os polióis à base de óleo de milho foram caracterizados com a obtenção de espectros de ^{1}H e de ^{13}C. As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) com 0,1% de TMS, usado como referência. E espectrômetro Bruker 400 MHz foi utilizado para o experimento de HSQC ou HETCOR (espectroscopia de correlação heteronuclear) que foi conduzido para o poliol OME.

5.6.1.3- Determinação do índice de hidroxila norma (ASTM D 1957-86 revisada em 1995)

Foi adicionado, (em tubos de ensaio) aproximadamente 2,0 g da amostra de óleo de milho modificado, seguido da adição de 2,5 mL de uma solução de piridina-anidrido acético (3:1). Em um frasco vazio, foram adicionados 2,5 mL desta mesma solução para ser usado como branco. Em dois outros tubos, foi pesado aproximadamente 0,9g de amostra de óleo de milho modificado e adicionado 5 mL de piridina para determinação do valor ácido. Os tubos foram fechados e mantidos em bloco de aquecimento (banho seco) a 90°C durante 60 min. Em seguida foram adicionados 15 mL de água destilada em cada tubo e mantidos sob aquecimento por mais 10 min. Então os tubos foram retirados do bloco e resfriados à temperatura ambiente. Foram adicionados 25 mL de álcool butílico e 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína, 1% $m.v^{-1}$ em cada um dos tubos. Finalmente as amostras foram tituladas com solução alcoólica de KOH 0,5 M previamente padronizada com biftalato de potássio, até o surgimento de coloração rosácea. Todas as amostras foram feitas em triplicata. O índice de hidroxila foi determinado pela expressão abaixo (Equação 1):

Equação 1:

$$I.OH = \frac{B + (SA/C) - V \times M \times 56,11}{S}$$

Em que:

A = volume gasto da solução titulante para o valor ácido, em mililitro (mL).

B = volume gasto da solução titulante para o branco, em mililitro (mL).

C = massa da amostra usada para o valor ácido, em gramas (g).

S = massa da amostra acetilada, em gramas (g).

V = volume gasto da solução titulante para a amostra acetilada, em mililitro (mL).

M = molaridade da solução titulante KOH.

5.6.1.4- Determinação do índice de acidez- dosagem de grupos caboxila norma ASTM D664

Em um erlenmeyer de 125 mL de capacidade, foram pesados, aproximadamente, 1g de amostra e, a ela, foram adicionadas 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína, 1% $m.v^{-1}$. Em seguida, a mistura foi titulada com solução metanólica de hidróxido de potássio 0,5 M, previamente padronizada com solução de biftalato de potássio, até coloração levemente rósea Zawadzki, 1989 [155]. O experimento foi conduzido em triplicata. O índice de acidez é dado pela seguinte expressão (Equação 2)

Equação 2:

$$I.A = \frac{V \times M \times f \times 56,11}{m} \quad (\text{mg de KOH.g}^{-1}\text{ amostra})$$

Em que:

V - volume em mL, gastos na titulação

M - molaridade da solução de KOH

f - fator da solução de KOH

m - massa em gramas da amostra

5.6.1.5- Determinação do índice de iodo (número de insaturações) norma AOCS Cd 1- 25

Em erlenmeyer adicionou-se 0,2 a 0,25 gramas de amostra (óleo de milho, OME e OMTE) e adicionou-se 25 mL de clorofórmio. Com uma pipeta volumétrica adicionou-se 25 mL de solução de Wijs, tampou-se os frascos de erlenmeyers e permaneceram no escuro durante 30 minutos. Após este período adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio (KI) 10%, e 50 mL de água destilada. Titulou-se imediatamente com solução aquosa de tiossulfato de sódio 0,1M previamente padronizada com KI até coloração levemente amarelada. Neste ponto adicionar 0,5 a 1 mL de indicador solução 15% de amido e prosseguiu a titulação até o desaparecimento da coloração azulada. Paralelamente foi feita a prova em branco. O experimento foi conduzido em triplicata. O índice de iodo é dado na seguinte expressão (Equação 3):

Equação 3:

$$\frac{(B - A) \times M \times 12,69}{Pa}$$

Em que :

B – volume de tiossulfato de sódio 0,1 M gastos na titulação da prova em branco

A - volume de tiossulfato de sódio 0,1 M gastos na titulação da amostra

Pa – massa da amostra

5.6.1.6- Cromatografia em fase gasosa (CG)

Para quantificação e indicação do grau de conversão dos triacilgliceróis presentes no óleo bruto foram conduzidos experimentos em cromatografia em fase gasosa. Para tanto, foi utilizado um cromatógrafo da Thermo Scientific modelo Trace GC 1310, detector de ionização de chama com temperatura de 420°C, com N_2 como gás de arraste, split de 1:4, pressão constante, temperatura no vaporizador de 410°C. Coluna select biodiesel (CP9078) 15 m x 0,32 mm X 0,45 mm, rampa de aquecimento de 40 a 400°C com velocidade de aquecimento de 4°C.min^{-1}, tempo total de análise de 40 minutos. Amostrador automático e 1,5 µL na injeção empacotada entre solvente, padronização externa.

5.6.1.7- Ensaio de reologia do óleo de milho e dos polióis à base de óleo de milho

Reologia pode ser definida como a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais, abrangendo a viscosidade, a elasticidade e a plasticidade. O estudo reológico foi feito para os polióis e do óleo de milho em função da taxa de cisalhamento. As condições empregadas nos experimentos conduzidos em Reômetro Brookfield DV- III: as amostras foram acondicionadas em um recipiente cilíndrico de aço em banho termostatizado de glicerol e água. Foram adicionados cerca de 20 mL de amostra, foi utilizado spindle SC4-18 (tensão de cisalhamento de 30 a 80 D.cm^{-2}), velocidade de 2,60 rpm, velocidade de cisalhamento de 3,43 s^{-1}, velocidade do spindle aumentou à taxa constante a cada 30 s e isoterma de 20°C.

5.6.1.8- Análise granulométrica das cargas

As cargas de bauxita, montmorilonita e sílica pirolisada foram analisadas com analisador Granulômetro a laser Cilas modelo 1064. As amostras foram acondicionadas em béquer de 500 mL com H_2O deionizada em concentração ideal entre 150 $\pm$ 20, com vibração de ultrassom da bandeja de 80% e dispersão de ar de 3,5 bar por 60 segundos. O software calcula o diâmetro médio das partículas entre 0,04 a 500 micra.

5.6.2- Caracterização das espumas flexíveis puras e compósitos de espumas de poliuretano

5.6.2.1- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)- as amostras dos polióis e das espumas e foram analisados por calorimetria exploratória diferencial aparelho Netzsch, modelo DSC 200 F3 MAIA. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de alumínio, previamente pesadas e as massas variaram de 5 a 10 mg. Para os polióis foi empregada a seguinte programação: aquecimento da temperatura ambiente até 200ºC, 2) resfriamento até –20ºC 3) aquecimento até 200ºC. Para as espumas a programação foi a seguinte: 1) aquecimento até 300ºC, 2) resfriamento até –20ºC 3) aquecimento até 300ºC.

5.6.2.2- Análise termogravimétrica (TGA) das espumas à base de óleo de milho

As amostras das espumas foram submetidas ao ensaio que avalia a estabilidade térmica em equipamento de termogravimetria Metter, modelo TGA/SDTA851. Foram pesados aproximadamente 30mg de amostra que foram acondicionadas em suportes e colocadas em micro-balança que está dentro do forno. O forno operou nos experimentos com taxa de 10°C.min^{-1} da temperatura ambiente até 600°C em atmosfera oxidante.

5.6.2.3- Difração de raios – X (DRX) das espumas à base de óleo de milho

A superfície das amostras das cargas e das espumas foram analisados em difratômetro de raios – X Shimadzu XRD-6000, com scan de 2 θ, 3º a 60º, radiação kα de cobre (λ = 1,54Å), corrente de 40mA e voltagem 30 kV, para a observação de padrões de cristanilidade.

5.6.2.4- Ensaio mecânico de compressão das espumas de poliol à base de óleo de milho

Foram preparados três corpos de prova das espumas em moldes com 50 mm de diâmetro e 60 mm de altura. Os corpos de prova foram testados para avaliação da resistência à compressão utilizando equipamento INSTRON modelo 4467 com célula de carga de 100 KgF com velocidade de compressão de 4 mm.min^{-1}.

5.6.2.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pequenos fragmentos de aproximadamente 30mm x 10mm das amostras de espumas de poliuretano foram mergulhados em nitrogênio líquido por 10 minutos. Na sequência, estes foram criofraturadas, fixados em suporte específico e submetidos à metalização com ouro. As amostras metalizadas foram visualizadas por microscópio eletrônico de varredura- Baltec, modelo SDC005- Sputter Coater e fotografadas por microscópio eletrônico- Jeol, modelo JSM- 6360V para verificar a morfologia das espumas.

CAPÍTULO 2: OBTENÇÃO DE ADESIVOS DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE RÍCINO MODIFICADO

5.7- Síntese dos polióis à base de óleo de rícino

5.7.1- Reação de transesterificação do óleo de rícino com catálise heterogênea ácida

O procedimento geral da reação de transesterificação do óleo de rícino com DEG e BDO sob catálise heterogênea empregando Amberlyst-15 ® que é uma resina polimérica (poliestireno reticulado com divinilbenzeno- PS-DVB) sulfonada. As reações foram conduzidas segundo o planejamento fatorial Taguchi, tendo como níveis mínimos e máximos as temperaturas de 150 a 200°C, percentuais de catalisador 1 a 5% (m/v) em relação ao volume de óleo empregado, razões molares álcool: óleo 3:1 a 9:1 e tempos de 2 a 6h (Tabela 4). Manteve-se constante agitação durante o período reacional e ao final, a mistura reacional foi solubilizada em CH_2Cl_2 e filtrada para a remoção do catalisador. Em seguida a fase orgânica foi separada da fase glicerínica por decantação e submetida à lavagem com água destilada, a fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido a pressão reduzida. A Figura 14 mostra o esquema genérico de obtenção dos polióis.

Tabela 4: Planejamento fatorial Taguchi para as reações de transesterificação com catálise heterogênea do óleo de rícino com dietilenoglicol e 1,4-butanodiol.

Experimento	Relação Álcool:Óleo	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Catalisador (%)
1	3:1	150	2	1
2	3:1	175	4	3
3	3:1	200	6	5
4	6:1	150	4	5
5	6:1	175	6	1
6	6:1	200	2	3
7	9:1	150	6	3
8	9:1	175	2	5
9	9:1	200	4	1

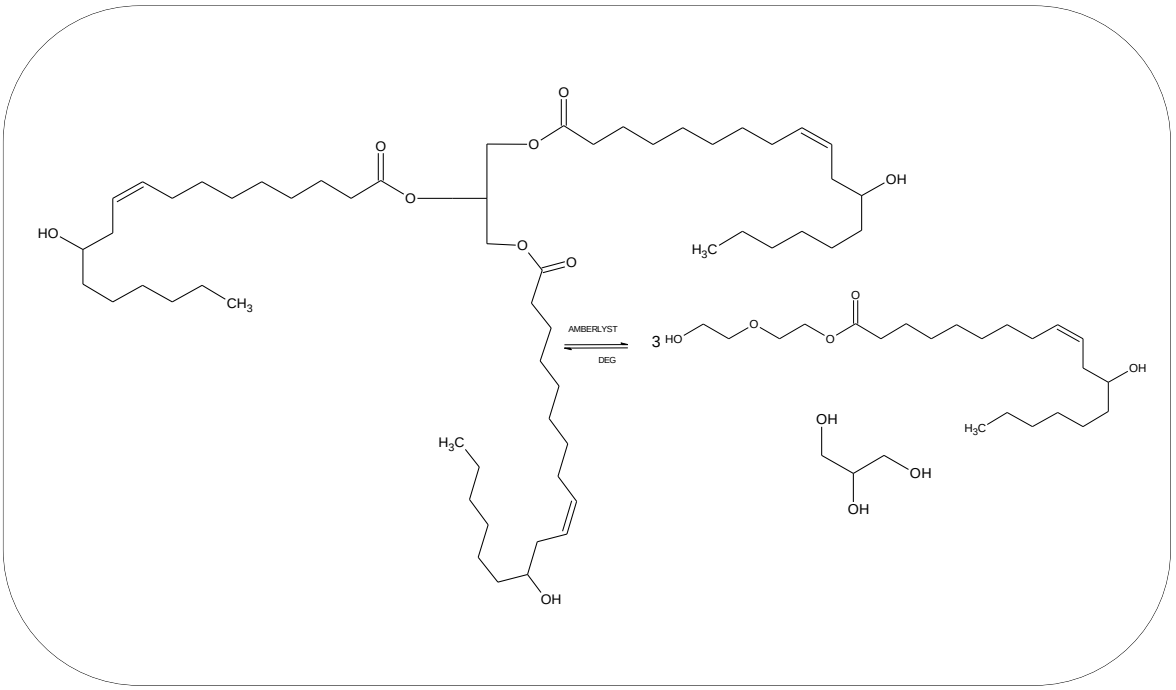


Figura 14: Representação genérica da reação de transesterificação do óleo de rícino com dietilenoglicol sob catálise heterogênea ácida de Amberlyst-15®.

5.7.2- Reação de transesterificação do óleo de rícino com catálise homogênea básica

Os polióis foram sintetizados com base na melhor condição encontrada no planejamento fatorial Taguchi (álcool: óleo 9:1; catalisador 5% (m/v); por 2h a 175°C). Em uma das condições reacionais empregadas no planejamento fatorial Taguchi como descrito no item 5.7.1. Em balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados 400g de óleo e quantidades de álcool (dietilenoglicol ou 1,4-butanodiol) e catalisador (KOH). O catalisador foi pesado e solubilizado no DEG ou BDO, com auxílio de aquecimento e agitação. Após a mistura destes ao óleo de rícino, a mistura foi agitada e, ao balão foi adaptado um sistema de refluxo de aquecimento com auxílio de banho maria com óleo. Após o período da reação, a mistura reacional foi vertida em um funil de separação ao qual foi adicionado diclorometano para auxiliar a separação de fases e diminuir a viscosidade. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi removido com pressão reduzida. A Figura 15 mostra o esquema de reação para a obtenção do poliol à base de óleo de rícino modificado.

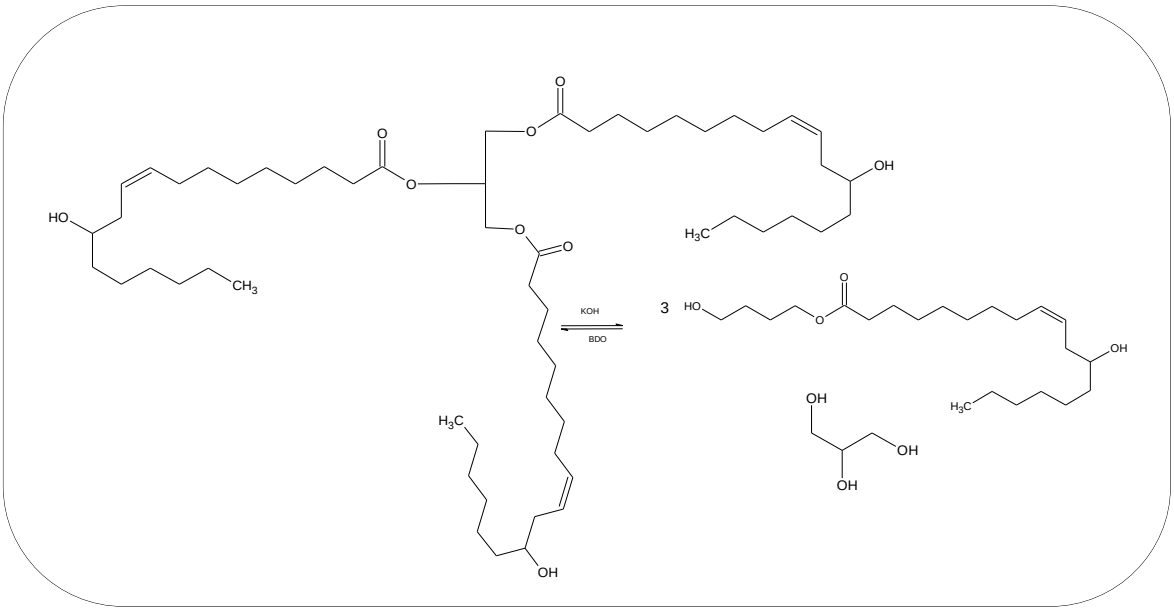


Figura 15: Representação genérica da reação de transesterificação do óleo de rícino com 1,4-butanodiol sob catálise homogênea de KOH.

5.7.3- Síntese dos adesivos de poliuretano com polióis derivados de óleo de rícino

5.7.3.1- Síntese dos adesivos de poliuretano com polióis ORDEG, ORDO com diisocianato de tolileno (TDI)

Previamente à síntese dos adesivos, o poliol foi levado ao rotaevaporador em banho maria de 60°C por aproximadamente 4h sob pressão reduzida para a retirada de umidade. Após este período procedeu-se as polimerizações em solução de metil-etil-cetona como solvente. As reações foram realizadas em balão de fundo redondo de duas bocas com agitação magnética e conduzidas em atmosfera inerte (N_2) e em banho de gelo. Primeiramente o poliol e o extensor de cadeia ou agente de reticulação foram mantidos em agitação constante em solvente para homogeneização por cerca de 5 minutos e, após este período foi adicionado o isocianato. Os adesivos foram sintetizados nas razões NCO/OH = 1:1,05; 1:1,1; 1:1,2 e 1:1,3 e foram usados, como extensores de cadeia dietilenoglicol (DEG), 1,4-butanodiol (BDO) e glicerol (GLY) como agente de ligação cruzada. O método de polimerização empregado foi one-shot, com tempos de reação de 1h a 0°C. Após o período reacional, a solução foi vertida em placas de madeira ou de vidro com dimensões de 10cm x 2,5cm, em aproximadamente 3cm da superfície do molde. A cura procedeu-se em temperatura ambiente por 24h em capela.

5.7.3.2- Síntese dos adesivos de poliuretano com polióis OR-DEG, OR-BDO com diisocianato de hexametileno (HDI)

O procedimento experimental de polimerização conduzido foi o mesmo citado no item 5.7.3.1, contudo a polimerização aconteceu com banho-maria de 40°C. Os adesivos foram sintetizados nas razões NCO/OH = 1:1,05; 1:1,1; 1:1,2 e 1:1,3. Foram usados

como extensores de cadeia dietilenoglicol, 1,4-butanodiol e agente de reticulação o glicerol.

5.7.4- Caracterização dos produtos

5.7.4.1- Caracterização do óleo de rícino e doa polióis à base de óleo de rícino derivatizado

5.7.4.1.1- Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{1}H e ^{13}C

Utilizando espectrômetro de ressonância magnética nuclear- Bruker 200 MHz, polióis à base de óleo de milho e de rícino foram caracterizados com a obtenção de espectros de ^{1}H e de ^{13}C. As amostras foram preparadas em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) com 0,1% de TMS, usado como referência.

5.7.4.1.2- Cromatografia

5.7.4.1.2.1- Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

Para avaliação do grau de conversão dos triacilgliceróis presentes no óleo, a cromatografia de alta eficiência foi empregada. Foi utilizado um cromatógrafo líquido Waters 1515, com detector por índice de refração (Waters 2487) e colunas TSK-GEL G1000Hhr (tamanho da partícula de 5 µm, 7,8 mm x 30 cm) e Styragel 2HT 100 (tamanho de partícula 10 µm, 7,8 mm x 30 cm) acopladas em série. A fase móvel empregada foi o tetraidrofurano (THF), a uma vazão de 0,8 mL**.**min^{-1} e a temperatura das colunas foi ajustada a 40 °C. Cerca de 10 mg de amostra foram dissolvidas em 1 mL de THF, foi injetado 10 µL de amostra tempo de análise 26 min. Empregada para a separação de frações de diferentes massas molares.

5.7.4.1.2.2- Cromatografia em fase gasosa (CG)

Para avaliação do grau de conversão dos triacilgliceróis presentes no óleo nas reações de transesterificação com catálise homogênea. Foi conduzido em cromatógrafo a gás Thermo Scientific modelo Trace 1310 com injeção split/splitless e detector de ionização de chama (FID) temperatura de 270ºC, empregando N_2 gás de arraste com fluxo de 5 mL.min^{-1}, pressão de 5 kPa, coluna capilar cg select biodiesel para glicerídeos 30 m x 0,32 mm x 0,25 µm. Foi injetado 2 µL de amostra, em que operou-se inicialmente com temperatura de 40ºC por 2 minutos, seguida por rampa de aquecimento até 400°C com velocidade de aquecimento de 4°C.min^{-1}. Os dados foram adquiridos e processados a partir do software Thermo Scientific Dionex Chromeleon CDS fornecido pela Thermo Scientific.

5.7.4.1.3- Determinação do índice de hidroxila norma ASTM D 1957-86 revisada em 1995

Em tubos de ensaio foi adicionado aproximadamente 2,0 g da amostra de óleo de rícino cru e poliol à base de óleo de rícino derivatizado, seguido da adição de 2,5 mL de uma solução, de piridina-anidrido acético (3:1). Em um frasco vazio, foram adicionados

2,5 mL desta mesma solução usado como branco. Em dois outros tubos, foi pesado aproximadamente 0,9 g de cada amostra e adicionado 5 mL de piridina para determinação do valor ácido. Os tubos foram fechados e mantidos em bloco de aquecimento (banho seco) a 90°C durante 60 min. Em seguida, foram adicionados 15 mL de água destilada em cada tubo e mantidos sob aquecimento por mais 10 min. Então os tubos foram retirados do bloco e resfriados à temperatura ambiente. Foram adicionados 25 mL de álcool butílico e 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína, 1% $m.v^{-1}$ em cada um dos tubos. Finalmente todas as amostras foram tituladas com solução alcoólica de KOH 0,5 M previamente padronizada com biftalato de potássio, até o surgimento de coloração rosácea. Todas as amostras foram feitas em triplicata. O índice de hidroxila foi determinado pela expressão (Equação 4):

Equação 4

$$I.OH = \frac{B+ (SA/C) -V \times M \times 56,11}{S}$$

Em que:

A = volume gasto da solução titulante para o valor ácido, em mililitro (mL).

B = volume gasto da solução titulante para o branco, em mililitro (mL).

C = massa da amostra usada para o valor ácido, em gramas (g).

S = massa da amostra acetilada, em gramas (g).

V = volume gasto da solução titulante para a amostra acetilada, em mililitro (mL).

M = molaridade da solução titulante KOH.

5.7.4.1.4- Determinação do índice de acidez- dosagem de grupos caboxila norma ASTM D664

Em frascos de Erlenmeyer de 125 mL, foram pesados, aproximadamente, 1g de amostra e, a ela, foram adicionadas 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína, 1% $m.v^{-1}$. Em seguida, a mistura foi titulada com solução metanólica de hidróxido de potássio 0,5 M, previamente padronizada com solução de biftalato de potássio, até coloração levemente rósea Zawadzki, 1989 [155]. O experimento foi conduzido em triplicata. O índice de acidez é dado pela seguinte expressão (Equação 5):

Equação 5:

$$I.A = \frac{V \times M \times f \times 56,11}{m} \quad (\text{mg de KOH.g}^{-1} \text{ amostra})$$

Em que:

V - volume em mL, gastos na titulação

M - normalidade da solução de KOH

f - fator da solução de KOH

m - massa em gramas da amostra

5.7.4.1.5- Reologia do óleo de rícino e dos polióis de óleo de rícino modificado

Foi analisada a viscosidade do óleo de rícino e dos polióis ORDEG e ORBDO com o Reômetro Brookfield DV- III. As condições empregadas nos experimentos: as amostras foram acondicionadas em um recipiente cilíndrico de aço em banho termostatizado de glicerol mais água, e termopar acoplado. Foram adicionados cerca de 20 mL de amostra, foi utilizado spindle SC4-18 (tensão de cisalhamento de 30 a 80 $D.cm^{-2}$), velocidade de 2,60 rpm, velocidade de cisalhamento de 3,43 s^{-1} e isoterma de 20°C.

5.7.5- Caracterização dos adesivos de poliuretano

5.7.5.1- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras dos adesivos e foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial aparelho Netzsch, modelo DSC 200 F3 MAIA. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de alumínio, previamente pesadas e as massas variaram de 5 a 10 mg. Foi conduzida a seguinte programação: 1) resfriamento da temperatura ambiente a -40ºC; 2) aquecimento a 200ºC; 3) isoterma por dois minutos a 100ºC; 4) resfriamento a -40ºC; 5) aquecimento a 200ºC. Foram feitas três rampas de aquecimento excluindo a primeira, e adotadas velocidades de aquecimento e resfriamento iguais a $10ºC.min^{-1}$. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, sob fluxo de nitrogênio de $40mL.min^{-1}$.

5.7.5.2- Análise termogravimétrica (TGA)

As amostras de adesivos de poliuretano foram submetidas ao ensaio de avaliação da estabilidade térmica. Foram pesados aproximadamente 30mg de amostra que foram acondicionadas em suportes e colocadas em micro-balança que está dentro do forno. O forno operou com velocidade de $10°C.min^{-1}$ da temperatura ambiente até 600°C em atmosfera oxidante.

5.7.5.3- Ensaio mecânico de cisalhamento norma ASTM D 2339- 98 (reaprovada em 2011)

Os adesivos foram aplicados em placas de madeiras da espécie *Pinus taeda*, com densidade aparente média de 0,536 $g.cm^{-3}$ (12%) (Figura 16). Os cortes das amostras foram tangenciais e radiais (Figura 17). Então os corpos de prova (20 peças por composição) foram submetidos ao ensaio de cisalhamento que foram conduzidos em máquina de ensaio universal INSTRON de acordo com ASTM D 2339-98, em que foi

aplicado força de 5KN com velocidade de 2 $mm.s^{-1}$ até que a ligação entre os corpos fosse rompida.

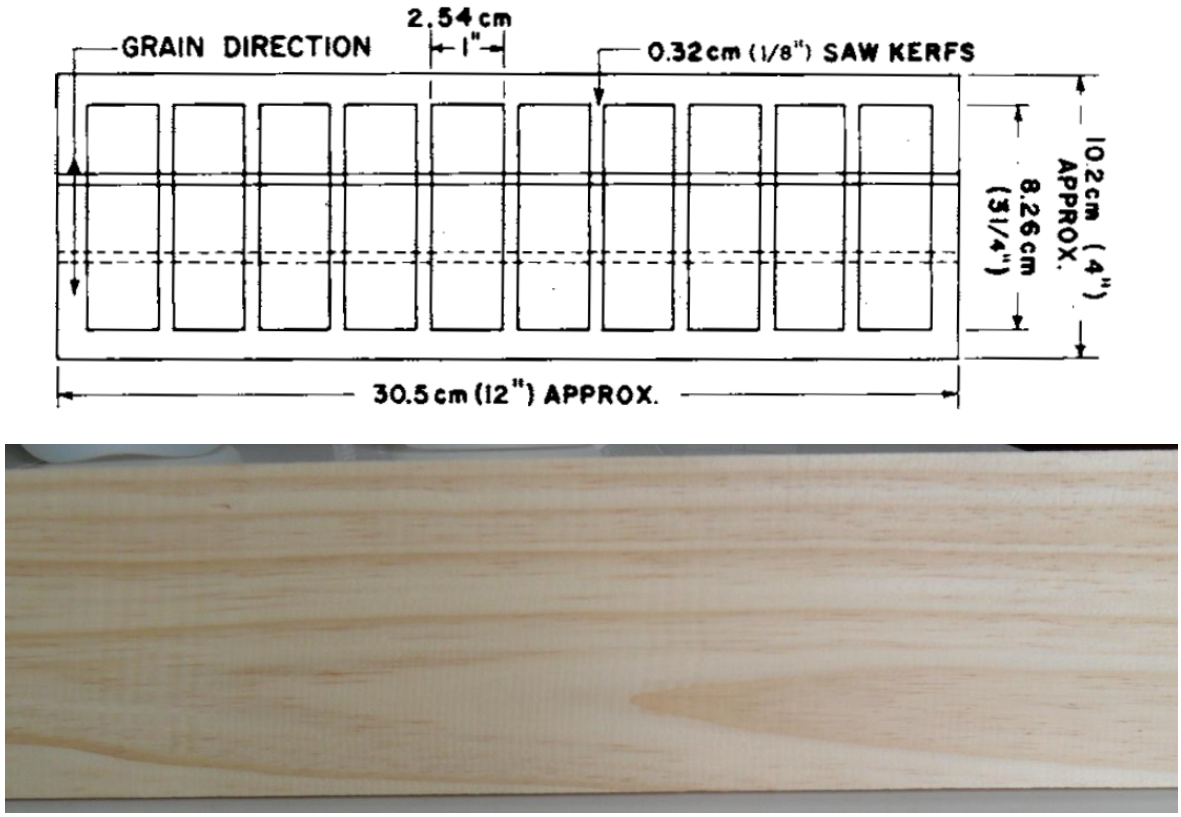
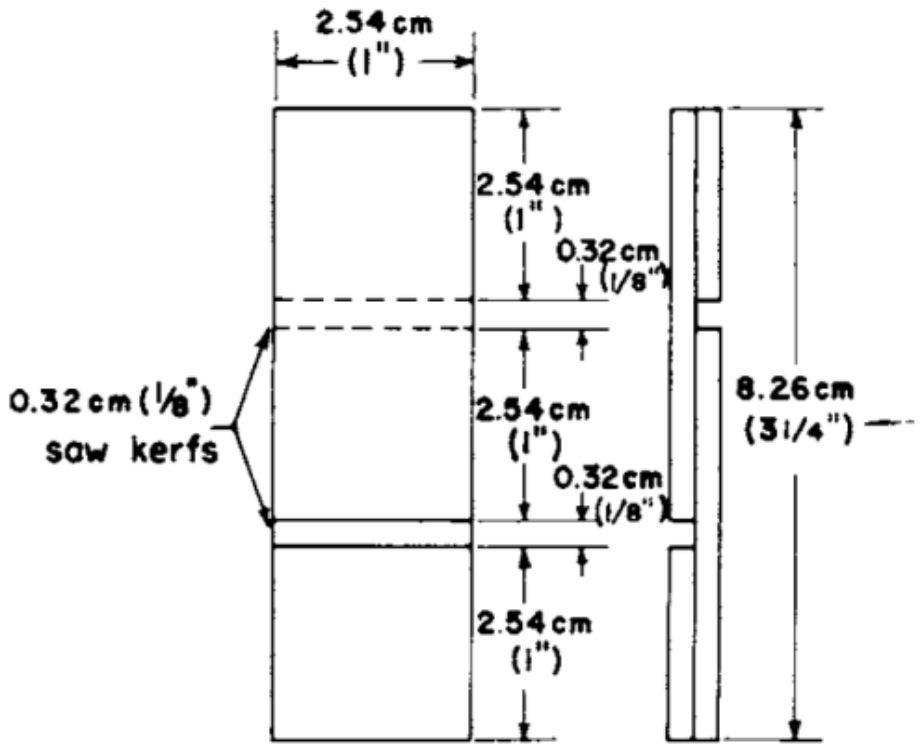


Figura 16: Modelo de colagem de adesivos de PU em placas de madeira. Adaptado de ASTM D 2339- 98 (reaprovada em 2011).



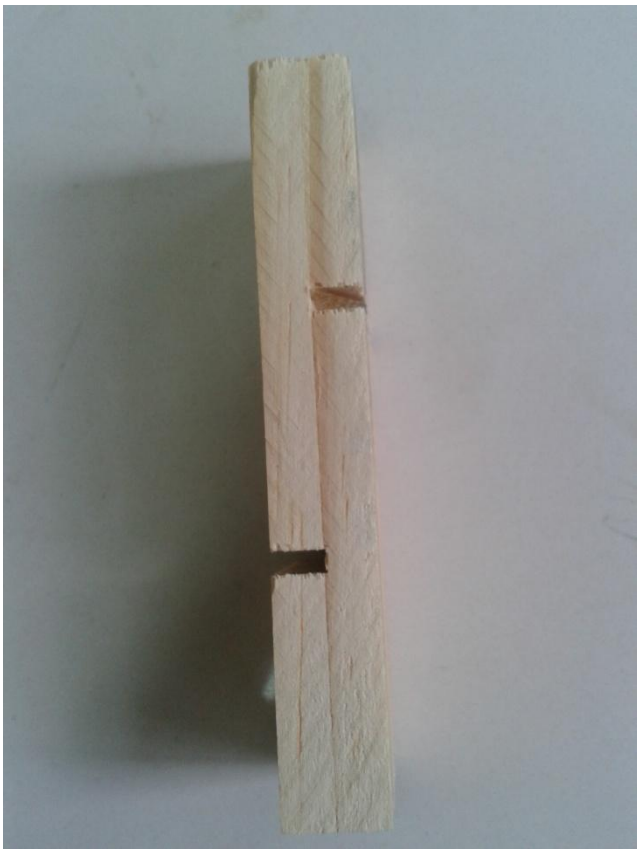


Figura 17: Modelo de corte dos corpos de prova para o ensaio de cisalhamento. Adaptado de ASTM D 2339- 98 (reaprovada em 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPITULO 1 – OBTENÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIUETANO (PURAS E COMPÓSITOS) A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE MILHO MODIFICADO

6.1- Síntese dos polióis à base de óleo de milho

6.1.1- Síntese do derivado hidroxilado a partir do óleo de milho (OME)

A epoxidação do óleo de milho desempenhou importante função para a preparação de intermediários químicos, devido à grande reatividade do anel epóxido o qual é muito tensionado. Essa reação geralmente procede com perácidos orgânicos formados *in situ* a partir de uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ácido fórmico que reage com as insaturações dos ácidos oleico, linoleico e linolênico presentes no óleo de milho. O excesso ácido no meio reacional abre os anéis oxiranos, formando assim um produto hidroxilado (Figura 18). O produto de reação obtido apresenta aspecto físico viscoso e amarelo como o óleo precursor, com rendimento mássico de 90% possui grupos hidroxila e pode ser empregado como poliol para a produção de poliuretanos. Os componentes triacilgliceróis saturados não sofrem reação de epoxidação e permaneceram intactos.

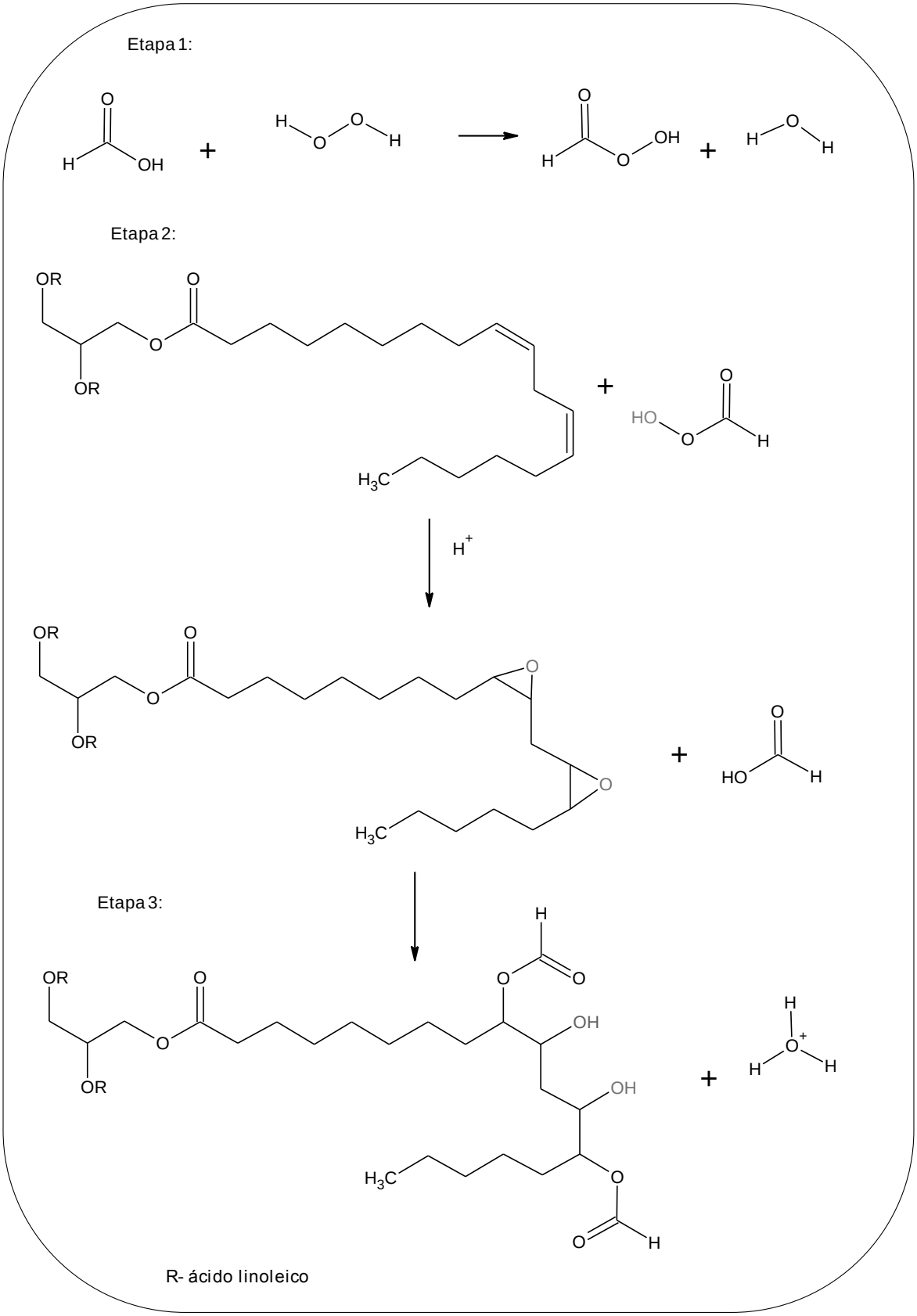


Figura 18: Representação do mecanismo de obtenção do poliol OME à base de óleo de milho.

6.1.2- Síntese do éster do óleo de milho (OMT)

A reação de transesterificação de óleos (triacilgliceróis saturados ou insaturados) (Figura 19) em meio alcalino ocorre por meio do ataque nucleofílico do etóxido à carboxila e tem, como coproduto de reação, glicerina, que foi separada por decantação. O rendimento mássico calculado a partir da massa do produto obtido e calculado em relação à massa óleo de milho de partida foi de 90% e conversão de 95%, com a obtenção de um produto com aparência de um líquido amarelo viscoso. O produto obtido da transesterificação foi empregado como material de partida para a síntese de um novo poliol à base de óleo de milho.

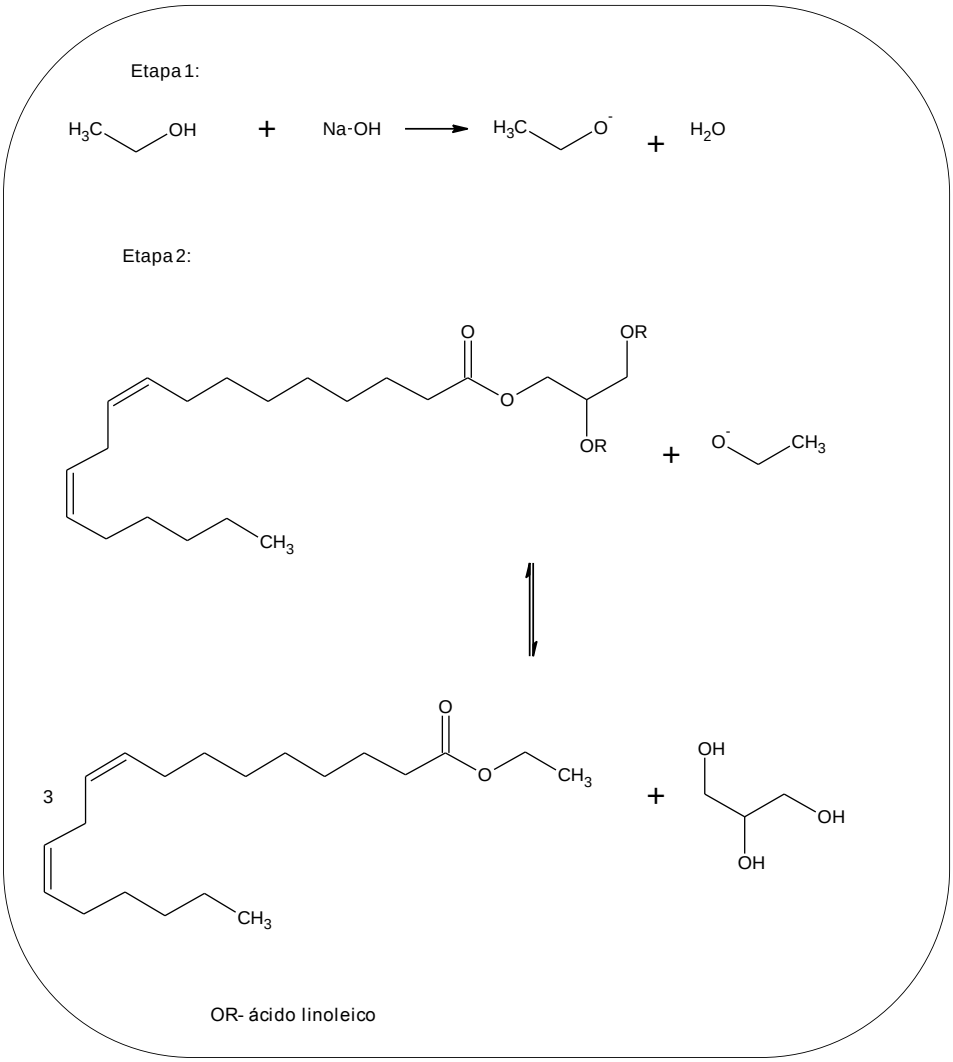


Figura 19: Representação do produto transesterificado de óleo de milho em etanol sob catálise alcalina homogênea.

6.1.3- Síntese do poliol de óleo de milho transesterificado-epoxihidroxilado (OMTE)

O produto transesterificado OMT foi submetido à reação de epoxidação seguida da abertura do anel *in situ,* o qual rendeu o produto OMTE que possui grupos hidroxila e formiato no esqueleto carbônico, que pode ser empregado como poliol (Figura 20). O

produto apresentou-se como um líquido viscoso de cor amarelo claro com rendimento mássico de cerca de 90% calculado em função da massa do OMT de partida. Os ésteres saturados não reagiram com peróxido de hidrogênio e permaneceram misturados aos ésteres hidroxilados.

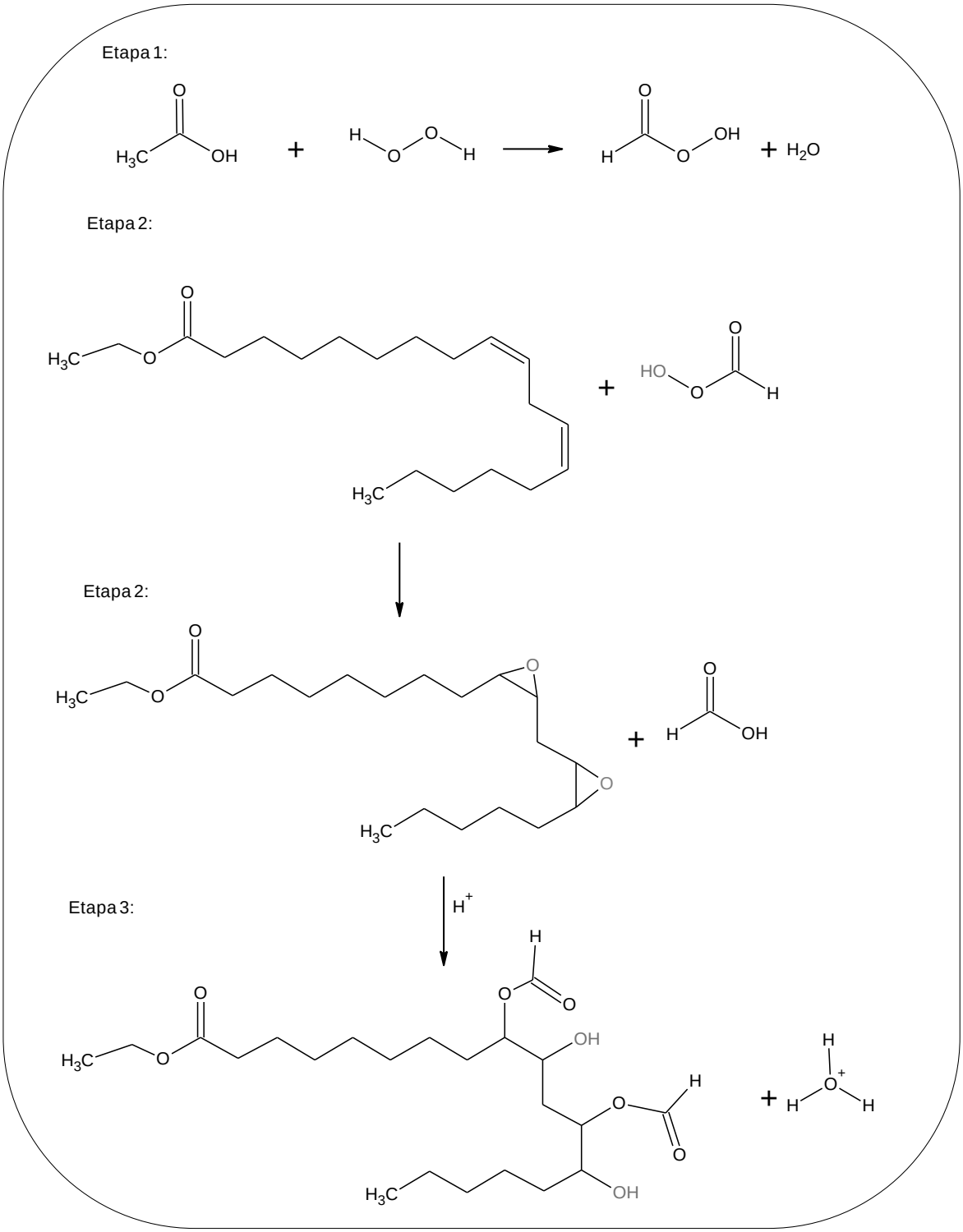


Figura 20: Representação da obtenção do poliol OMTE, obtido a partir da reação de epoxidação do produto OMT.

6.2- Caracterização dos polióis à base de óleo de milho

O óleo de milho e os respectivos derivados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, ressonância magnética nuclear, índices de hidroxila, acidez e de iodo que serão apresentados a seguir.

6.2.1- Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para o óleo de milho (Figura 21) foram observadas as bandas em 3011 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento C-H proveniente de vibrações de olefinas, υ_s = 1915 de CH_3 e estiramento de alcanos em υ_{as} = 2848 cm^{-1}. Estiramento da banda de carbonila em 1742 cm^{-1}, 1157 cm^{-1} deformação axial C-O de éster, e em 1453 cm^{-1} referente à deformação angular CH_2, banda em 1656 cm^{-1} proveniente de olefinas cis e banda em 714 cm^{-1} referentes à olefinas dissubstituídas [156].

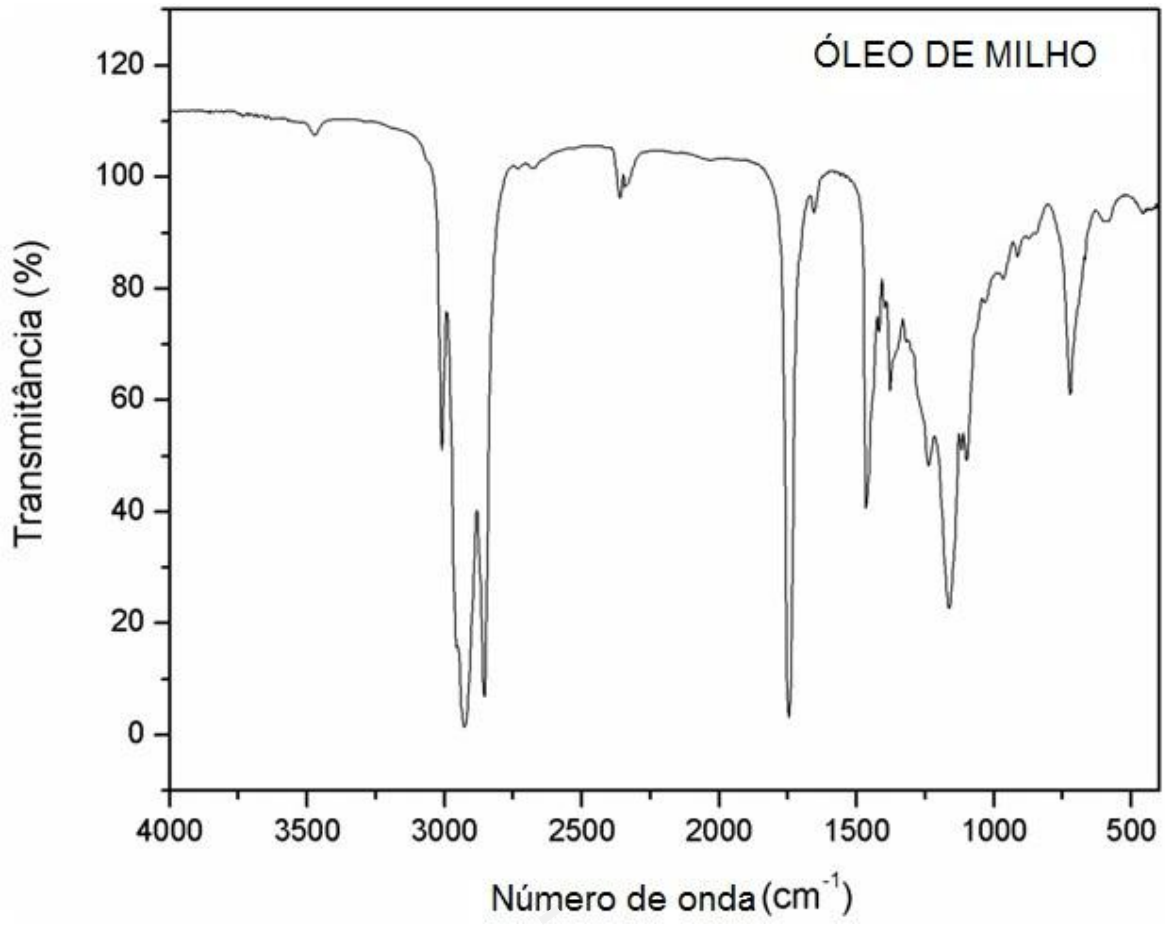


Figura 21: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do óleo de milho (OM).

Para o espectro de infravermelho do poliol OME (Figura 22) pode-se observar a banda pronunciada em 3510 cm^{-1} referente à deformação axial de hidroxila e deformação angular em 1372 cm^{-1}. Houve uma diminuição da intensidade da banda referente ao CH-CH=CH em 3003 cm^{-1}, além da presença das bandas de deformação simétrica e

assimétrica de CH_3 em 2929 e 2853 cm^{-1}. A ausência da banda em 1600 cm^{-1} evidencia que parte das insaturações foram consumidas.

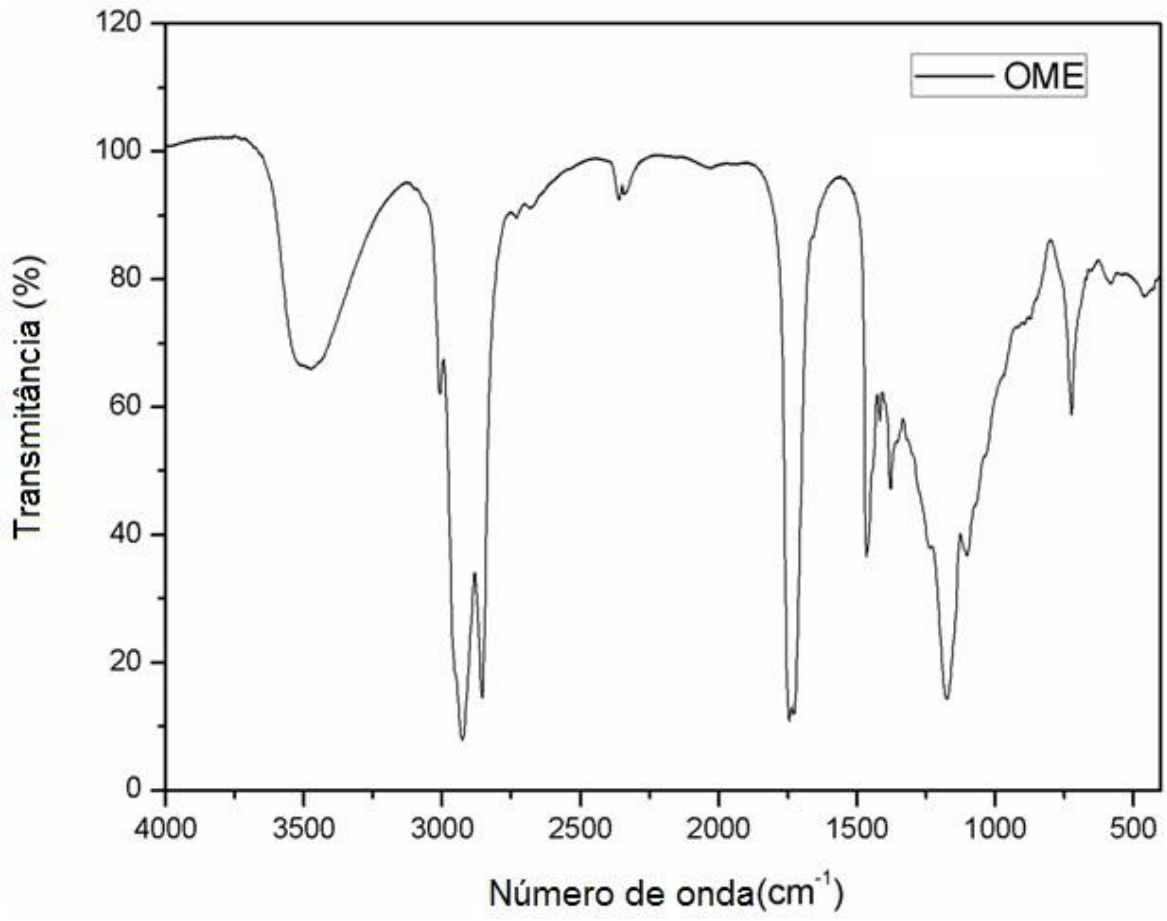


Figura 22: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do poliol óleo de milho epóxi-hidroxilado (OME).

O espectro na região do infravermelho para o produto transesterificado OMT (Figura 23) é semelhante ao espectro do óleo de milho sem modificação apresentando as mesmas bandas. Assim, não se pode afirmar que a reação de transesterificação foi um sucesso ou não por esta técnica.

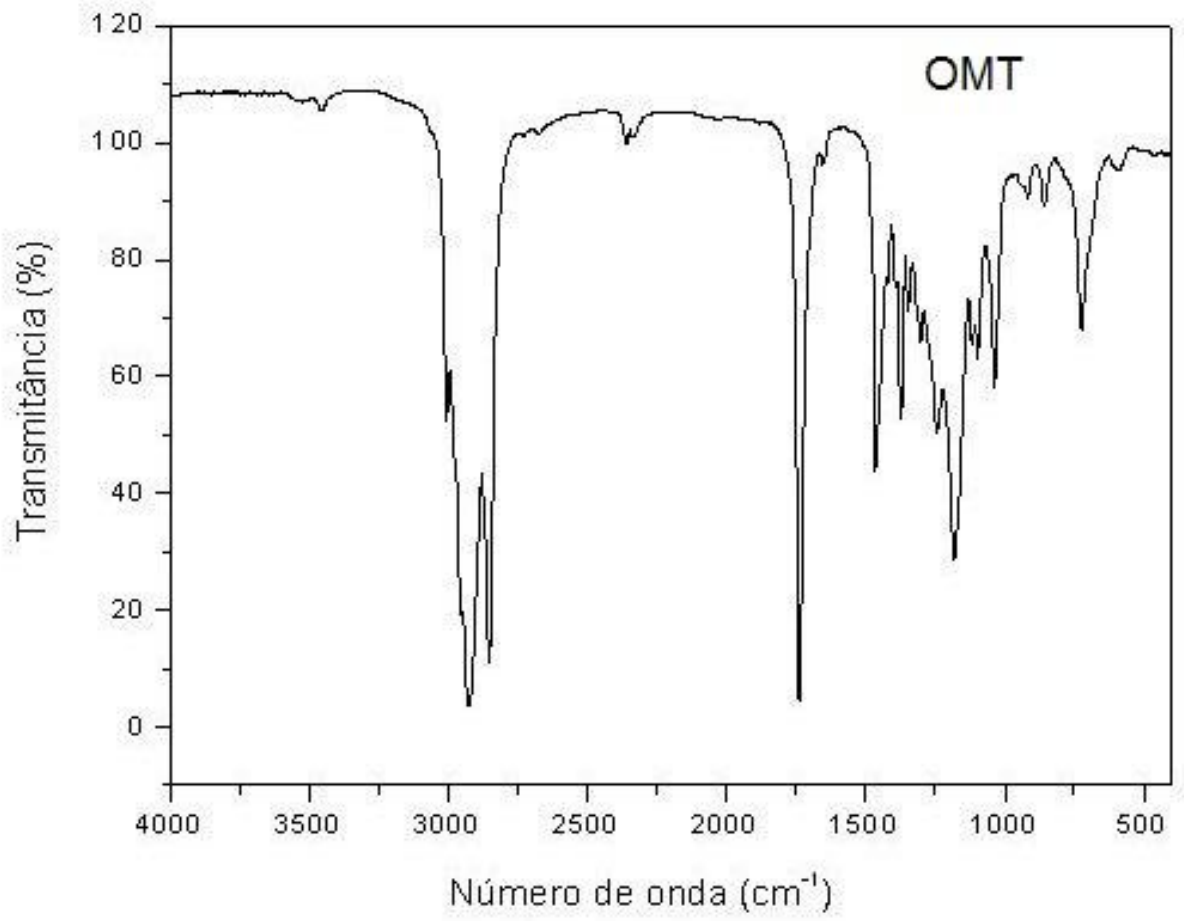


Figura 23: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do poliol OMT.

Para o espectro do poliol de óleo de milho transesterificado-epoxihidroxilado (OMTE) observou-se a presença das deformações e vibrações das ligações OH em 3502 cm^{-1} referente à deformação axial de hidroxila e deformação angular em 1367 cm^{-1}, deformação axial C-O em 1176 cm^{-1} e deformação axial de C-O-C em 1031 cm^{-1}. Foi observado a ausência da banda referente ao CH-CH=CH em 3000 cm^{-1}, além da presença das bandas e de deformação simétrica e assimétrica de CH_3 em 2929 e 2853 cm^{-1}, deformação simétrica em 849 cm^{-1}, e ainda a presença em menor intensidade da banda referente à olefinas cis em 714 cm^{-1}, evidencia que o produto hidroxilado foi formado e que ainda há insaturações remanescente da reação de epoxidação apesar das insaturações na região de 1600 cm^{-1} terem sido consumidas.

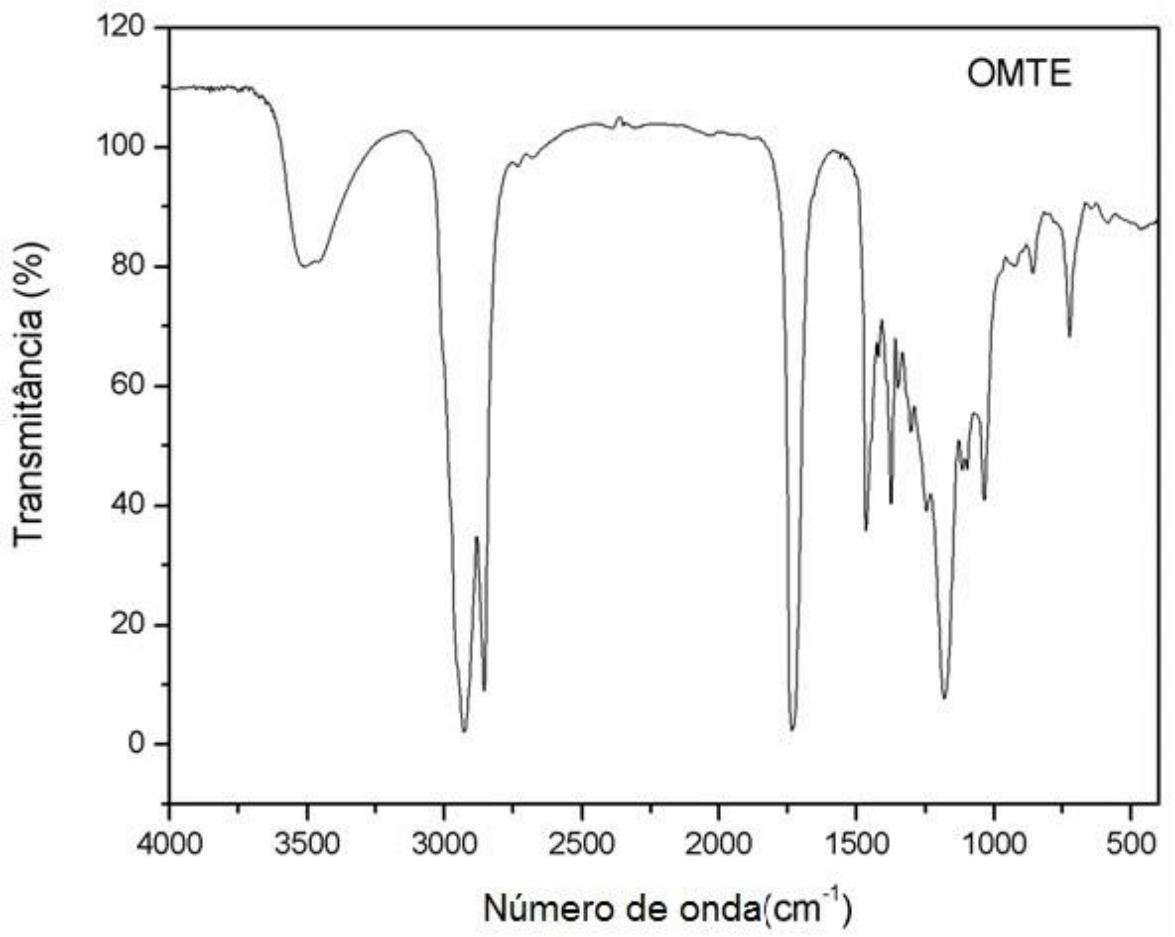


Figura 24: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do poliol OMTE.

A Figura 25 mostra todos os espectros sobrepostos em que se observaram as semelhanças entre os espectros dos polióis (OME e OMTE) e a semelhança o óleo de milho e o produto transesterificado (OMT). E a diferença entre os espectros do precursor o óleo de milho e seus derivados.

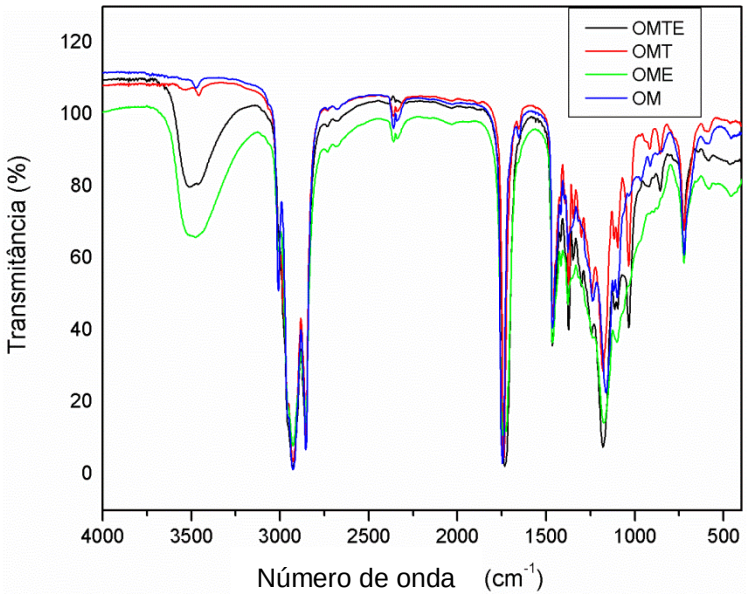
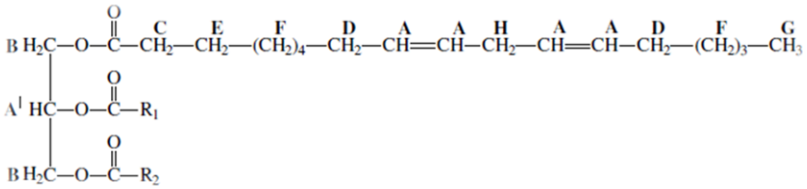


Figura 25: Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier do óleo de milho (___), OMT (___), OME (___) e OMTE (___).

6.2.2- Ressonância magnética nuclear (RMN)

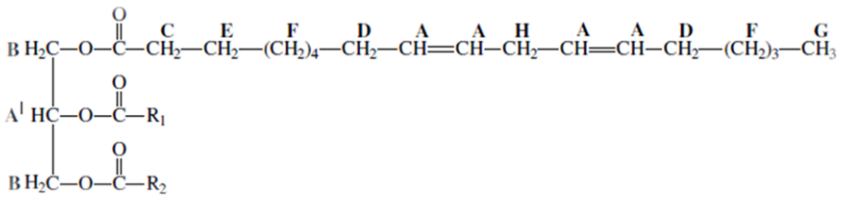
A espectroscopia de ressonância magnética nuclear forneceu uma visão quantitativa e qualitativa dos produtos de reação a partir do óleo de milho. Na Figura 26 é Tabela 5, dados para o espectro de ^{1}H para o óleo de milho que mostrou os seguintes deslocamentos químicos:

Tabela 5. Deslocamentos químicos do óleo de milho espectro de ressonância nuclear de ^{1}H.

	**δ (ppm)**
A	5,30 – 5,35
A'	5,25
B	4,05- 4,4
C	2,26- 2,34
D	2,06
E	1,61
F	1,26- 1,31
G	0,85-0,97

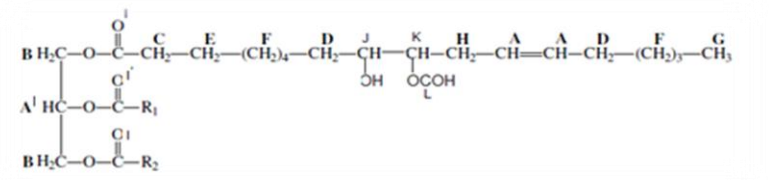
Na Figura 27 é dado o espectro de ^{13}C para o óleo de milho e os principais assinalamentos estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Deslocamentos químicos do óleo de milho para o espectro de RMN de ^{13}C.

	**δ (ppm)**
A	126,9 – 131,6
B	68,7
B'	61,9
C	34,0
D	33,8
E	29,5
F	20,2 – 29,2
G	13,9
H	31,4
I	172,8
I'	172,5

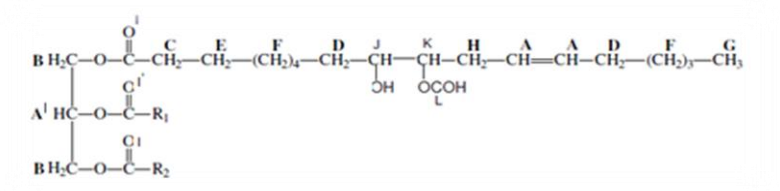
Os dados obtidos (Figura 28) em ^{1}H RMN para o poliol OME apresentam alguns deslocamentos químicos semelhantes ao óleo de milho puro (Tabela 7).

Tabela 7. Deslocamentos químicos determinados por RMN de ^{1}H para o poliol OME.

	**δ (ppm)**
A + A'	5,25 – 5,34
B	4,14 – 4,31
C	2,32
D	2,03
E	1,61
F	1,28
G	0,88 – 0,97
H	2,77
I	---
J	3,41 – 3,69
K	4,94
L	8,02 – 8,16

Dados obtidos a partir do espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o poliol OME (Figura 29 e Tabela 8).

Tabela 8.Deslocamentos químicos determinados por RMN de ^{13}C para o poliol OME.

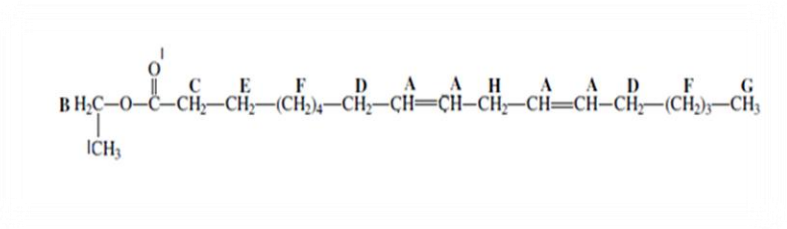
	**δ (ppm)**
A	127,8 – 129,9
B	68,7
B'	61,9
C	39,9
D	33,2
E	30,3
F	22,5 – 29,5
G	13,9
H	31,8
I	173,2
I'	172,8
J	72,0 – 74,8
K	71,7
L	160,2 – 163,0

Com estes resultados pode-se concluir que o poliol foi obtido, já que foi possível visualizar a presença de sinais que indicaram a formação de grupos hidroxila e formiato a partir da reação de epoxidação com abertura do anel oxirano *in situ*, confirmando os dados dos espectros de FTIR.

A Figura 30 traz um espectro de 2D para o poliol OME. O objetivo do experimento foi determinar a posição das hidroxilas na cadeia, segundo Narine *et al*., (2007) [29] as hidroxilas estavam no carbono em 68 ppm, com o experimento de HSQC a correlação direta de ^{1}H e ^{13}C, pode-se comprovar que as hidroxilas estão em campo mais baixo em torno de 74,4 ppm [52]. Conclui-se que os pesquisadores estavam equivocados quanto a posição da hidroxila na cadeia do triacilglicerol.

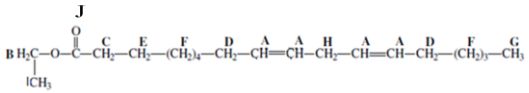
A Figura 31 traz o espectro de ^{1}H do produto transesterificado OMT e é facilmente observado que a reação de transesterificação do óleo de milho com etanol ocorreu, o que não pode ser visualizado no espectro de FTIR. A seguir estão os principais assinalamentos (Tabela 9).

Tabela 9.Deslocamentos químicos obtidos no espectro de RMN ^{1}H para o produto esterificado OMT.

	δ (ppm)
	
A	5,34
B	4,10 – 4,13
C, I	2,28
D	2,03
E	1,62
F	1,21 – 1,31
G	0,87
H	2,77

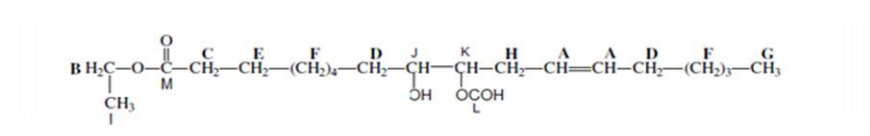
Para o espectro de ^{13}C (Figura 32) do OMT os resultados são dados na Tabela 10.

Tabela 10. Deslocamentos químicos obtidos para o espectro de ^{13}C para o produto esterificado OMT.

	δ (ppm)
	
A	127,9 - 129,6
B	59,8
C	34,0
D	32,3
E	31,6
F	22,3 – 29,4
G	13,7
H	31,2
I	13,9
J	173,2

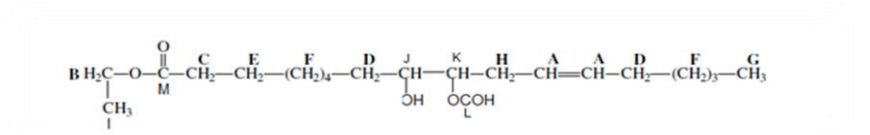
Foi possível verificar a formação do poliol OMTE obtido a partir do produto OMT através do espectro de RMN de ^{1}H (Figura 33), confirmando os resultados obtidos nos espectros de FTIR. Foram assinalados os seguintes deslocamentos químicos (Tabela 11).

Tabela 11. Deslocamentos químicos obtidos a partir do espectro de RMN 1H para o poliol OMTE.

	**δ (ppm)**
A	5,31 -5,36
B	4,08 – 4,16
C, I	2,29
D	2,04
E	1,61
F	1,22 – 1,31
G	0,88
H	2,79
J	3,42 – 3,78
K	4,93
L	8,04 – 8,18

Para o espectro de ^{13}C (Figura 34) do OMTE os dados são dados na Tabela 12.

Tabela 12. Deslocamentos químicos obtidos no espectro de RMN ^{13}C para o poliol OMTE.

	**δ (ppm)**
A	128,1 – 129,6
B	60,1
C	34,1
D	31,7
E	31,4
F	22,7 – 28,9
G	13,9
H	33,4
I	14,0
J	73,6 – 74,3
K	71,9
L	161,2 – 163,1
M	173,8

Com espectros de RMN foi possível determinar que a reação de transesterificação ocorreu e que foram formados os polióis derivados do óleo de milho.

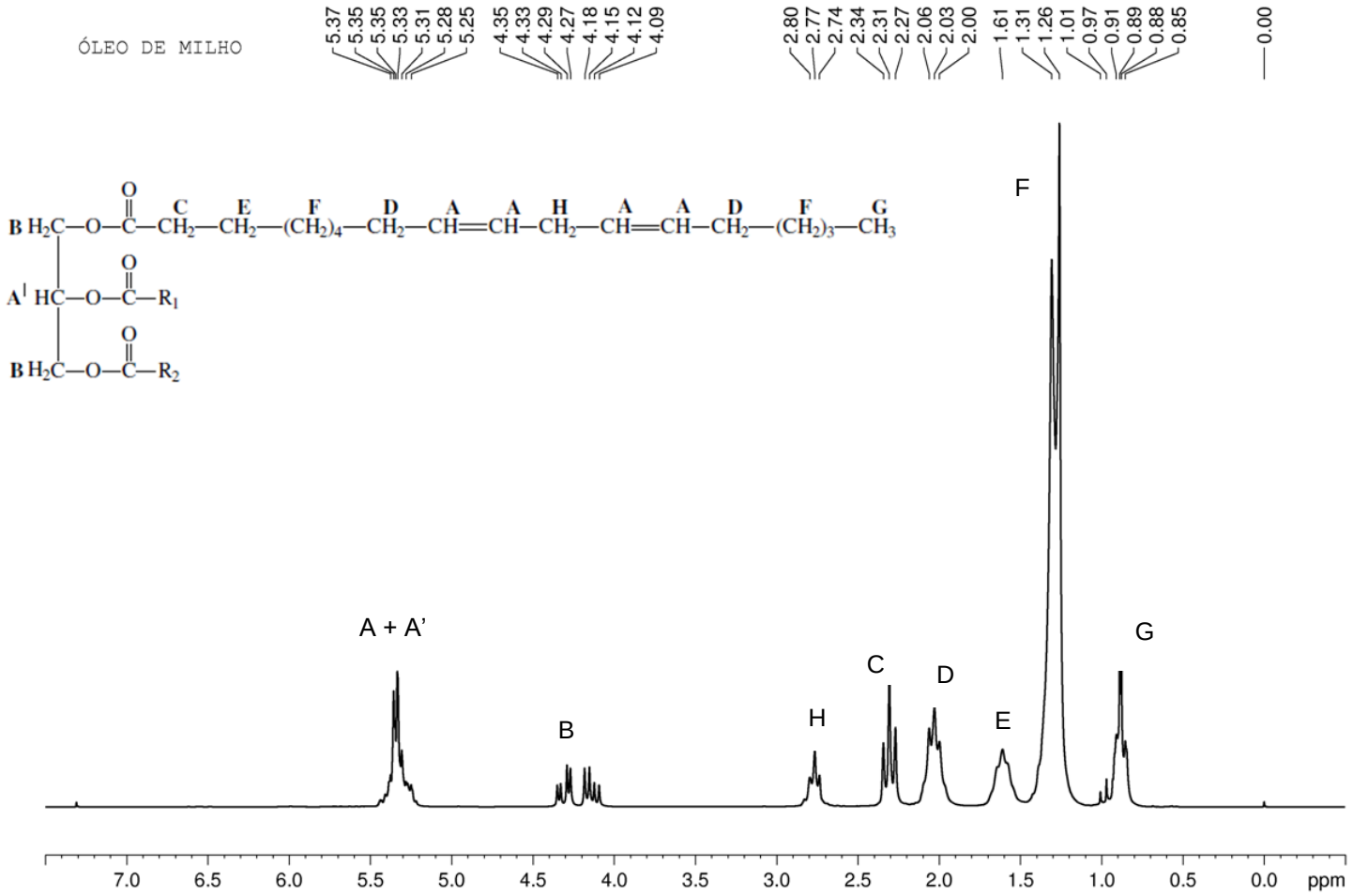


Figura 26: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^{1}H do óleo de milho, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz.

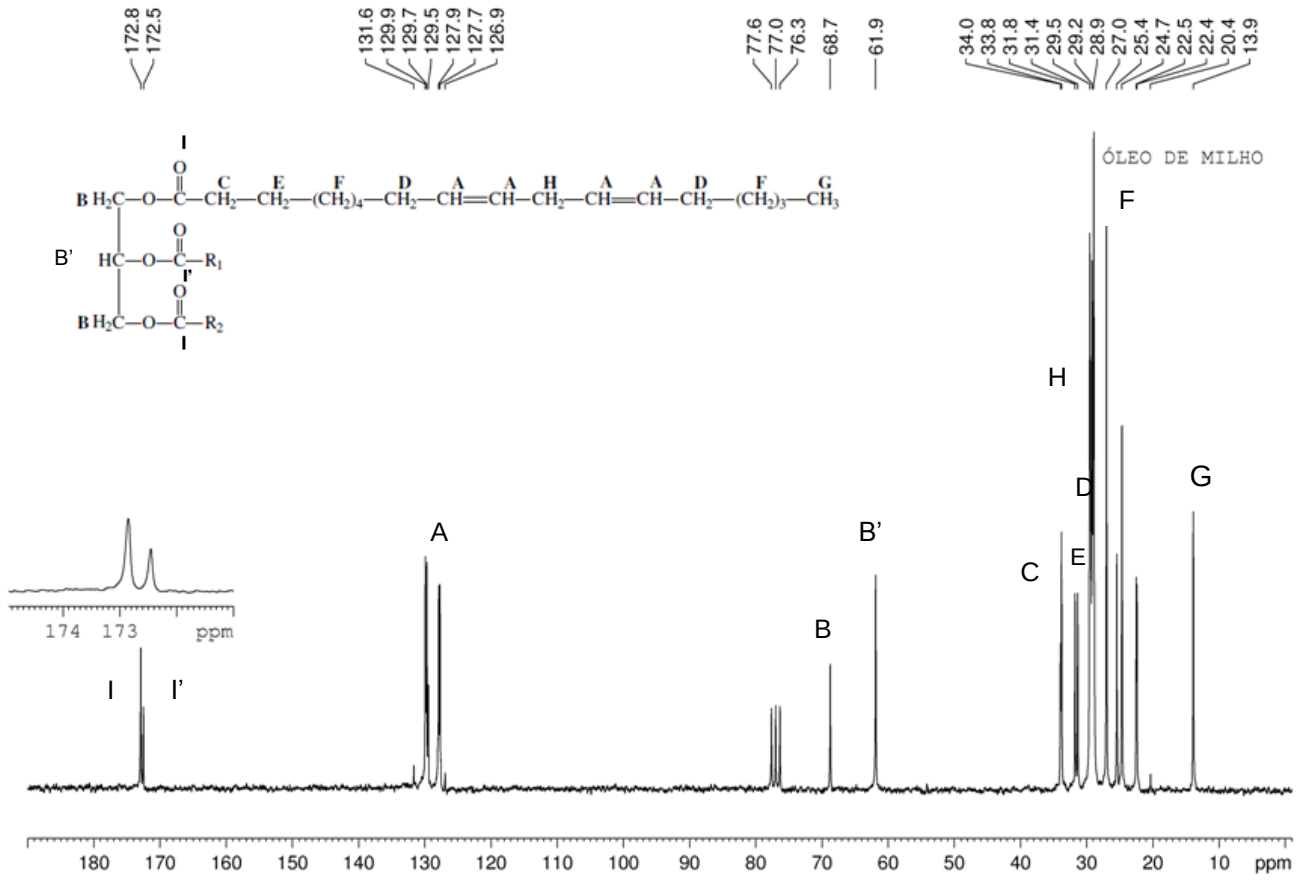


Figura 27: Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de milho, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz.

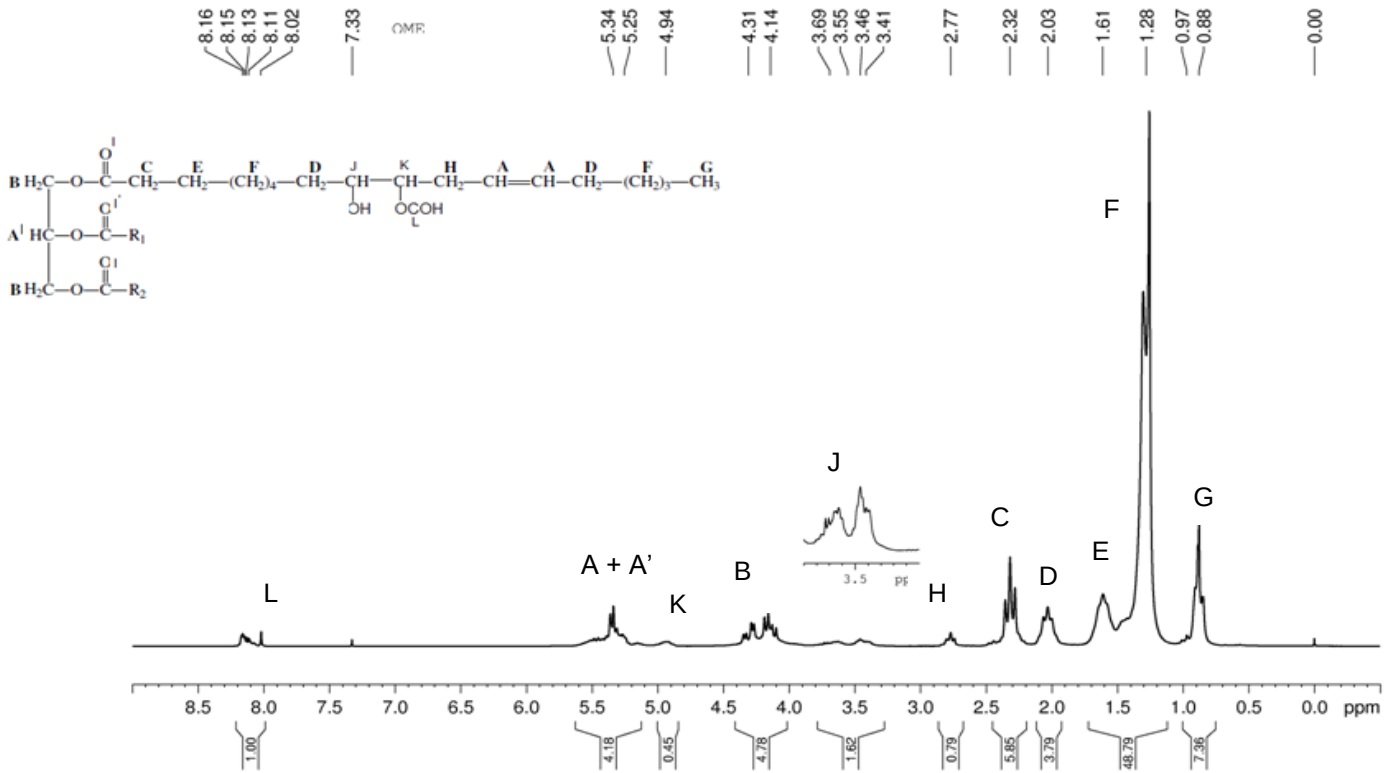


Figura 28: Espectro de RMN de ^{1}H poliol OME, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz.

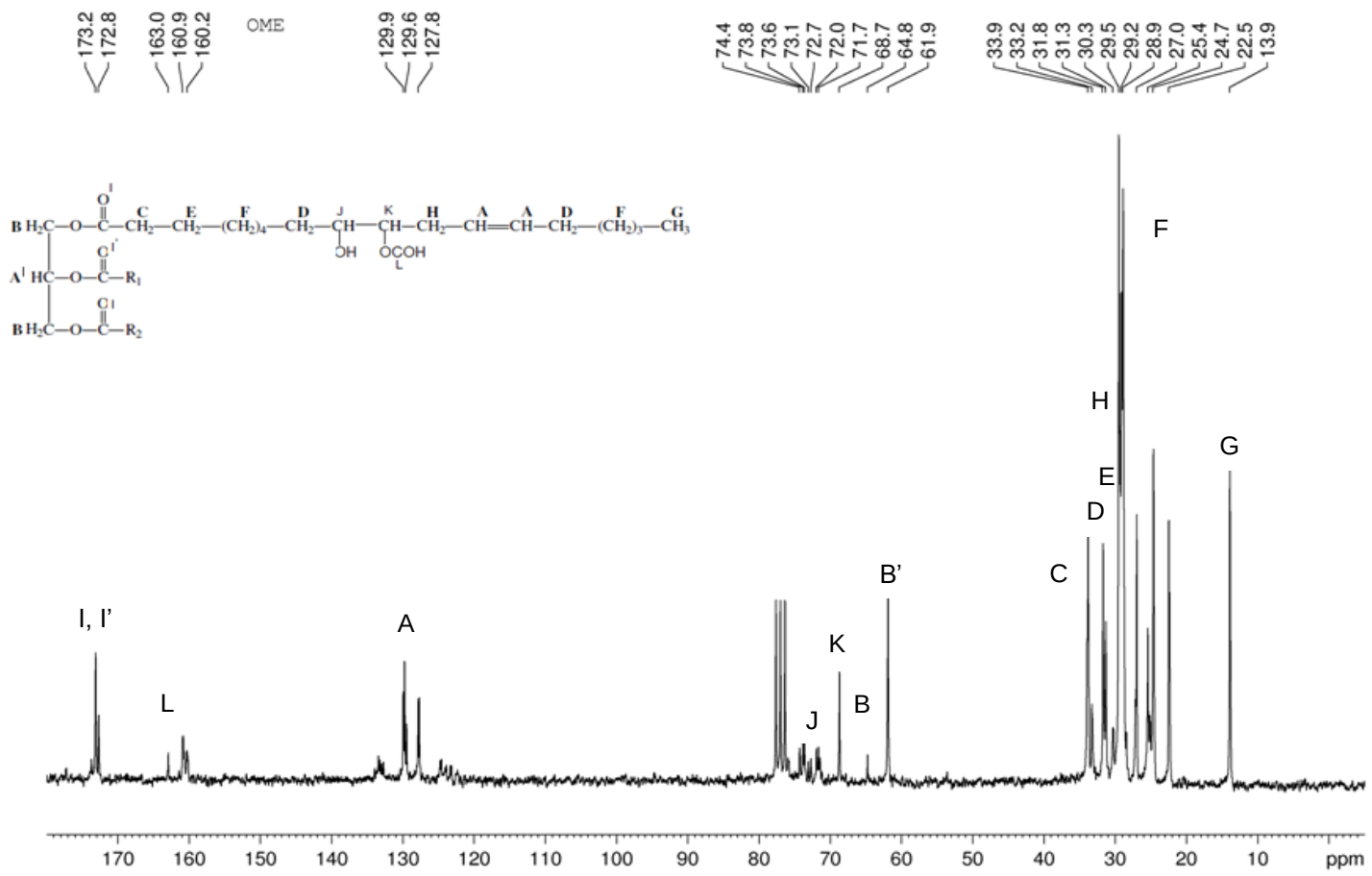


Figura 29: Espectro de RMN de ^{13}C poliol OME, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz.

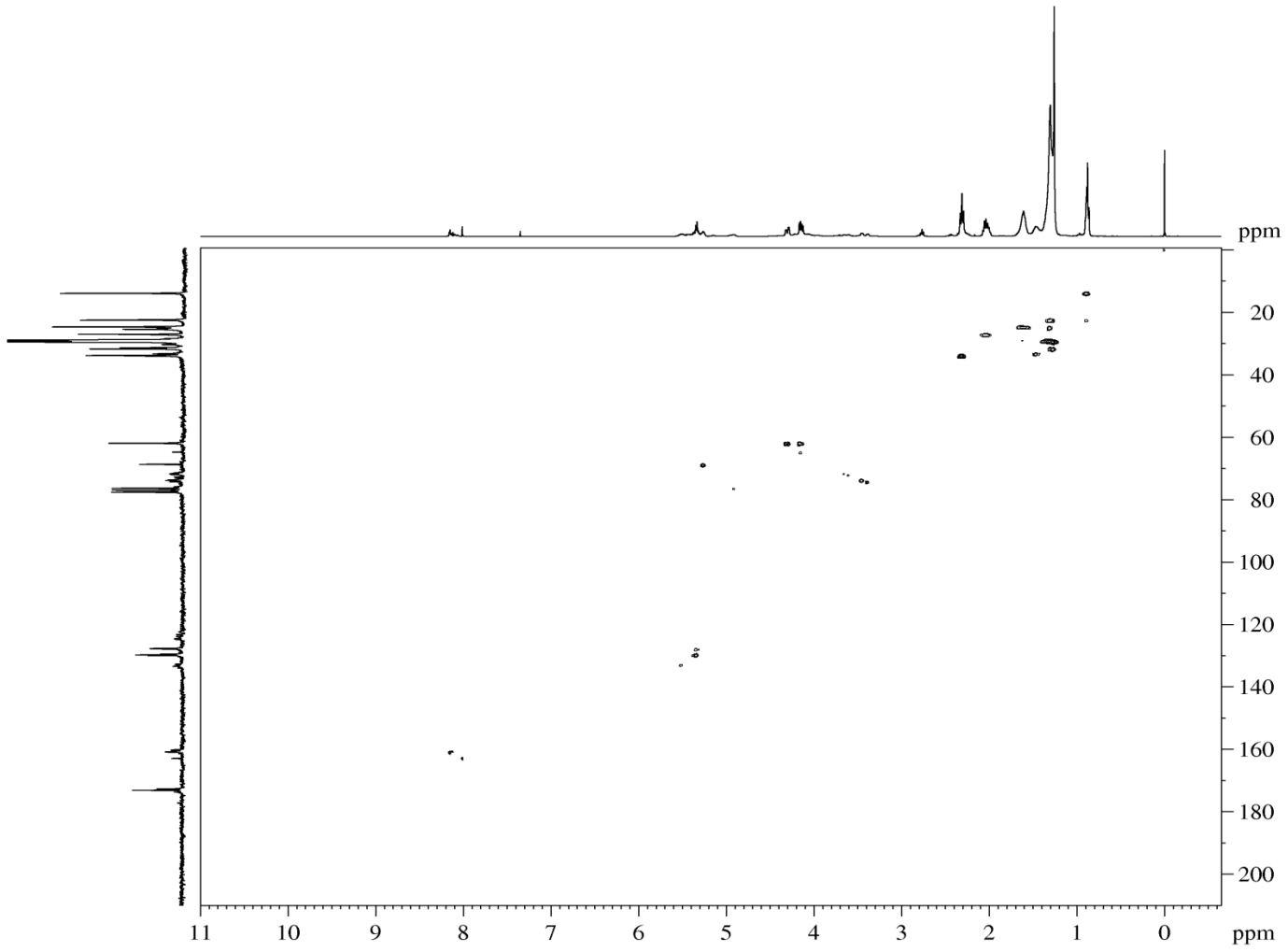


Figura 30: Espectro 2D HSQC do poliol OME, $CDCl_3$, Bruker 100 MHz.

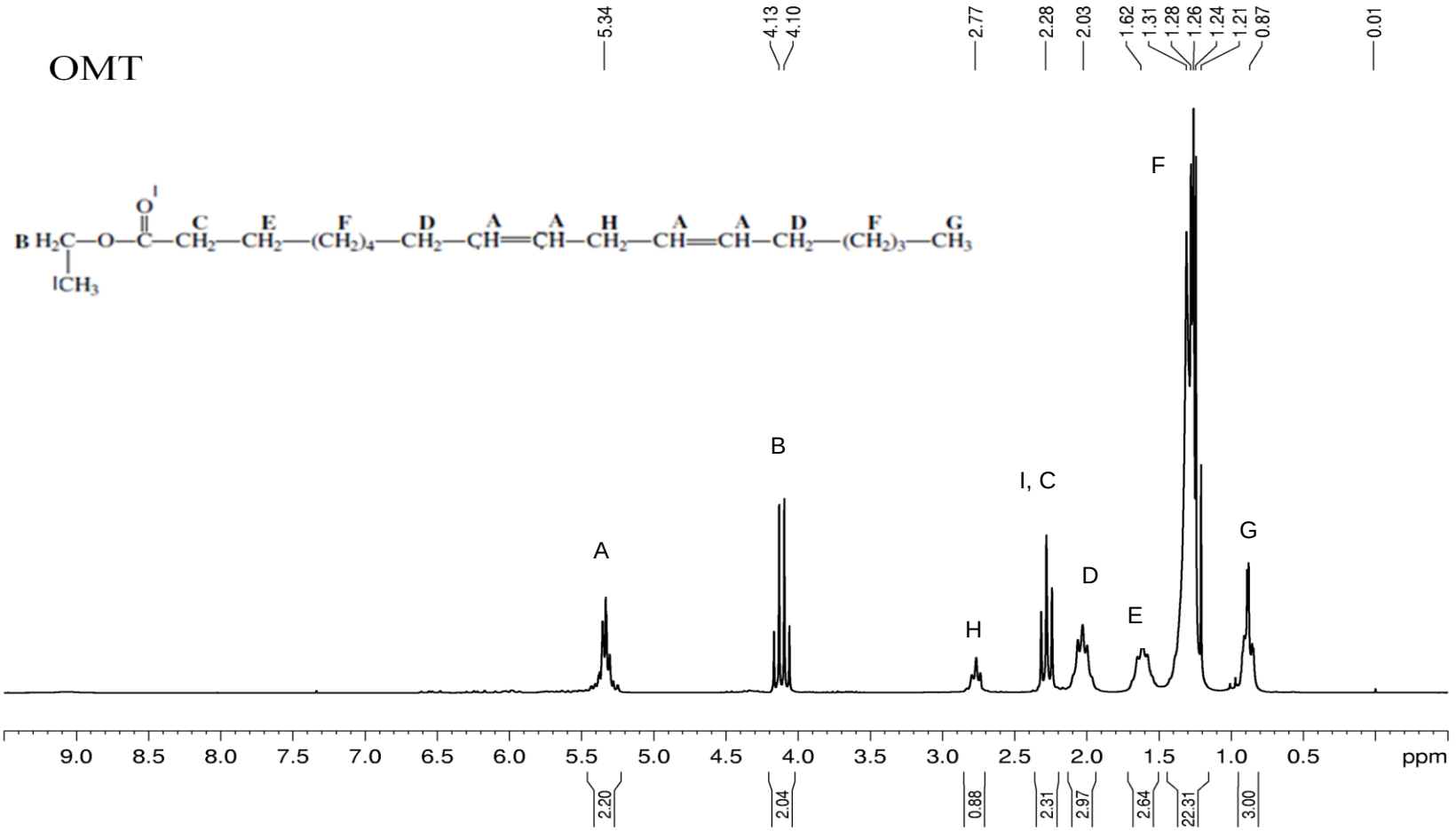


Figura 31: Espectro de RMN de ^{1}H poliol OMT, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz.

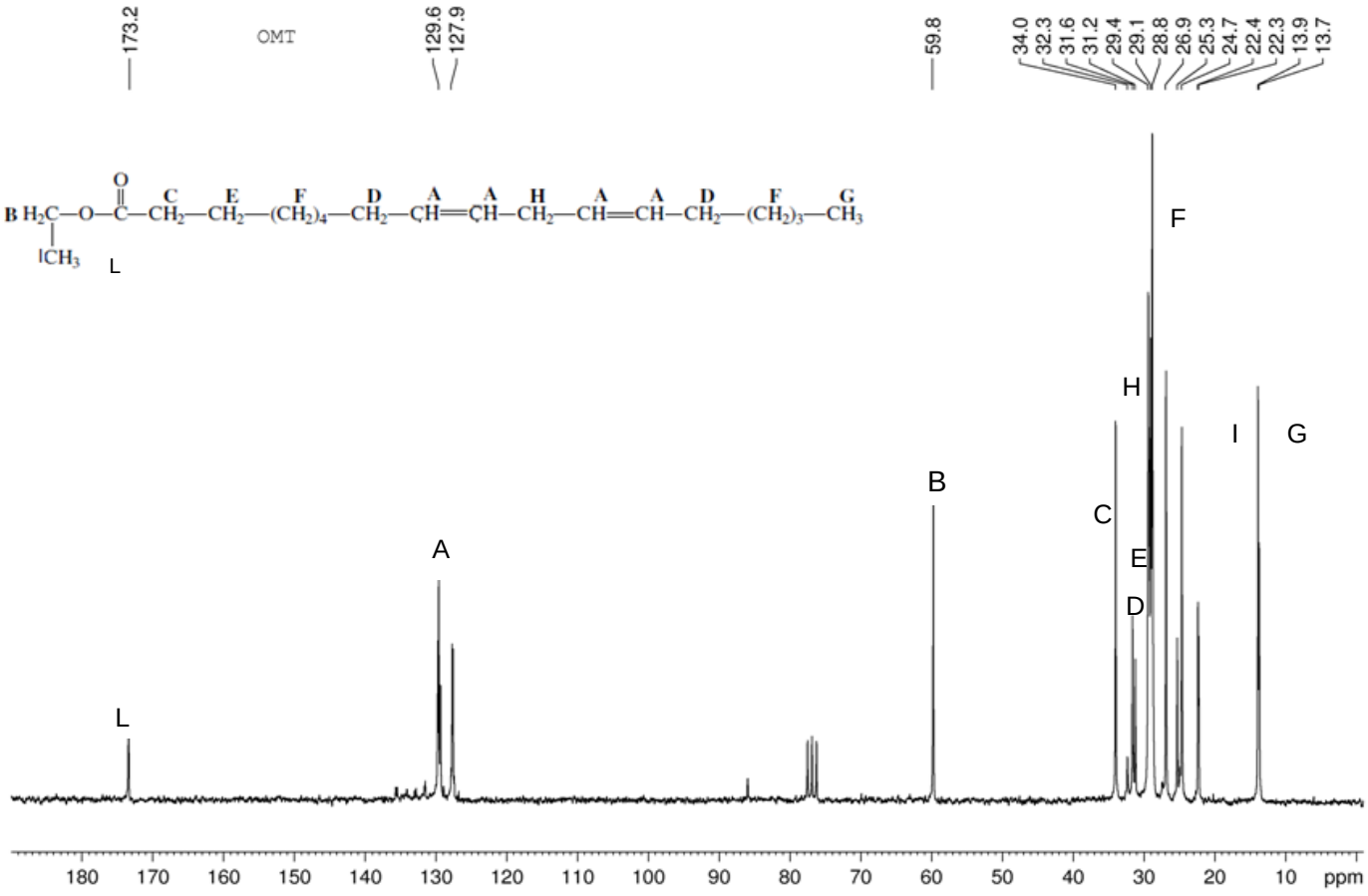


Figura 32: Espectro de RMN de ^{13}C poliol OMT, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz.

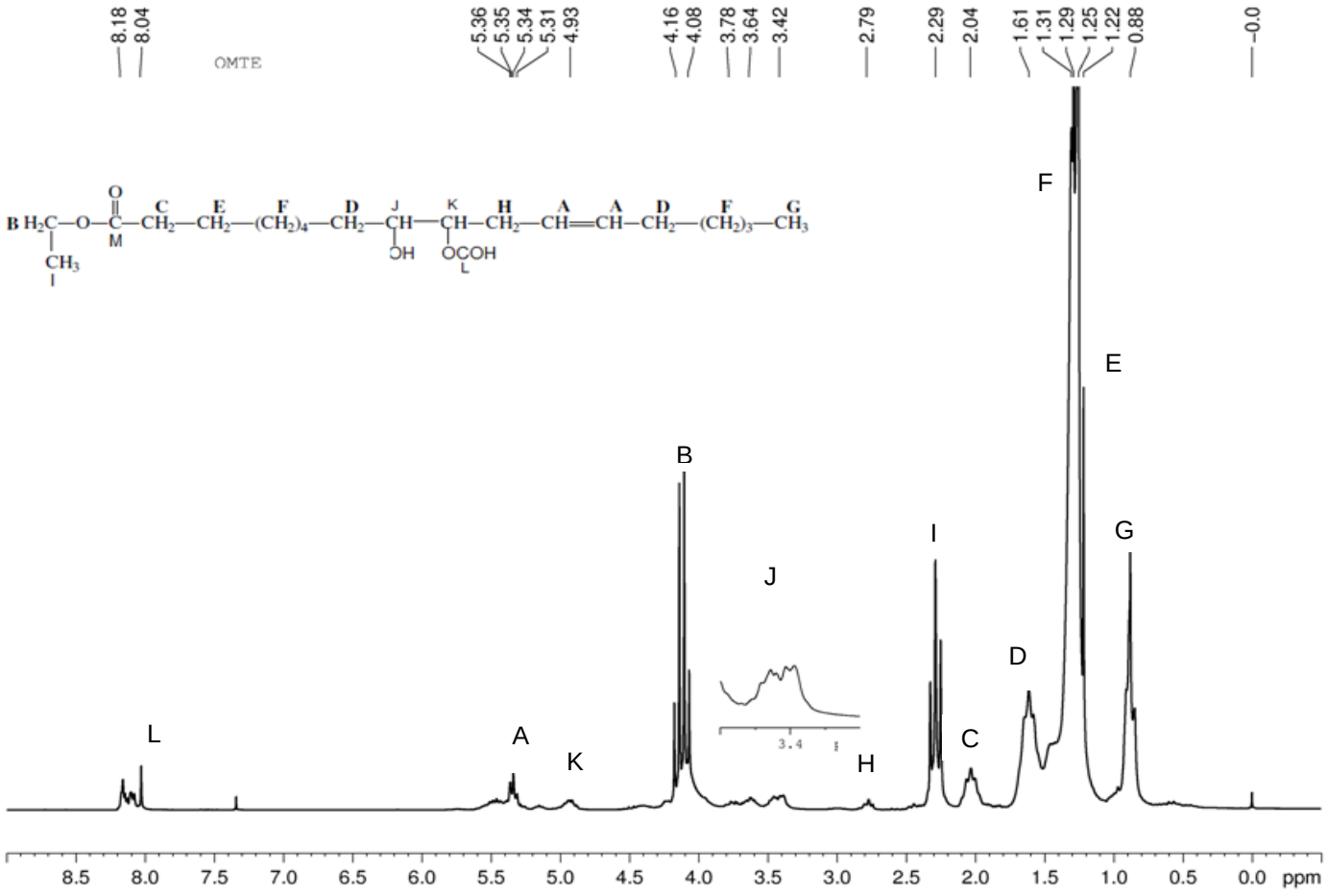


Figura 33: Espectro de RMN de ^{1}H poliol OMTE, $CDCl_3$, Bruker 200 MHz.

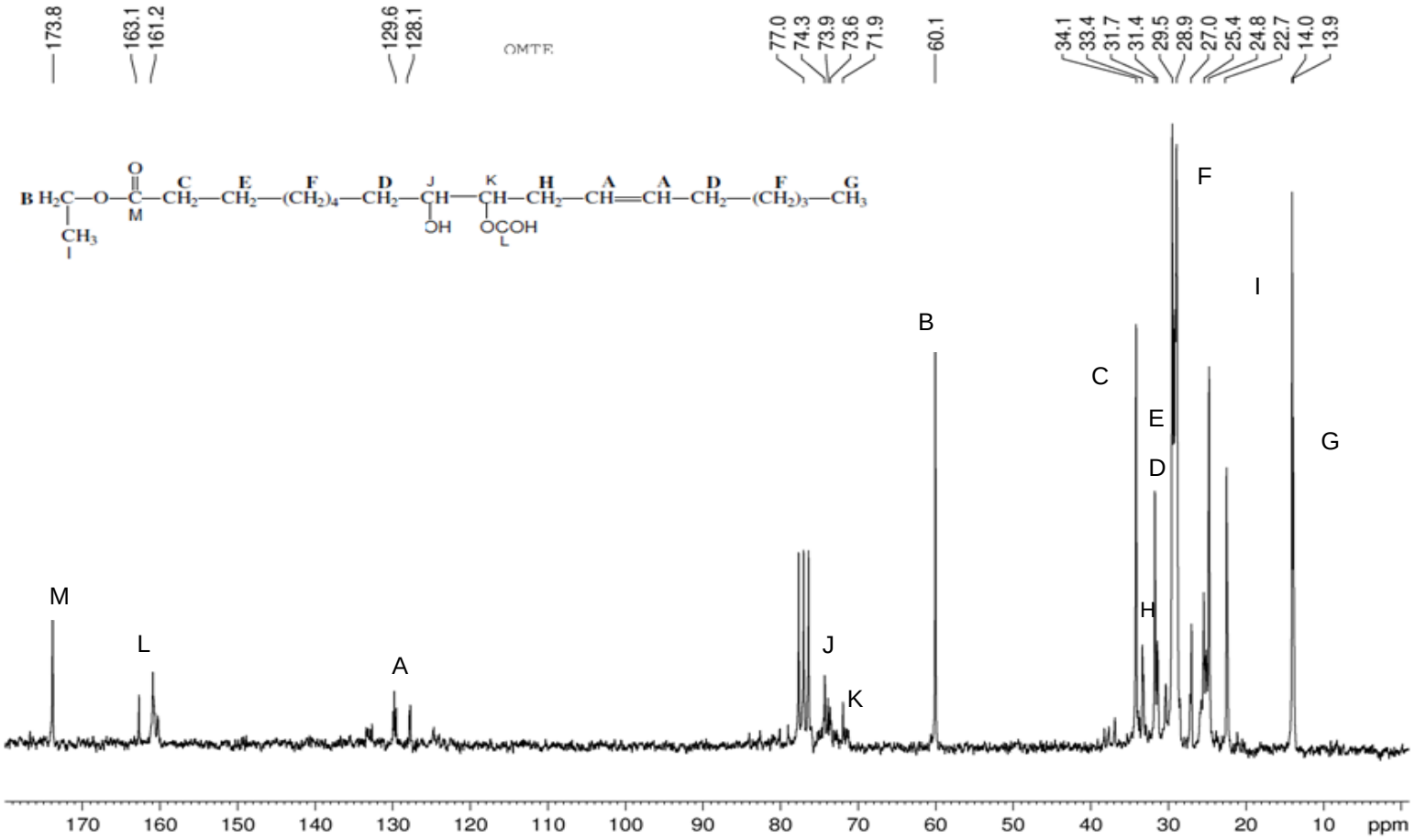


Figura 34: Espectro de RMN de ^{13}C poliol OMTE, $CDCl_3$, Bruker 50 MHz.

Com base nos dados obtidos por RMN ^{1}H (Figura 26) pode-se determinar a massa molar média do óleo de milho e a funcionalidade através da seguinte Equação 6.

Equação 6:

$$\mathbf{Mn = 15,03G / 3FN + 14,02 (C + D + E + F + H) / 2FN + 26,01 [(A + A')] – FN / 2FN + 173,1}$$

Em que:

FN é o fator de normalização (área relativa a um hidrogênio), calculado a partir da área dos quatro hidrogênios metilênicos da fração glicerínica. Estes hidrogênios possuem menor tempo de relaxação em relação aos outros hidrogênios do triacilglicerol e não apresentam interferência dos outros sinais [157]. A área relativa a um hidrogênio pode ser calculada baseada na Equação 7.

Equação 7:

$$\mathbf{FN = B / 4}$$

G é a área do pico dos grupos metila (15,03 g) do triacilglicerol. **C**, **D**, **E**, **F** e **H** são as áreas dos sinais dos hidrogênios metilênicos (14,02 g). **A** é a área do sinal dos hidrogênios olefínicos (26,01 g). **A'** é a área referente ao hidrogênio do grupo metino da fração glicerínica que possui deslocamento químico na mesma região de **A,** E 173,1 é o valor molar do fragmento do triacilglicerol.

A massa molar média determinada para o óleo de milho a partir da equação 1, com base nas integrações das áreas dos picos foi de Mn = 843,57 $g.mol^{-1}$.

O grau de insaturação ou a funcionalidade do óleo de milho foi calculado através da Equação 8.

Equação 8:

$$\mathbf{ND_i = [(A + A')] – FN / 2FN}$$

Foi determinado que a funcionalidade do óleo de milho é de 4,16, portanto, um mol de óleo de milho possui 4,16 moles de insaturações.

6.2.3- Determinação do índice de hidroxila norma ASTM D 1957-86 revisada em 1995

Os índices de hidroxila determinados para os polióis sintetizados são considerados similares aos valores encontrados para o polietilenoglicol de massa molar 400 comercial (Tabela 13). Os valores de índice de hidroxila encontrados estão de acordo com os dados da literatura [29,56].

Tabela 13: Determinação do índice de hidroxila pelo método da ASTM D 1957-86.

AMOSTRAS	IOH (mg.g^{-1} KOH)	Funcionalidade
PEG 400	145,47 ± 1,2	1,03
Óleo de milho	---	---
OME	140,80 ± 1,8	2,00
OMT	---	---
OMTE	180,10 ± 2,3	0,9

E os polióis obtidos via reação de epoxidação e transesterificação seguida de epoxidação são adequados para a obtenção de materiais poliméricos.

6.2.4- Determinação do índice de acidez norma ASTM D664

Os dados obtidos para as dosagens de grupos carboxila (Tabela 14) revelaram que o éster possui maior quantidade de ácidos graxos livres do que o respectivo óleo de origem e os polióis sintetizados. Para fins de aplicação, do óleo como matriz para a obtenção do éster etílico ou metílico, é recomendável que o índice de acidez seja menor do que 1,0 para a obtenção de bons rendimentos na reação de formação do éster (transesterificação), segundo a norma ASTM D664.

Tabela 14: Valores determinados para os índices de acidez (IA) método da norma ASTM D664.

AMOSTRAS	IA (mg.g^{-1} KOH)
Óleo de milho	0,54 ± 1,6
OME	1,43 ± 1,9
OMT	5,51 ± 3,1
OMTE	2,70 ± 2.8

O maior índice de acidez dos polióis epoxidados (tanto do éster quanto o triacil) pode ser decorrente da presença de ácido fórmico remanescente ou a formação de ácidos graxos livres provenientes da hidrólise do óleo de milho ou do éster etílico de

milho. O produto OMT revelou um alto índice de acidez, sugerindo a presença de ácidos graxos livres.

6.2.5- Determinação do índice de iodo norma AOCS Cd 1- 25

A Tabela 15 mostra os valores determinados de índice de iodo para o óleo de milho puro com 123,3 g I_2.100g. Estes resultados mostraram que em mesmas condições reacionais os polióis apresentaram conversões diferenciadas, o poliol OME apresentou um consumo de insaturações de 40,8% enquanto que o poliol OMTE apresentou um maior consumo de insaturações de cerca de 60%. Resultado corrobora com os dados encontrados nos espectros de RMN de ^{1}H e ^{13}C, além dos valores de índice de hidroxila.

Tabela 15: Determinação do índice de iodo (II) método AOCS Cd 1-25.

AMOSTRAS	II (g.100g^{-1} I_2)
Óleo de milho	123,3 ± 2,9
OME	73,0 ± 3,8
OMT	123,3 ± 2,9
OMTE	49,2 ± 3,2

6.2.6- Cromatografia em fase gasosa

Primeiramente as amostras foram derivatizadas e diluídas. A derivatização dos ácidos graxos foi realizada de acordo com a metodologia de sililação (derivados-TMS), pesou-se de 1 a 5 mg de amostras do óleo de milho, produto transesterificado OMT e dos polióis OME e OMTE, sendo adicionado 100 µl do reagente MSTFA (N-metil-N-(trimetilsilil) trifluoroacetamida) e em seguida adicionado 50 µl de piridina conforme o método CP9078 (modificado). A mistura foi aquecida em banho-maria a 60 °C por 5 minutos, e depois aguardou o resfriamento das amostras em temperatura ambiente, e injetado no cromatógrafo a gás [158].

Empregou-se a normalização de área e padronização externa para os cromatogramas qualitativos obtidos. A Figura 35 traz o cromatograma do óleo de milho e podem-se observar os componentes triacilgliceróis saturados em 29 minutos e em 31 minutos os componentes insaturados.

Para o cromatograma do poliol OME (Figura 36) se observa que parte do triacilglicerol foi hidrolisado durante a reação de epoxidação, os componentes hidrolisados saturados e insaturados eluíram no intervalo de tempo de 24 a 29 minutos. Os componentes triacilgliceróis epóxi-hidroxilados eluíram de 31 a 32 minutos Para o produto transesterificado (Figura 37) são observados os ésteres etílicos em 17 minutos foi eluído o éster palmitato de etila, de 19 a 21 minutos eluíram os ésteres etílicos dos

componentes C 18: n insaturados. O cromatograma do produto transesterificado indicou a presença de triacilglicerol

A Figura 38 traz a comparação entre o cromatograma do produto transesterificado OMT (cromatograma azul) e o poliol OMTE (cromatograma vermelho), e o que se observa é o deslocamento dos picos cromatográficos no poliol e a ausência dos ésteres insaturados indicando que as insaturações foram consumidas. Resultado que está em concordância com o obtido na determinação do índice de iodo.

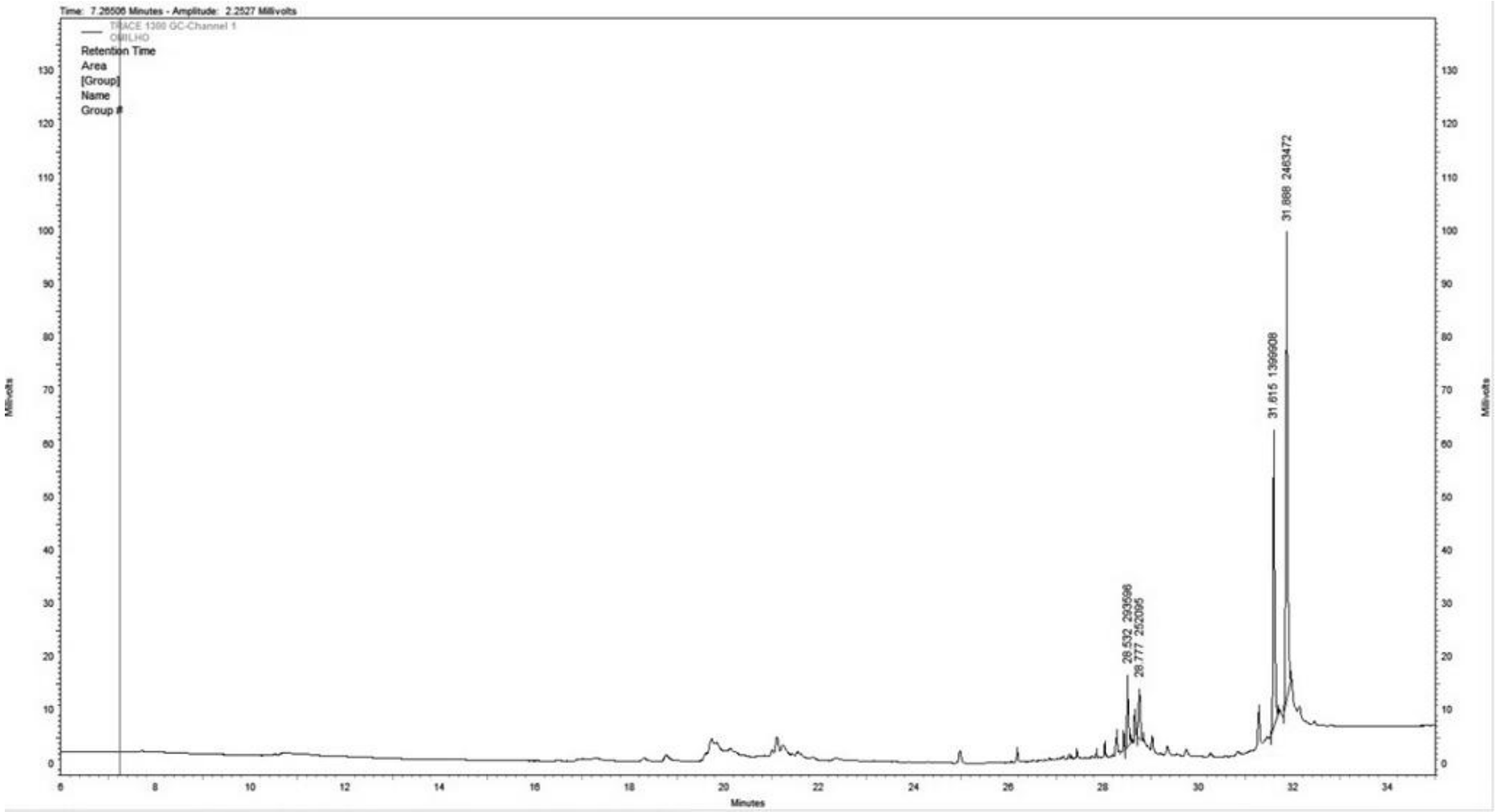


Figura 35: Cromatograma referente ao óleo de milho puro.

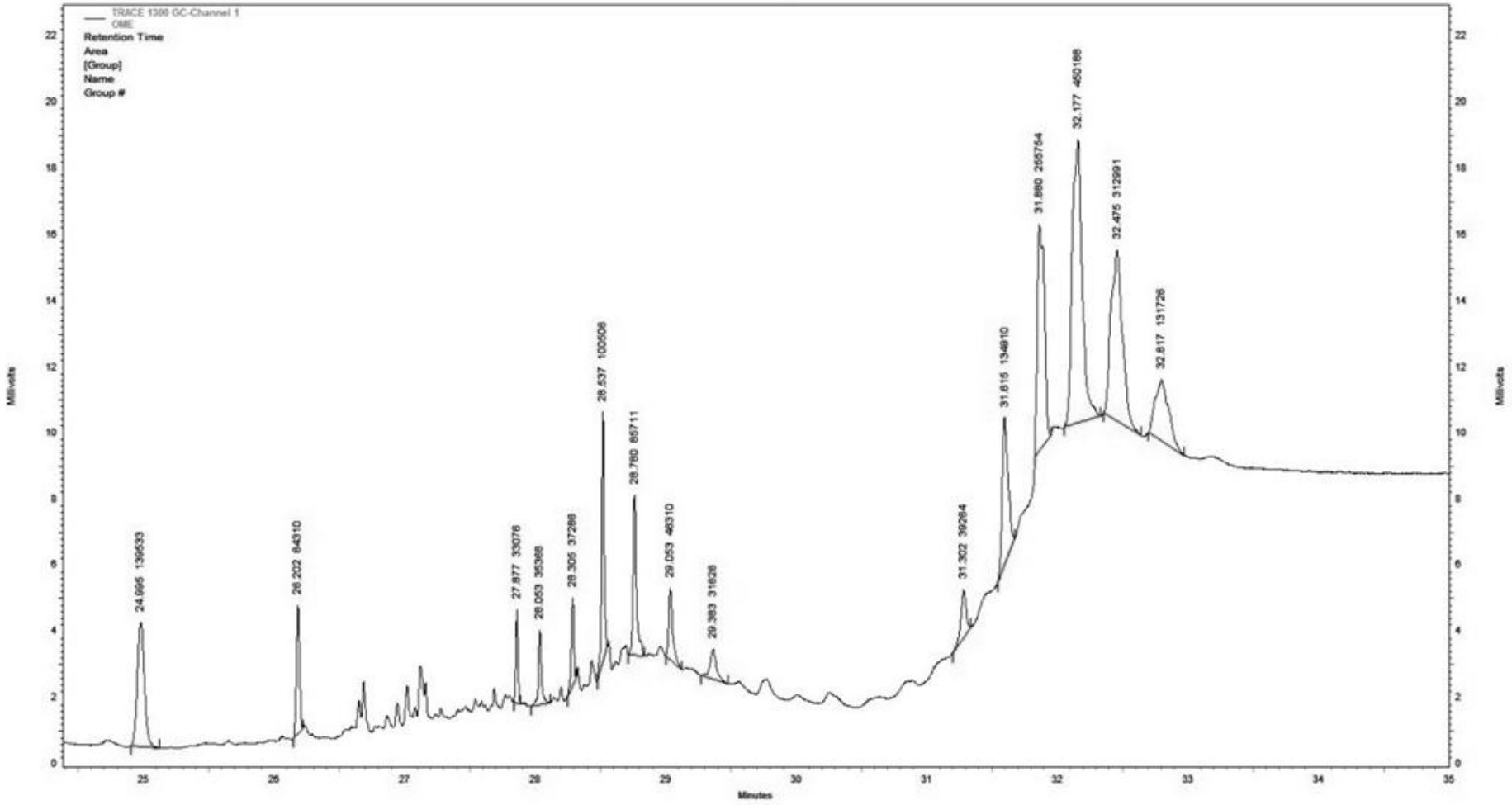


Figura 36: Cromatograma referente ao poliol OME.

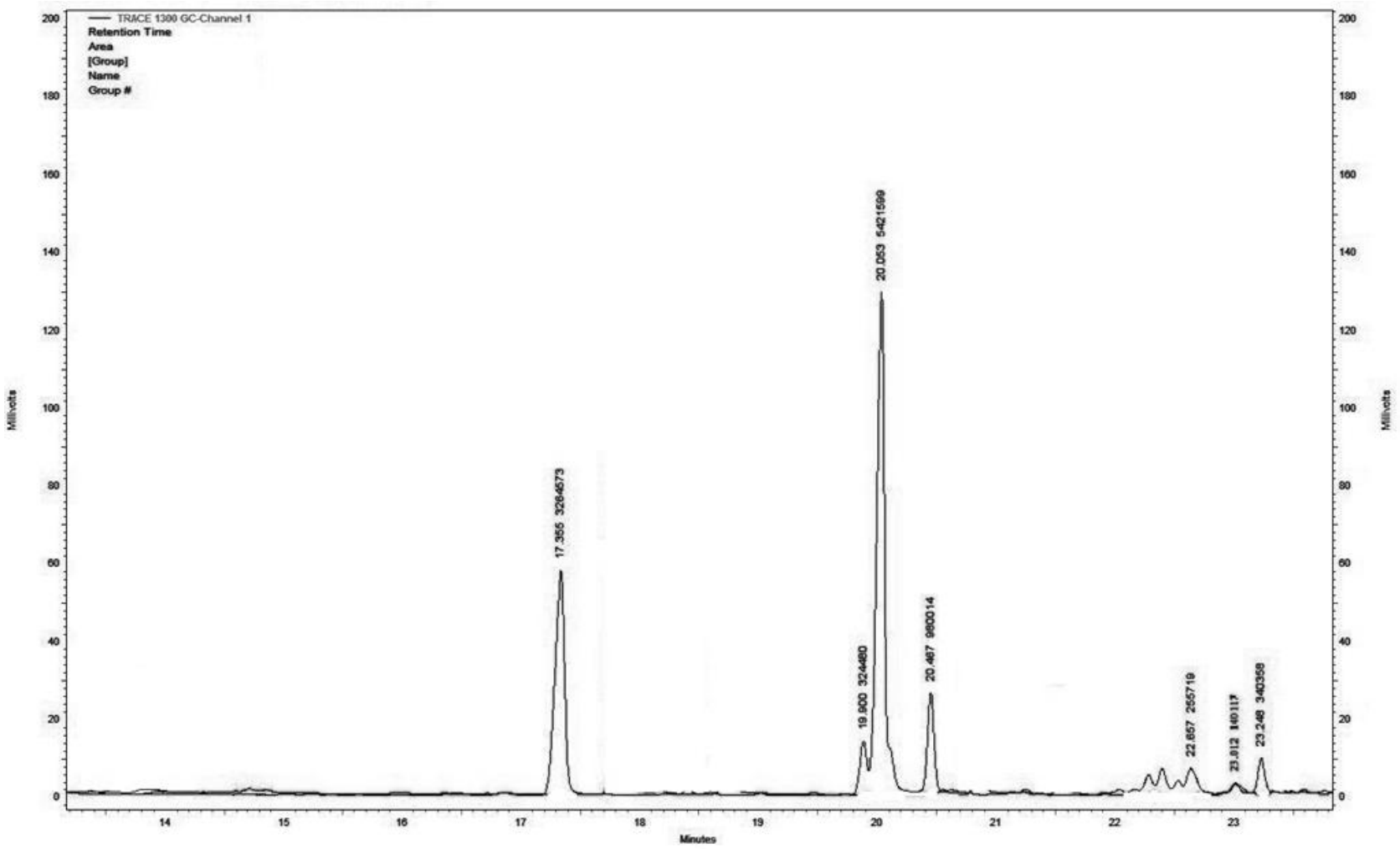


Figura 37: Cromatograma do produto OMT.

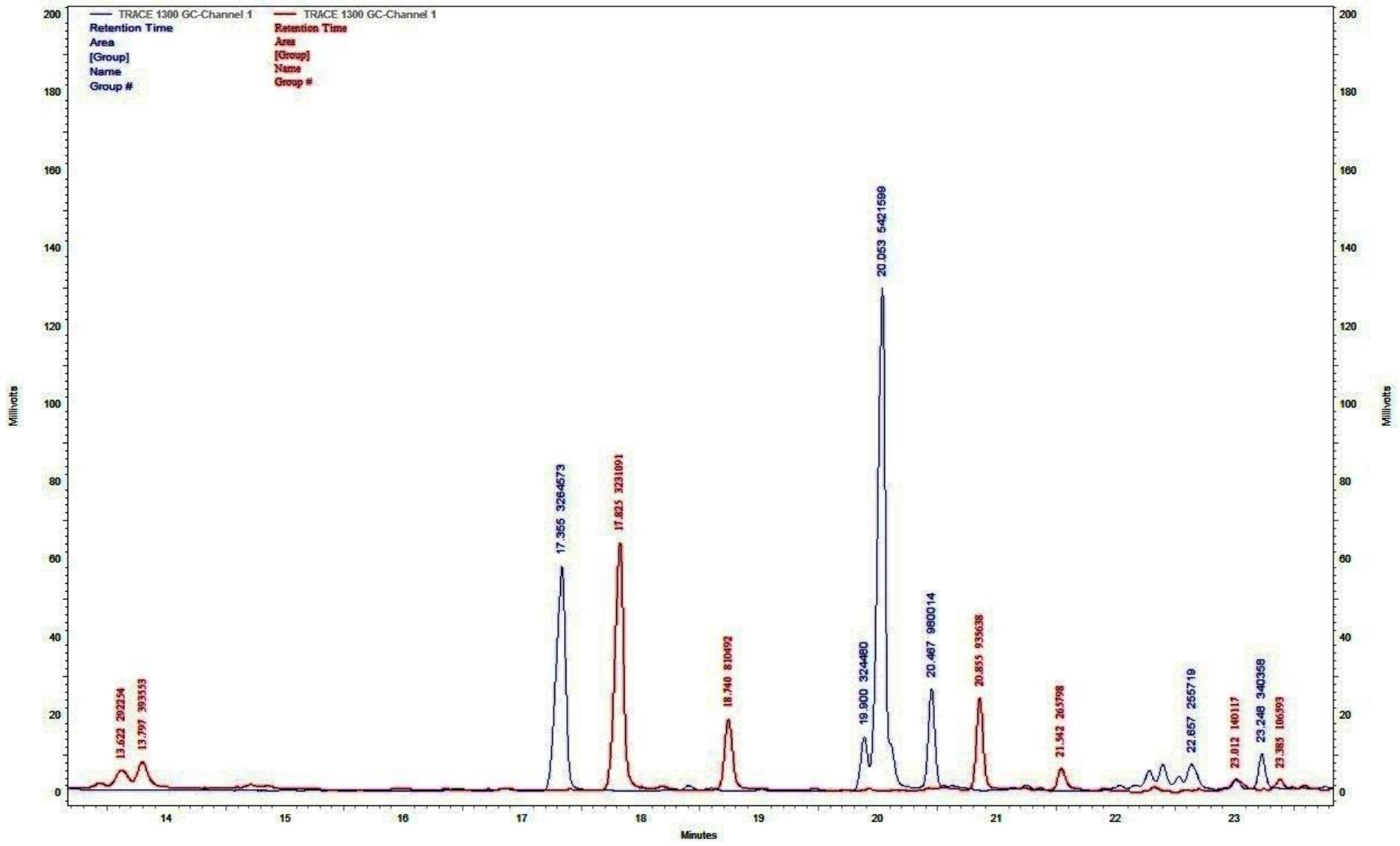


Figura 38: Cromatograma referente aos polióis OMT e OMTE.

6.2.7- Ensaio de reologia

O ensaio reológico determinou a viscosidade dinâmica ou absoluta (μ) que é o coeficiente de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidade. O significado físico da viscosidade dinâmica é a resistência que um fluido oferece às tensões de cisalhamento. Em geral, pode ser determinado, através da construção de um gráfico da viscosidade versus velocidade do *spindle*, a qual é proporcional à taxa de cisalhamento. O ângulo e a forma da curva resultante indicará o tipo e o grau do comportamento do escoamento. Os fluídos que apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação são denominados Newtonianos e representam a maioria dos fluídos. Os óleos vegetais pertencem a este grupo de fluidos [159].

A análise do comportamento reológico do óleo de milho e dos polióis identifica importantes propriedades como a viscosidade e o comportamento de fluxo desses materiais. Além do comportamento de fluxo, a reologia fornece dados de viscosidade em condições específicas de análise. No caso deste experimento, à temperatura constante, foram feitas nove medidas por amostra. Na Tabela 16 estão os dados dos experimentos.

Tabela 16: Análise reológica do óleo de milho e dos seus derivados. Spindle SC4- 18.

CONDIÇÕES*	**ÓLEO DE MILHO**	**OME**	**OMT**	**OMTE**
VISCOSIDADE (cP)	63,82 ± 0,03	103,38	6,55	63,53
TORQUE (%)	53,2 ± 0,02	51,7	53,50	63,54 ± 0,05
TENSÃO DE CISALHAMENTO ($D.cm^{-2}$)	21,06	20,47	21,18	25,14 ± 0,02
VELOCIDADE (rpm)	25,00	15,00	245,00	30,00
VELOCIDADE DE CISALHAMENTO (s^{-1})	33,00	19,8	323,40	39,6

***** Tempo 30s. Temperatura 20,20 °C; Temperatura do banho 20 °C, cP = mPa. Nº de medidas: 9.

Para os óleos vegetais a viscosidade dinâmica aumenta com o comprimento da cadeia e diminui com o grau de insaturação. Fazendo uma análise comparativa entre a viscosidade dinâmica do óleo de milho e dos seus derivados, determinou-se que a μ = 63,82 cP (Figura 39) para óleo de milho, e para o poliol OME (Figura 40) a viscosidade é muito maior devido a quebra de insaturações e adição de novos grupos ligados à cadeia do triacilglicerol como os grupos formiatos e hidroxilas μ = 103, 38 cP (Figura 40) [160].

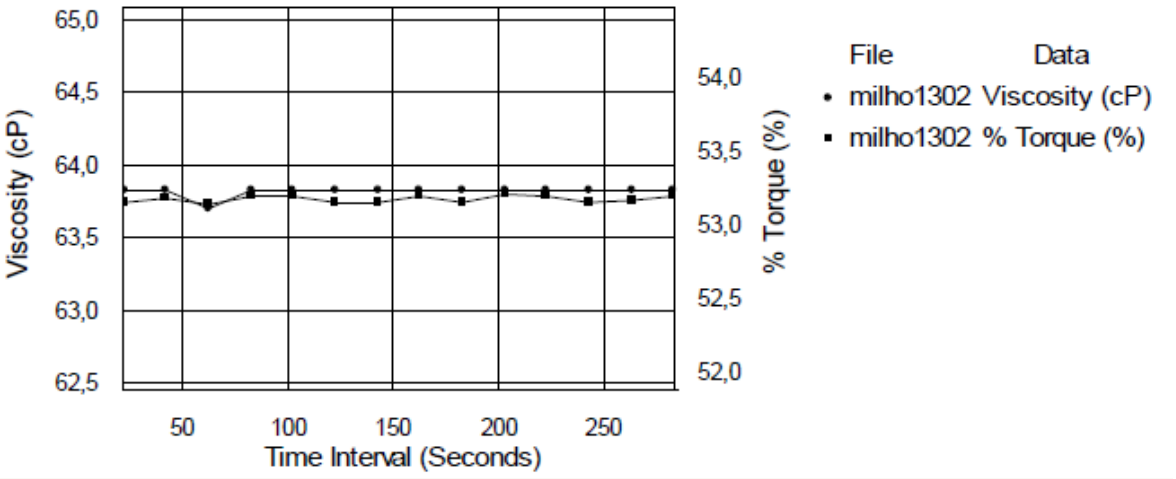


Figura 39: Ensaio de viscosidade dinâmica do óleo de milho puro.

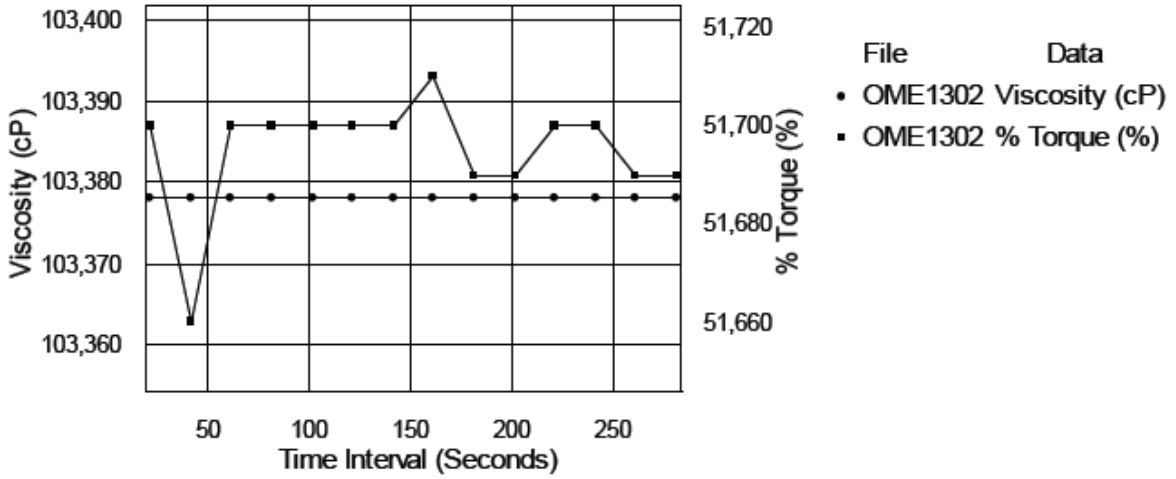


Figura 40: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol OME.

O éster denominado OMT apresentou uma viscosidade muito menor que a do óleo de milho puro μ = 6,55 cP, este valor encontrado pode ser atribuído à diminuição da massa molar do produto (Figura 41) [154].

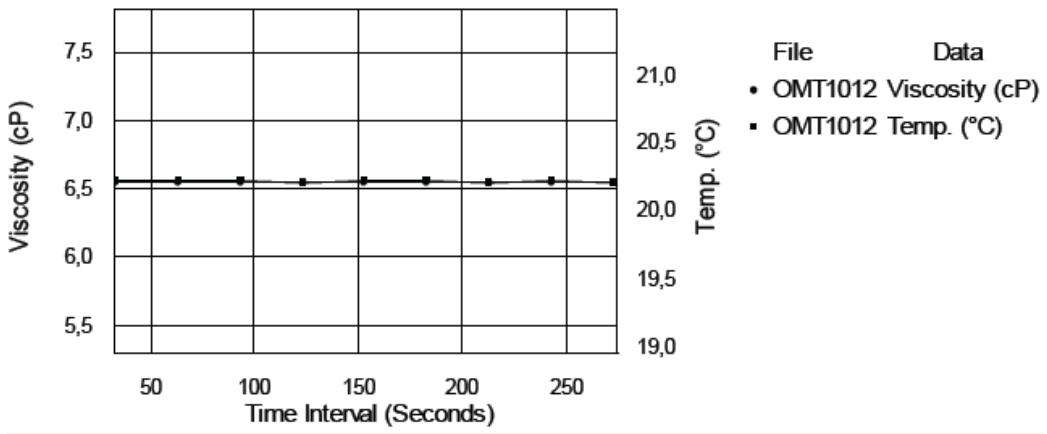


Figura 41: Ensaio de viscosidade dinâmica do produto transesterificado OMT.

Para o poliol OMTE (Figura 42) a viscosidade encontrada foi de μ = 63,55 cP maior que seu precursor OMT e semelhante ao óleo de milho puro. Pode-se correlacionar este resultado com a sua estrutura já que as cerca de 60% das insaturações foram consumidas e foi agregado à estrutura dos grupos hidroxila e formiato.

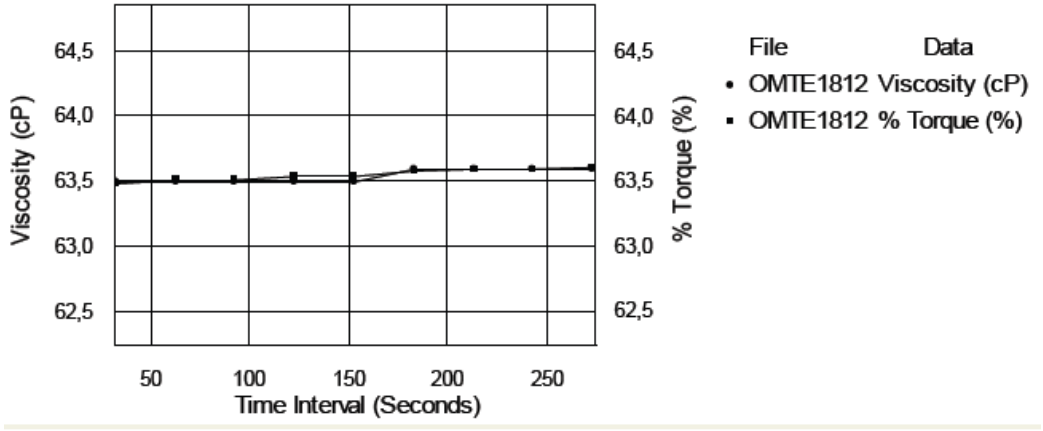


Figura 42: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol OMTE.

6.2.8- Análise granulométrica a laser

A distribuição do diâmetro médio das partículas em micras (Tabela 9) foi determinada por granulometria a laser em equipamento Cilas 1064 [161]. Na Tabela 17 encontram-se os resultados de diâmetro médio e diâmetro para 90% das partículas de carga de bauxita, montmorilonita e sílica pirolisada, cargas empregadas para a composição dos compósitos.

Tabela 17: Análise granulométrica das cargas: BAUX, MMT e SI.

AMOSTRAS	DIÂMETRO A 90% (μm)	DIÂMETRO MÉDIO (μm)
BAUX	30,18	12,69
MMT	124,75	71,19
SI	16,18	8,34

Os resultados da granulometria a laser indicam que a carga com distribuição mais estreita entre diâmetros de partícula foi da sílica pirolisada com diâmetro médio de 8,34 μm, seguida da bauxita com 12,69 μm que foi moída em moinho de disco. E a distribuição mais larga de diâmetro de partícula foi observada para a montmorilonita com diâmetro médio de partícula de 71,19 μm que foi adquira já moída. Esta avaliação é importante para auxiliar na interpretação dos resultados posteriores dos compósitos destas cargas.

6.3- Síntese e caracterização das espumas puras e compósitos de poliuretano à base de poliol petroquímico e a partir de polióis de óleo de milho.

6.3.1- Síntese das espumas flexíveis padrão de PEG 400

Foram feitas seis composições de espumas flexíveis empregando PEG, com o intuito de escolher as duas melhores composições para que fossem tomadas como modelo (padrão) para as demais espumas (Tabela 18). As espumas flexíveis de poliuretano foram obtidas em uma única etapa e a polimerização ocorreu diretamente em molde apropriado, no qual todos os componentes da formulação foram adicionados, em razão mássica, em relação ao poliol. Os componentes básicos na formulação da espuma consistem em: poliol, extensor de cadeia ou agente de reticulação, catalisador, agente de expansão e tensoativo. Por último foi adicionado o diisocianato.

Tabela 18: Composições das espumas de PEG 400.

REAGENTES	**ESPUMA 1**	**ESPUMA 2**
PEG	20 mL	20 mL
MDI	20 mL	20 mL
H_2O	0,4 mL (2%)	0,4 mL (2%)
Ciclopentano	----	----
DEG (dietilenoglicol)	0,5 mL (3%)	----
GLY(Glicerina)	----	0,6 g = 0,5 mL (3%)
Silicone	0,4 g (3%)	0,4 g (3%)
Octanoato de Sn	0,286g (1,43%)	0,286g (1,43%)
NCO/OH	1:1	1:1

As outras quatro espumas com distribuição irregular ou células fechadas foram descartadas. Na Figura 43 são mostradas as espumas PU 1 e PU 2 que foram consideradas espumas padrão devido ao melhor aspecto morfológico. A espuma PU 1 (Figura 43- a) com extensor de cadeia DEG apresentou uniformidade e boa distribuição das células. A espuma PU2 (Figura 43-b), com agente de reticulação GLY, também apresentou boa distribuição e uniformidade das células, contudo as células são menores que a PU1. Ambas PU 1 e PU 2 apresentaram coloração amarelo claro e células abertas.

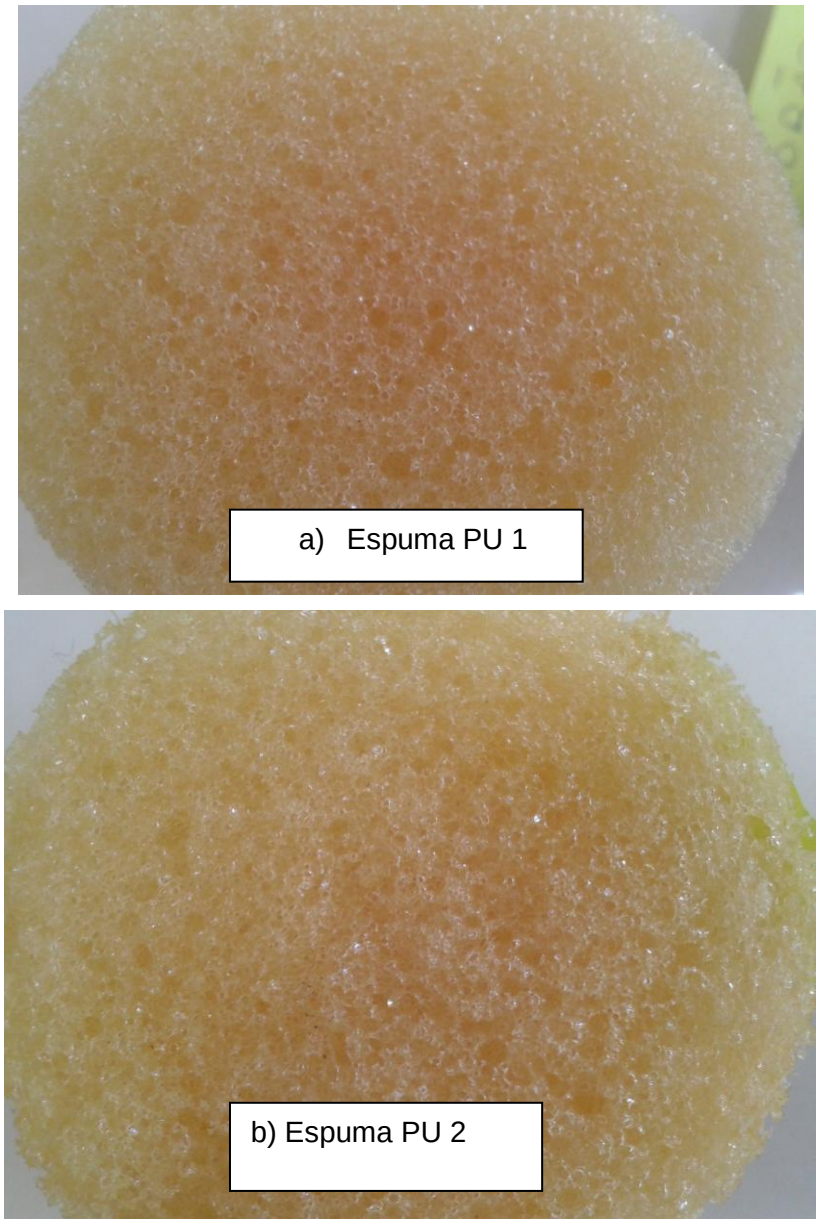


Figura 43: Espumas flexíveis de PEG: a) PU 1, b) PU 2.

6.3.2- Síntese dos compósitos das espumas flexíveis de PEG 400

Para a preparação das espumas com as cargas (sílica, montmorilonita e bauxita), foram utilizadas, como base, as quantidades dos componentes para a obtenção das espumas padrão (Seção 6.3.1). A carga foi adicionada ao poliol e, em seguida, foram adicionados, sequencialmente, os demais componentes da formulação: glicerol ou dietilenoglicol, surfactante, agente de expansão e catalisador. A mistura foi homogeneizada por agitação manual e, então, foi adicionado o diisocianato e a mistura foi novamente agitada manualmente até o início da expansão. Seguindo este procedimento, foram preparadas várias formulações visando uma composição ideal para a incorporação de carga, o que foi determinado visualmente. A quantidade de carga adicionada (m/v) foi determinada considerando o aumento da viscosidade e a consequente dificuldade na homogeneização da mistura, além da exsudação. A Tabela

19 traz as composições para os compósitos de espuma flexível com sílica pirolisada e montmorilonita em 1% (m/v) de poliol.

Tabela 19: Espumas de PEG com sílica pirolisada, montmorilonita e bauxita.

ESPUMA PU*	PEG (mL)	MDI (mL)	Ciclop. (mL)	H_2O (mL)	DEG (mL)	GLY (g)	Cargas 1% (g)
1	20	20	0,4	---	0,5	---	0,2
2	20	15	---	0,4	0,5	---	0,2
3	20	10	0,4	---	0,5	---	0,2
4	20	20	---	0,4	0,5	---	0,2
5	20	15	0,4	---	0,5	---	0,2
6	20	15	---	0,4	---	0,6	0,2
7	20	15	0,4	---	---	0,6	0,2
8	20	15	0,2	0,2	---	0,6	0,2
9	20	15	---	0,4	---	0,6	0,2
10	20	15	0,2	0,2	0,5	---	0,2

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g).

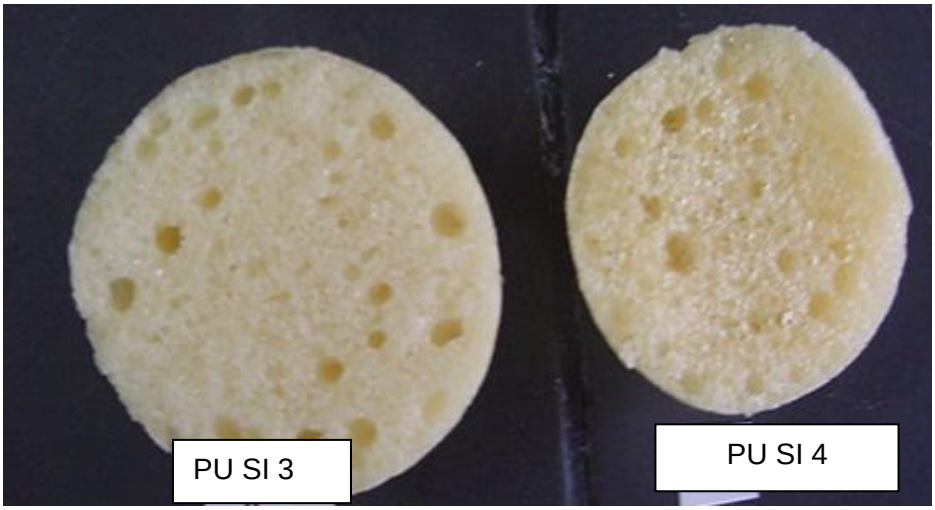
Todas as espumas obtidas apresentaram coloração amarela variando de amarelo claro à marrom claro devido às cargas de bauxita e montmorilonita, as espumas exibiram células abertas e apresentaram-se macias ou flexíveis. Os compósitos das espumas flexíveis **2** e **7** foram classificadas como ideais para as próximas composições com maiores teores de carga. A classificação teve como critério de seleção o tamanho das células (poros), distribuição regular das células na matriz. As novas formulações das espumas estão na Tabela 20, em que estão representadas as variações em percentagem da carga (sílica pirolisada) em relação ao poliol PEG 400.

Estão descritas na Tabela 20 as composições dos compósitos das espumas flexíveis de PU com sílica pirolisada. A Figura 44 traz as imagens dos compósitos das espumas flexíveis com sílica pirolisada. Pode-se observar que as espumas apresentam coloração amarelo claro, células abertas e má distribuição e irregularidade das células nas espumas PU SI 3, 4 e 8 (Figura 44 a e b), a espuma com melhor morfologia foi a PU SI 7 (Figura 44-b) com maior teor de carga de sílica 5% (m/v), contudo com menor expansão que as demais.

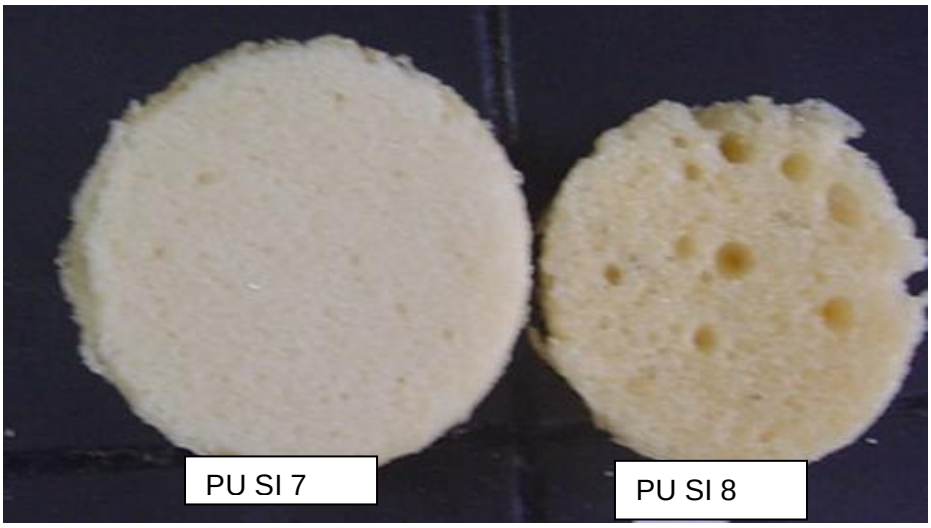
Tabela 20: Espumas PU – PEG 400 com sílica pirolisada (Si) com variação das percentagens de carga.

ESPUMA PU*	PEG (mL)	MDI (mL)	DEG (mL)	GLY (g)	Sílica (Si) (%)
Si1	20	15	0,5	---	2
Si 2	20	15	---	0,6	2
Si 3	20	15	0,5	---	3
Si 4	20	15	---	0,6	3
Si 5	20	15	0,5	---	4
Si 6	20	15	---	0,6	4
Si 7	20	15	0,5	---	5
Si 8	20	15	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL), silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g).



(a)



(b)

Figura 44: Compósitos das espumas flexíveis de PEG e sílica pirolisada: a) PU SI 3 e PU SI4, b) PU SI 7 e PU SI 8.

Para as composições empregando montmorilonita como carga (Tabela 21) e considerando os mesmos critérios empregados para a escolha da espuma com sílica, as espumas **2** (DEG) e **7** (GLY) (Tabela 19) foram classificadas como as mais adequadas para as novas formulações, considerando a morfologia das células abertas. As espumas selecionadas foram usadas como referência para as novas composições em que foi variada a percentagem de carga (m/v) nas matrizes poliméricas. A Figura 45 mostra o corte transversal das espumas obtidas que possuem coloração amarelo claro e uniformidade das células abertas.

Tabela 21: Composição das espumas flexíveis de PEG com teores (%) diferentes de montmorilonita (MMT).

ESPUMA PU	PEG (mL)	MDI (mL)	DEG (mL)	GLY (g)	MMT(%)
M1	20	15	0,5	---	2
M2	20	15	---	0,6	2
M3	20	15	0,5	---	3
M4	20	15	---	0,6	3
M5	20	15	0,5	---	4
M6	20	15	---	0,6	4
M7	20	15	0,5	---	5
M8	20	15	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL), silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g).

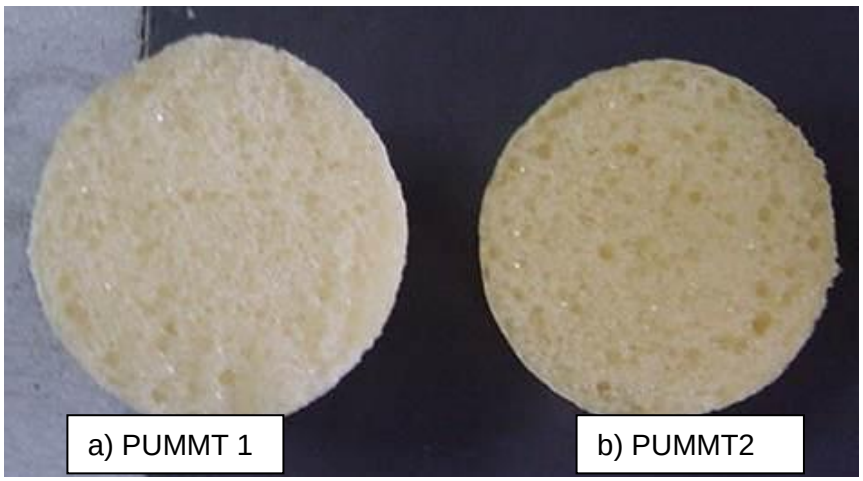


Figura 45: Compósitos das espumas com montmorilonita a) PU MMT 1 e b) PU MMT2.

As duas melhores composições com montmorilonita, em aspecto visual das células, foram as PUMMT 1 e PUMMT 2, ambas com 2% (m/v) de carga e com

dietilenoglicol e glicerina, respectivamente. Com o aumento do teor de carga ocorreu deformação das células como pode ser visualizado na Figura 46, este fenômeno ocorreu principalmente nas composições com teor de carga de 5% (m/v) tanto para a espuma com extensor de cadeia (PUMMT 7) quanto para a espuma com agente de reticulação (PU MMT 8). A deformação das células pode ser atribuída ao tamanho da partícula de montmorilonita.

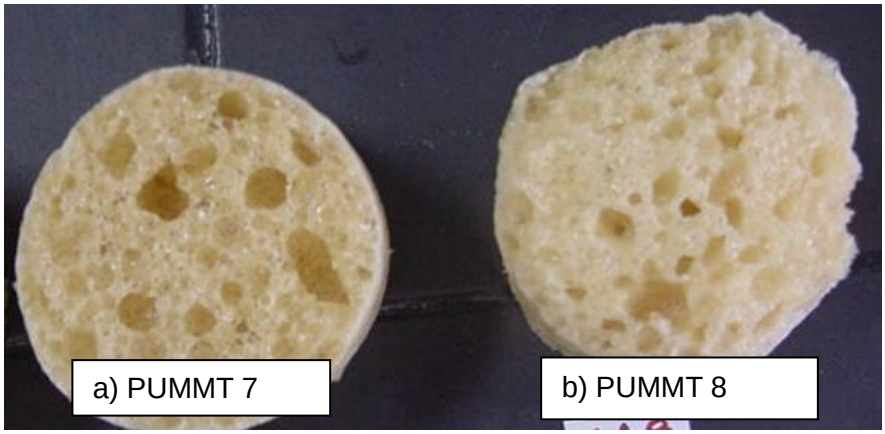


Figura 46: Composições das espumas com 5% de montmorilonita a) PUMMT 7, b) PUMMT 8.

Para as formulações empregando bauxita como carga (Tabela 22) e considerando os mesmos critérios empregados para a escolha da espuma com sílica, as espumas **2** (DEG) e **7** (GLY) (Tabela 19) foram classificadas como adequadas para as novas composições, considerando a morfologia e a regularidade das células abertas. As espumas selecionadas foram usadas como referência para as novas composições em que foi variada a percentagem de carga (m/v) nas matrizes poliméricas.

Tabela 22: Composição das espumas flexíveis de PEG com teores (%) diferentes de bauxita (BAUX).

ESPUMA PU	PEG (mL)	MDI (mL)	DEG (mL)	GLY (g)	BAUX (%)
BAUX 1	20	15	0,5	---	2
BAUX 2	20	15	---	0,6	2
BAUX 3	20	15	0,5	---	3
BAUX 4	20	15	---	0,6	3
BAUX 5	20	15	0,5	---	4
BAUX 6	20	15	---	0,6	4
BAUX 7	20	15	0,5	---	5
BAUX 8	20	15	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL), silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g).

A Figura 47 mostra o corte transversal das espumas, que apresentam uma coloração amarelo acastanhado. De modo geral os compósitos das espumas empregando bauxita apresentaram irregularidade nas células, com algumas deformações, este efeito pode ser atribuído ao tamanho da partícula de bauxita.

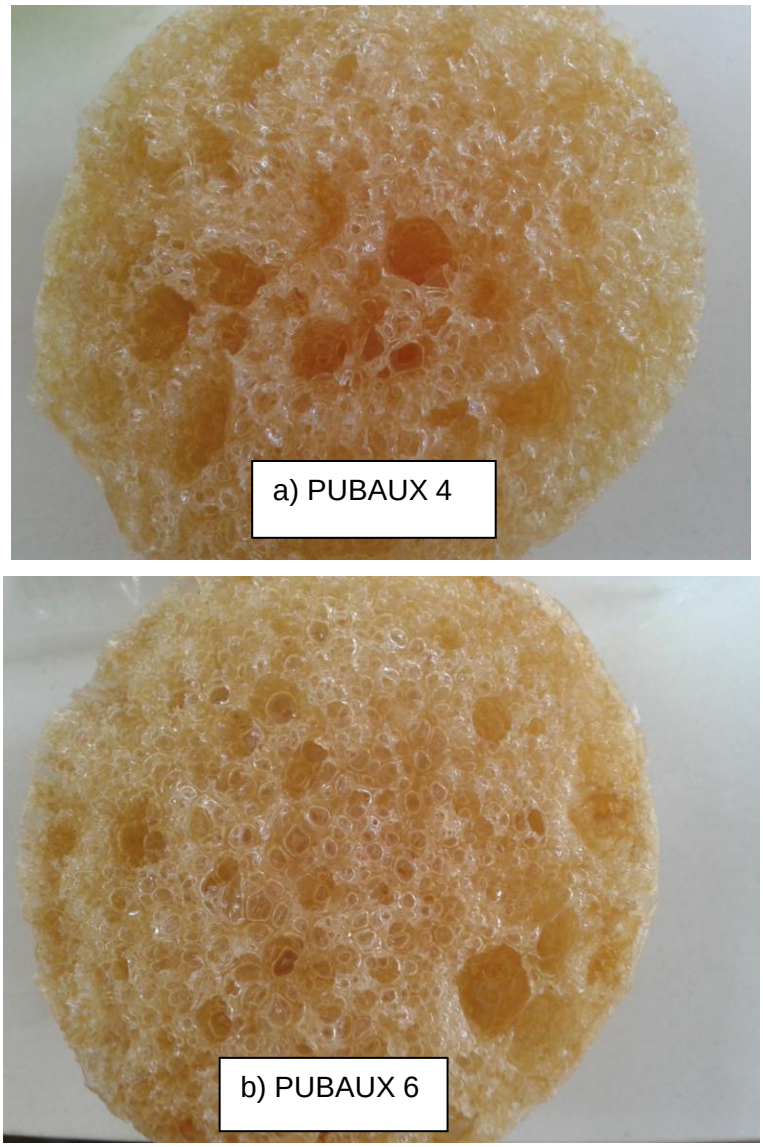


Figura 47: Compósitos das espumas flexíveis com bauxita a) PUBAUX GLY 3%, b) PUBAUX GLY 5%.

6.3.3- Obtenção das espumas puras à base de poliol epóxi-hidroxilado de óleo de milho

As espumas preparadas com poliol à base de óleo de milho epóxi – hidroxilado que é uma mistura de triacilgliceróis saturados, insaturados e triacilgliceróis epóxi-hidroxilado se mostraram rígidas, como descrito na literatura [7,29]. As espumas polimerizaram rapidamente o que promoveu o surgimento de rachaduras, além de não terem apresentado quase nenhuma expansão (Figura 48). Para a formulação destas espumas foi usado, como catalisador, somente o octanoato de estanho, que favorece a

geleificação. Para contornar este problema, usou-se, somado ao octanoato de estanho o catalisador de amina terciária a PMDETA, que favorece a expansão e a geleificação simultaneamente. As espumas melhoraram o aspecto, porém continuaram rígidas devido ao alto grau de reticulação que é consequência do elevado índice de hidroxila e da estrutura do poliol. Portanto, as espumas contendo somente o poliol à base de óleo de milho epóxi-hidroxilado não foram adequadas ao propósito do projeto que é a obtenção de espumas flexíveis, sendo necessário o uso conjunto de polióis: petroquímico e os de base vegetal (Tabela 23).

Figura 48: Espuma rígida do poliol OME-DEG.

Tabela 23: Espumas teste com os OME/PEG.

ESPUMA	**POLIOL**		**MDI**	**DEG**	**GLY**
Teste[*a]	**PEG 400**	**OME**			
	(mL)	**(mL)**	**(mL)**	**(mL)**	**(g)**
PU A	0	20	10	0,5	0,6
PU B	15	5	10	0,5	0,6
PU C	17	3	10	0,5	0,6
PU D	12	8	10	0,5	0,6
PU E	13	7	10	0,5	0,6
PU F	11	9	10	0,5	0,6

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g) e PMDETA (0,256 g).

a Foram feitas duas séries separadamente, uma com DEG (extensor de cadeia) e a outra com GLY (agente de ligação cruzada).

As espumas teste PUB, PUE e PUF foram as formulações nos aspectos de boa expansão, uniformidade das células e não apresentaram retração e nem separação de

fase. A partir delas, foram confeccionados os compósitos com as cargas sílica pirolisada, bauxita e montmorilonita.

6.3.4- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho

6.3.4.1- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol epóxi-hidroxilado de milho (OME) com sílica pirolisada

Os compósitos foram feitos variando a relação entre os polióis e teor de carga de 1 a 5% (m/v) em relação ao volume total de poliol são dadas na Tabela 24. Considerando estas variações, foram preparados 15 compósitos sendo que as espumas apresentaram cor amarela clara e células abertas.

Tabela 24: Composições das espumas de OME/ PEG a partir das espumas teste (PUB, PUE e PUF) com sílica pirolisada.

ESPUMA*	POLIOL		MDI	DEG	GLY	SI
	PEG 400 (mL)	OME (mL)	(mL)	(mL)	(g)	(%)
PUSI 1	15	5	10	0,5	---	1
PUSI 2	15	5	10	0,5	---	2
PUSI 3	15	5	10	0,5	---	3
PUSI 4	15	5	10	0,5	---	4
PUSI 5	15	5	10	0,5	---	5
PUSI 6	13	7	10	0,5	---	1
PUSI 7	13	7	10	0,5	---	2
PUSI 8	13	7	10	0,5	---	3
PUSI 9	13	7	10	0,5	---	4
PUSI 10	13	7	10	0,5	---	5
PUSI 11	11	9	10	---	0,6	1
PUSI 12	11	9	10	---	0,6	2
PUSI 13	11	9	10	---	0,6	3
PUSI 14	11	9	10	---	0,6	4
PUSI 15	11	9	10	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g) e PMDETA (0,256 g).

Vale ressaltar que a expansão tornou-se comprometida com maiores teores de sílica devido à baixa densidade da carga, proporcionalmente às outras. O volume adicionado de sílica foi muito maior e a homogeneização da massa polimérica foi dificultada. A Figura 49 traz algumas imagens dos compósitos das espumas flexíveis com sílica pirolisada.

Figura 49: Compósitos de espumas flexíveis com sílica pirolisada de OME.

Quanto maior a proporção de poliol do óleo de milho mais rígidas se apresentaram as espumas e com aspecto borrachoso. As composições a partir da PU 07 apresentaram células de tamanho menor e uniforme. A PUSI 11 apresentou células abertas e irregulares. A composição PUSI 15 com 5% (m/v) de carga apresentou aspecto

deformado das células. A Espuma PUSI 07 com 2% (m/v) de sílica que apresentou melhor distribuição e uniformidade das células.

6.3.4.2- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol epóxi-hidroxilado de milho (OME) com bauxita

Para as composições empregando bauxita como carga, as espumas foram obtidas a partir das espumas teste (PUB, PUE e PUB) como descrito na Tabela 25. De modo similar ao empregado para os compósitos contendo sílica pirolisada, foram preparados os compósitos com bauxita, considerando as mesmas variáveis: teor de poliol petroquímico/ poliol vegetal OME, e teor de carga.

Tabela 25: Composições das espumas de OME/ PEG a partir das espumas Teste PUB, PUE e PUB com bauxita.

ESPUMA*	**POLIOL**		**MDI**	**DEG**	**GLY**	**BAUX**
	PEG 400 (mL)	**OME (mL)**	**(mL)**	**(mL)**	**(g)**	**(%)**
PUBAUX 16	15	5	10	0,5	---	1
PUBAUX 17	15	5	10	0,5	---	2
PUBAUX 18	15	5	10	0,5	---	3
PUBAUX 19	15	5	10	0,5	---	4
PUBAUX 20	15	5	10	0,5	---	5
PUBAUX 21	13	7	10	0,5	---	1
PUBAUX 22	13	7	10	0,5	---	2
PUBAUX 23	13	7	10	0,5	---	3
PUBAUX 24	13	7	10	0,5	---	4
PUBAUX 25	13	7	10	0,5	---	5
PUBAUX 26	11	9	10	---	0,6	1
PUBAUX 27	11	9	10	---	0,6	2
PUBAUX 28	11	9	10	---	0,6	3
PUBAUX 29	11	9	10	---	0,6	4
PUBAUX 30	11	9	10	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g) e PMDETA (0,256 g).

Na Figura 50 são mostradas fotos das composições das espumas com bauxita e pode-se notar que as células apresentaram tamanho e forma irregular. Segundo critérios visuais, a composição da PUBAUX 21 (Figura 50-a), com 1% (m/v) de carga incorporada apresentou células abertas e distribuição irregular e ela foi considerada muito macia, pois possui maior teor de poliol petroquímico. E a espuma PUBAUX 27 (Figura 50-b)

apresentou melhor distribuição das células apesar de algumas terem maior dimensão, exibiu separação de fase como pode ser visualizado a olho nu, possui maior teor de poliol de óleo de milho é um pouco mais rígida.

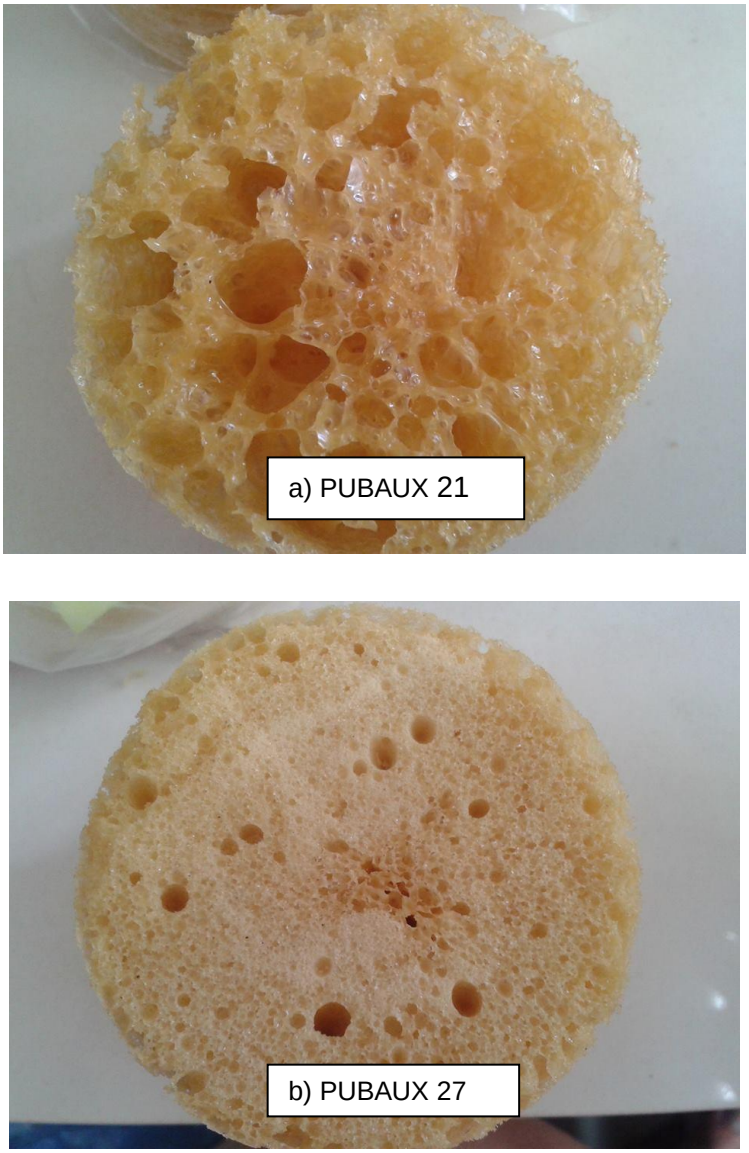


Figura 50: Compósitos das espumas OME/PEG com bauxita a0 PUBAUX 21, b) PUBAUX 27.

As espumas, de modo geral, apresentaram deformação das células este efeito foi mais acentuado com maiores teores de bauxita. A melhor composição obtida foi a espuma PUBAUX 27 que apresentou melhor distribuição e uniformidade das células.

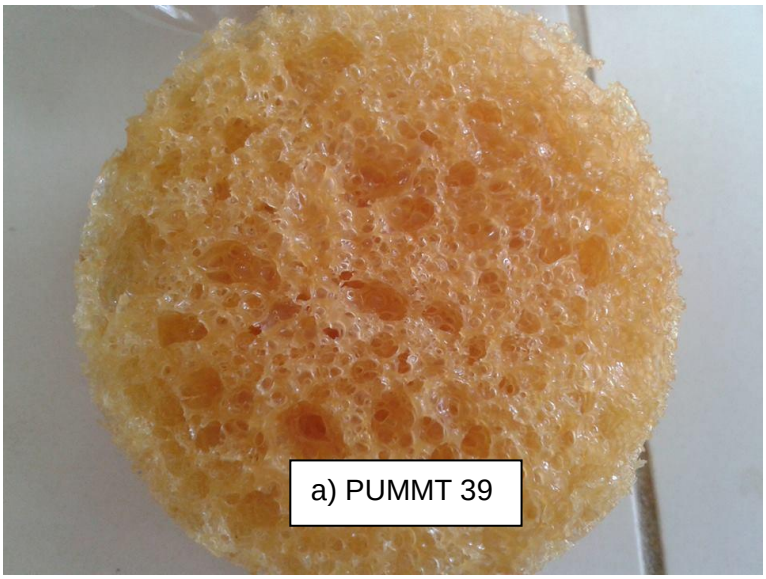
6.3.4.3- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol epóxi-hidroxilado de milho (OME) com montmorilonita

Para as composições utilizando montmorilonita como carga (Tabela 26), as espumas foram obtidas a partir das espumas teste (PUB, PUE e PUB) como já mencionado (Figura 51).

Tabela 26: Composições das espumas de OME/ PEG a partir da espuma Teste PUB, PUE e PUF com montmorilonita (MMT).

ESPUMA	POLIOL		MDI	DEG	GLY	MMT
	PEG 400 (mL)	OME (mL)	(mL)	(mL)	(g)	(%)
PUMMT 31	15	5	10	0,5	---	1
PUMMT 32	15	5	10	0,5	---	2
PUMMT 33	15	5	10	0,5	---	3
PUMMT 34	15	5	10	0,5	---	4
PUMMT 35	15	5	10	0,5	---	5
PUMMT 36	13	7	10	0,5	---	1
PUMMT 37	13	7	10	0,5	---	2
PUMMT 38	13	7	10	0,5	---	3
PUMMT 39	13	7	10	0,5	---	4
PUMMT 40	13	7	10	0,5	---	5
PUMMT 41	13	7	10	---	0,6	1
PUMMT 42	13	7	10	---	0,6	2
PUMMT 43	13	7	10	---	0,6	3
PUMMT 44	13	7	10	---	0,6	4
PUMMT 45	13	7	10	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286g) e PMDETA (0,256 g).



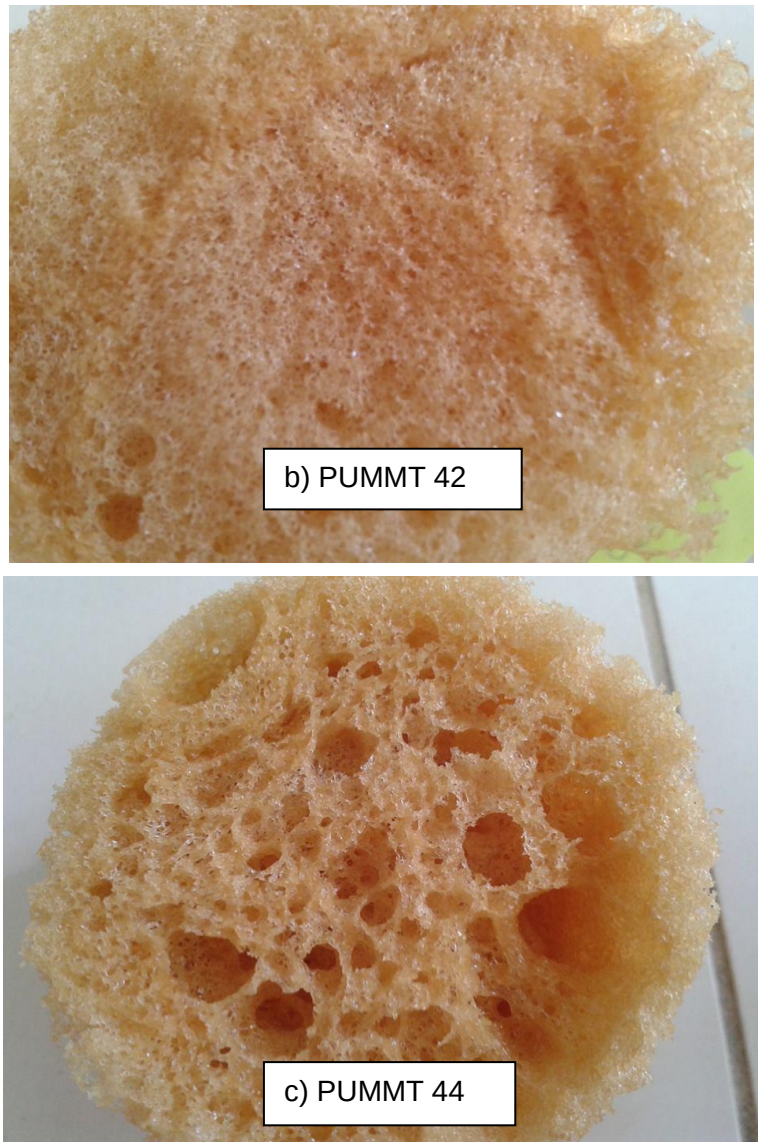


Figura 51: Compósitos das espumas flexíveis de OME/PEG com montmorilonita a) PUMMT 39, b) PUMMT 42, c) PUMMT 44.

As espumas contendo PUMMT 39 (Figura 51-a) e PUMMT 42 (Figura 51-b) foram consideradas as melhores composições desta série: não apresentaram aspecto borrachoso, apresentam boa distribuição e uniformidade dos poros, contendo menor teor de poliol OME. As espumas com maior teor de carga exibiram células grandes, abertas e deformadas como foi verificado nas demais composições.

6.3.5- Obtenção das espumas puras à base de poliol de óleo de milho transestetificado-epoxidado

Procedimento similar ao empregado para a preparação das espumas. Para as composições com PEG/OMTE testes foram utilizados dois catalisadores de amina terciária PMDETA e octanoato de estanho. As espumas com apenas o poliol vegetal OMTE apresentaram-se rígidas como as do poliol OME (Figura 52), para melhorar a expansão e obtenção de uma espuma flexível com células abertas foi adicionado ao

poliol OMTE, PEG 400 às formulações teste. A Tabela 27 descreve as proporções utilizadas.

Figura 52: Espuma rígida obtida a partir do poliol OMTE.

Tabela 27: Espumas teste com os OME/PEG.

ESPUMA	POLIOL		MDI	DEG	GLY
Teste[*a] PU	PEG 400 (mL)	OMTE (mL)	(mL)	(mL)	(g)
PU Aa	0	20	10	0,5	0,6
PU Bb	15	5	10	0,5	0,6
PU Cc	17	3	10	0,5	0,6
PU Dd	12	8	10	0,5	0,6
PU Ee	13	7	10	0,5	0,6
PU Ff	11	9	10	0,5	0,6

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g) e PMDETA (0,256 g).

a Foram feitas duas séries separadamente, uma com DEG (extensor de cadeia) e a outra com GLY (agente de ligação cruzada).

As formulações com maior teor de poliol OMTE exibiram um aspecto borrachoso, que pode ser atribuído à composição do poliol formada de ésteres saturados e às cadeias laterais do poliol, que funcionam como plastificantes. Todas as espumas apresentaram melhor expansão que as espumas obtidas apenas com poliol OMTE e revelaram células abertas. As melhores formulações foram a Cc com DEG e Dd com GLY, a Figura 53 traz a imagem da espuma PUDd com glicerol. As espumas também apresentaram um aspecto borrachoso, células abertas e coloração amarela.

Figura 53: Espuma teste PUDd obtida a partir da mistura de polióis OMTE/PEG.

6.3.6- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado-epoxihidroxilado

6.3.6.1- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado- epoxihidroxilado com sílica pirolisada

As composições foram feitas com base nas espumas teste PUCc e PUDd com extensor de cadeia (DEG) com agente de reticulação (glicerol) PUCc e Ee. A Tabela 28 mostra às composições com sílica pirolisada. Foram preparadas vinte composições variando a relação poliol petroquímico/ poliol vegetal, extensor de cadeia ou agente de reticulação e teor de carga.

Tabela 28: Composições das espumas de OMTE/ PEG a partir das espumas PUCc, PUDd, PUCc e Ee com sílica pirolisada (SI).

ESPUMA*	POLIOL		MDI	DEG	GLY	SI
PU	PEG 400 (mL)	OMTE (mL)	(mL)	(mL)	(g)	(%)
PUSIP 1	11	9	10	0,5	---	1
PUSIP 2	11	9	10	0,5	---	2
PUSIP 3	11	9	10	0,5	---	3
PUSIP 4	11	9	10	0,5	---	4
PUSIP 5	11	9	10	0,5	---	5
PUSIP 6	13	7	10	0,5	---	1
PUSIP 7	13	7	10	0,5	---	2
PUSIP 8	13	7	10	0,5	---	3
PUSIP 9	13	7	10	0,5	---	4
PUSIP 10	13	7	10	0,5	---	5
PUSIP 11	12	8	10	---	0,6	1
PUSIP 12	12	8	10	---	0,6	2
PUSIP 13	12	8	10	---	0,6	3
PUSIP 14	12	8	10	---	0,6	4
PUSIP 15	12	8	10	---	0,6	5
PUSIP 16	13	7	10	---	0,6	1
PUSIP 17	13	7	10	---	0,6	2
PUSIP 18	13	7	10	---	0,6	3
PUSIP 19	13	7	10	---	0,6	4
PUSIP 20	13	7	10	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g) e PMDETA (0,256 g).

As espumas apresentaram cor amarelo claro como as espumas puras, boa expansão boa uniformidade no tamanho e distribuição das células, de modo geral, as espumas exibiram aspecto borrachoso como as espumas teste, que pode ser visualizado na Figura 54.

Figura 54: Espuma de PUSIP 2.

As espumas com maior teor de poliol OMTE apresentaram um efeito borrachoso (Figura 54) este fato pode ser atribuído à estrutura do poliol com uma composição variada e componentes saturados e cadeias pendentes que podem funcionar como agentes plastificantes [100]. A espuma PUSIP 16 (1% de sílica m/v) foi considerada a melhor em termos de maciez e não apresentou o aspecto borrachoso.

6.3.6.2- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado- epoxihidroxilado com bauxita

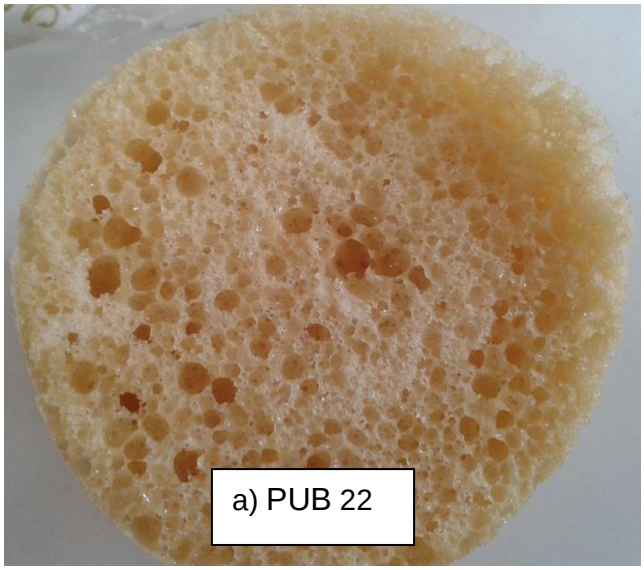
As espumas foram feitas com base nas espumas teste PUCc, com dietilenoglicol e PUEe, com glicerina (Tabela 29).

Tabela 29: Composições das espumas de OMTE/ PEG 400 a partir das espumas Teste PUCc e PUEe com bauxita (BAUX).

ESPUMA	POLIOL		MDI	DEG	GLY	BAUX
PU	PEG 400	OMTE				
	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(%)
PUB 21	11	9	10	0,5	---	1
PUB 22	11	9	10	0,5	---	2
PUB 23	11	9	10	0,5	---	3
PUB 24	11	9	10	0,5	---	4
PUB 25	11	9	10	0,5	---	5
PUB 26	13	7	10	---	0,6	1
PUB 27	13	7	10	---	0,6	2
PUB 28	13	7	10	---	0,6	3
PUB 29	13	7	10	---	0,6	4
PUB 30	13	7	10	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g) e PMDETA (0,256 g).

As espumas apresentaram boa distribuição das células e uniformidade de tamanho, cor amarela e células abertas. Espumas como PUB 22 (Figura 55-a), PUB 23 (Figura 55-b), PUB 24 e PUB 25 apresentaram separação de fases, como pode ser observado. Algumas espumas, como a PUB 28 (Figura 55-c), apresentaram células com distribuição variada de tamanho. E a espuma PUB 29 exibiu um efeito borrachoso (Figura 55-d).



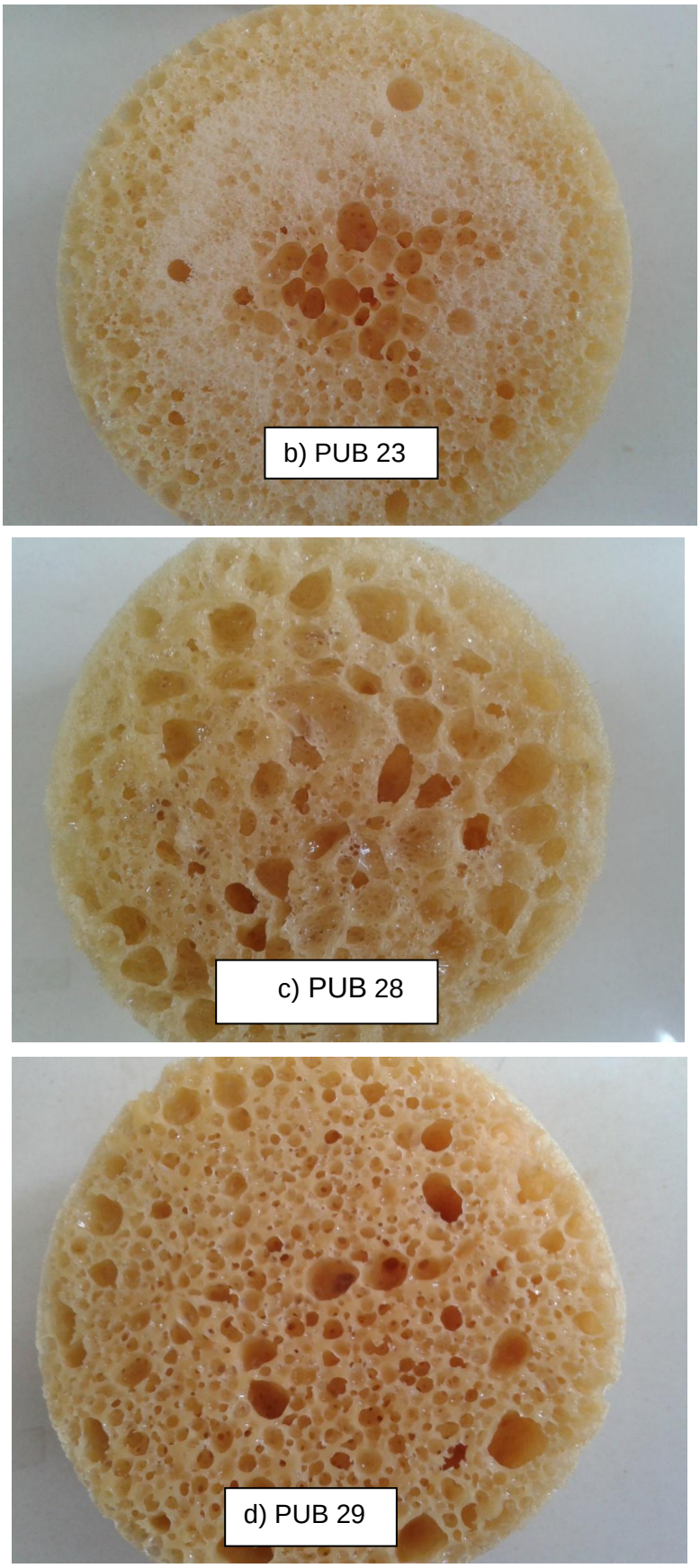


Figura 55: Compósitos das espumas de OMTE/PEG com carga de bauxita, a) PUB 22, b) PUB 23, c) PUB 28, d) PUB 29.

6.3.6.3- Obtenção dos compósitos das espumas flexíveis à base de poliol de óleo de milho transesterificado- epoxihidroxilado com montmorilonita

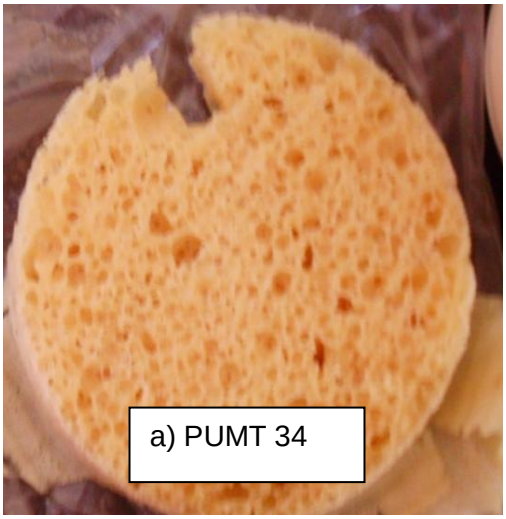
As espumas foram feitas com base nas espumas teste PUCc, com dietilenoglicol e PUE e, com glicerina (Tabela 30).

Tabela 30: Composições das espumas de OMTE / PEG 400 a partir das espumas Teste PUCc e PUEe com montmorilonita (MMT).

ESPUMA*	POLIOL		MDI	DEG	GLY	MMT
PU	PEG 400	OMTE				
	(mL)	(mL)	(mL)	(mL)	(g)	(%)
PUMT 31	11	9	10	0,5	---	1
PUMT 32	11	9	10	0,5	---	2
PUMT 33	11	9	10	0,5	---	3
PUMT 34	11	9	10	0,5	---	4
PUMT 35	11	9	10	0,5	---	5
PUMT 36	13	7	10	---	0,6	1
PUMT 37	13	7	10	---	0,6	2
PUMT 38	13	7	10	---	0,6	3
PUMT 39	13	7	10	---	0,6	4
PUMT 40	13	7	10	---	0,6	5

*Para as composições das espumas foram usados reagentes secundários em quantidades constantes: H_2O (0,4mL); silicone (0,4g), catalisador: octanoato de estanho (0,286 g) e PMDETA (0,256 g).

As espumas PUMT 34 (Figura 56-a), PUMT 35 e 36 (Figura 56-b), 39 e 40 (Figura 56-d) apresentaram boa distribuição das células (Figura 56). Para algumas espumas de OMTE/PEG- bauxita, foi observada separação de fases PUMT 35, 39, 37 e 38 (Figura 56-c).



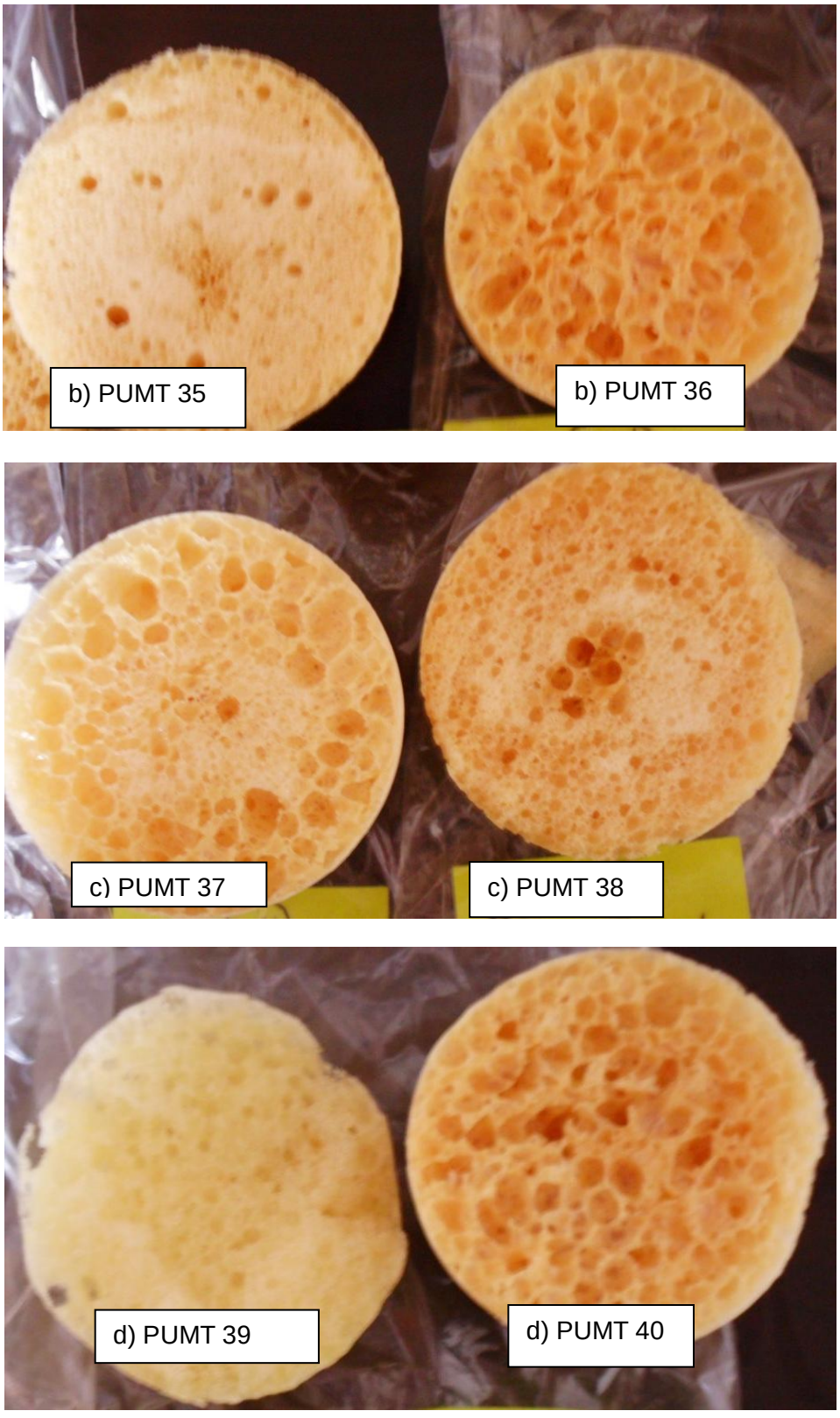


Figura 56: Espumas OMTE/PEG com montmorilonita a) PUMT 34, b) PUMT 35 e 36, c) PUMT 37 e 38, d) PUMT 39 e 40.

Aparentemente as duas melhores formulações foram as PUMT 34 (dietilenoglicol) com 4%(m/v) de carga e PUMT 36 (glicerina) com 1%(m/v) de carga.

6.4- Caracterização das espumas flexíveis puras e compósitos de espumas de poliuretano

6.4.1- Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial tem por objetivo determinar a temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura de fusão (Tm) de um polímero. A temperatura de transição vítrea é uma transição de 2ª ordem, isto é, não há mudança de estado físico. As cadeias das regiões amorfas adquirem progressivamente mobilidade com o aquecimento. A temperatura de fusão (Tm) é uma transição de 1ª ordem em que há mudança de estado físico e corresponde a fusão da parte cristalina de um polímero [19].

6.4.1.1- Calorimetria exploratória diferencial das espumas de polietilenoglicol

Primeiramente, foi realizado o ensaio por calorimetria exploratória diferencial do poliol petroquímico puro PEG 400 que forneceu a temperatura de transição vítrea Tg = -32,1ºC e temperatura de fusão Tm = 4,9ºC. A seguir, foram determinadas as transições térmicas das espumas obtidas a partir dele, (Tabela 31).

Tabela 31: Resultados da calorimetria exploratória diferencial: PEG e espumas PEG.

AMOSTRA	Tg (ºC)	Tm (ºC)
PEG 400	-32,1	4,9
PU 1	7, 2	---
PU 2	14,3	---
PUSI 5 (PEGDEG SI 4%)	6,9	---
PUBAUX 5(PEGDEGBAUX 4%)	16,7	---
PU MMT 1 (PEGDEGMMT 2%)	14,0	---

Os ensaios para as espumas do poliol petroquímico padrão PU 1 (PEG- DEG) e PU 2 (PEG- GLY) e para as espumas de PEG com as cargas, são descritos na Tabela 31. Foi possível visualizar apenas a temperatura de transição vítrea (Tg) do segmento flexível, já que não foi observado o pico relativo à temperatura de fusão do poliol puro nos termogramas das espumas. PU 1 e PU 2 revelaram temperaturas de transição vítrea do segmento flexível em torno de 7,2ºC e 14,3ºC respectivamente. A espuma com sílica pirolisada mostrou uma diminuição na Tg do segmento flexível para 6,9ºC, enquanto que as espumas com bauxita (d) e montmorilonita (e) revelaram um aumento do valor da Tg do segmento flexível de 16,7ºC e 14ºC, respectivamente, das espumas de PUBUAX 5 e PUMMT 1. Estes dados sugerem as cargas estão afetando o comportamento térmico, enquanto a sílica promove um afastamento das cadeias a bauxita e a montmorilonita proporcionam um efeito de reforço provavelmente devido à boa interação carga-matriz.

6.4.1.2- Calorimetria exploratória diferencial das espumas flexíveis obtidas a partir do poliol epóxi-hidroxilado de óleo de milho

O poliol de óleo de milho epoxidado (OME) apresentou duas temperaturas de fusão, que podem ser atribuídas à complexidade e diversidade na composição química do óleo de milho [162]. Na Figura 57 é possível visualizar que as espumas com agente de reticulação (glicerina) e as espumas com carga apresentaram temperaturas de transição vítrea superiores às espumas com agente extensor de cadeia (DEG) e espumas sem carga, o que pode ser justificado pelo maior grau de reticulação para estas espumas, além de uma boa interação entre as cargas e a matriz polimérica (Tabela 32) [163].

Tabela 32: Valores de Tg para os polióis e espumas de OME, determinados por DSC.

AMOSTRA	Tg (°C)	Tm (ºC)
OME	---	-6,6 e 7,3
PUE (OME/PEG/DEG)	-18,5	---
PUF (OME/PEG/GLY)	-15,3	---
PUSI 7 (OME/PEG/ DEG/ SI 2%)	-7,9	---
PUSI 12 (OME/PEG/GLY/ SI 2%)	-5,8	---
PUBAUX 25 (OME/PEG/DEG/ BAUX 5%)	-6,9	---
PUBAUX 29 (OME/ PEG/GLY/ BAUX 5%)	-3,0	---
PUMMT 40 (OME/PEG/DEG/ MMT 5%)	-10,2	---
PUMMT 45 (OME/ PEG/GLY/ MMT 5%)	-8,1	---

Foi observado que as temperaturas de transição vítrea das espumas do poliol OME são negativas, e estão abaixo das temperaturas de transição vítrea das espumas apenas com o poliol petroquímico. Este fato pode ser atribuído à composição do poliol já que não foram separados os triacilgliceróis saturados e eles estão funcionando como plastificantes, além das cadeias pendentes do triacilglicerol epóxi-hidroxilado já que as hidroxilas são secundárias, também podem funcionar como plastificantes [100].

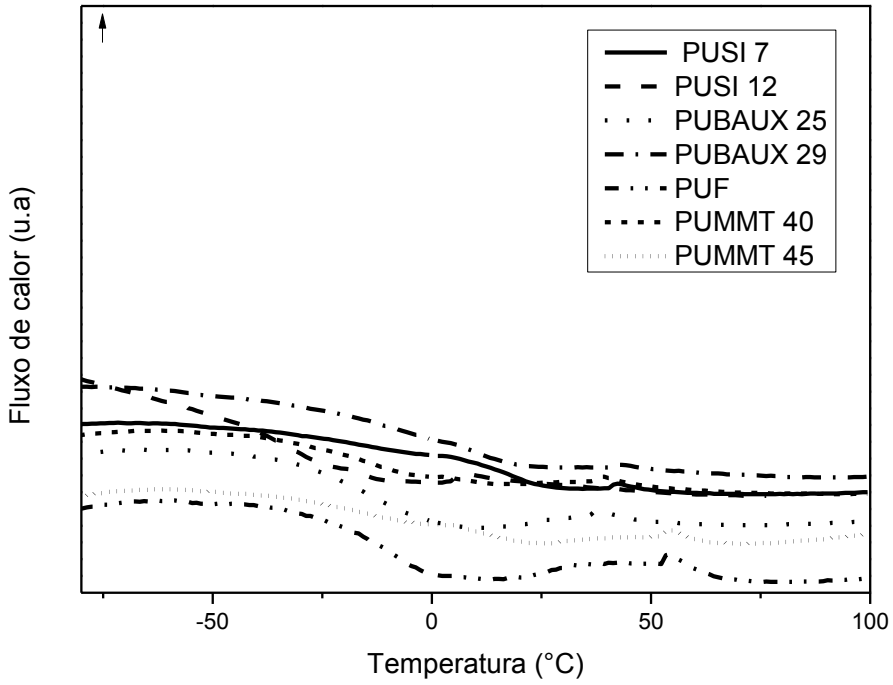


Figura 57: Termogramas das espumas OME/PEG, segundo aquecimento.

6.4.1.3- Calorimetria exploratória diferencial das espumas flexíveis obtidas a partir do poliol transesterificado-epoxidado de óleo de milho

As curvas obtidas nos termogramas correspondem ao segundo aquecimento. O poliol de óleo de milho transesterificado- epoxihidroxilado (OMTE) apresentou um comportamento térmico semelhante ao poliol apenas epoxihidroxilado exibindo duas temperaturas de fusão. Assim como o poliol OME não foram separados os ésteres saturados e eles fazem parte da composição do poliol OMTE [162]. Todas as espumas apresentaram perfis semelhantes aos das espumas com o poliol epoxihidroxilado (Figura 58), todavia, as espumas exibiram temperatura de transição vítrea superior às espumas de OME. Pode-se sugerir que o efeito plastificante dos ésteres saturados é menor que o efeito plastificante dos triacilgliceróis saturados. Espumas com agente de reticulação (glicerina) e com carga também apresentaram temperaturas de transição vítrea superiores às espumas com agente extensor de cadeia (dietilenoglicol), (Tabela 33) [163].

Tabela 33: Valores de Tg para poliol e espumas de OMTE, determinados por DSC.

AMOSTRA	Tg (°C)	Tm (ºC)
OMTE	---	-8,0 e 3,2
PUEe (OMTE/PEG/DEG)	-17.7	---
PUFf (OMTE/PEG/GLY)	-14,8	---
PUSIP 2 (OMTE/PEG/ DEG/ SI 2%)	-7,3	---
PUSIP 12 (OMTE/PEG/GLY/ SI 2%)	-4,7	---
PUB 25 (OMTE/PEG/DEG/ BAUX 5%)	-7,6	---
PUB 30 (OMTE/ PEG/GLY/ BAUX 5%)	-2,8	---
PUMT 35 (OMTE/PEG/DEG/ MMT 5%)	-11,7	---

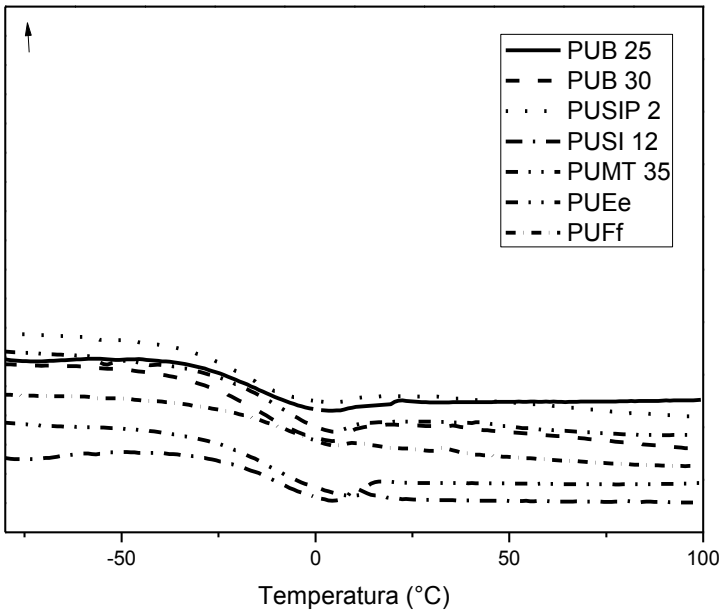


Figura 58: Termogramas das espumas OMTE/PEG.

As espumas provenientes do poliol petroquímico apresentaram temperaturas de transição vítrea superiores às espumas oriundas da mistura entre os polióis. Este comportamento deve-se ao efeito plastificante das cadeias saturadas presentes no óleo de milho, conforme já foi mencionado.

6.4.2- Análise termogravimétrica (TGA) das espumas à base de poliol petroquímico e polióis de óleo de milho

A termogravimetria é uma técnica que avalia a variação de massa em função da temperatura e/ou do tempo fornecendo informações relacionadas à estabilidade térmica de um material [164].

6.4.2.1- Análise termogravimétrica das espumas de PEG

Os resultados obtidos para a degradação térmica das espumas de PEG são dados na Tabela 34, e os gráficos são dados na Figura 59. Pode-se observar que as espumas exibiram dois estágios de degradação, o primeiro relacionado às quebras das ligações uretânicas e o segundo estágio está relacionado à quebra da cadeia do poliol poliéter [165]. As temperaturas iniciais de degradação começaram aproximadamente em 240°C sendo que os compósitos apresentaram temperaturas iniciais de degradação ligeiramente superiores às espumas puras, este comportamento sugere que as cargas promoveram aumento na estabilidade térmica das espumas.

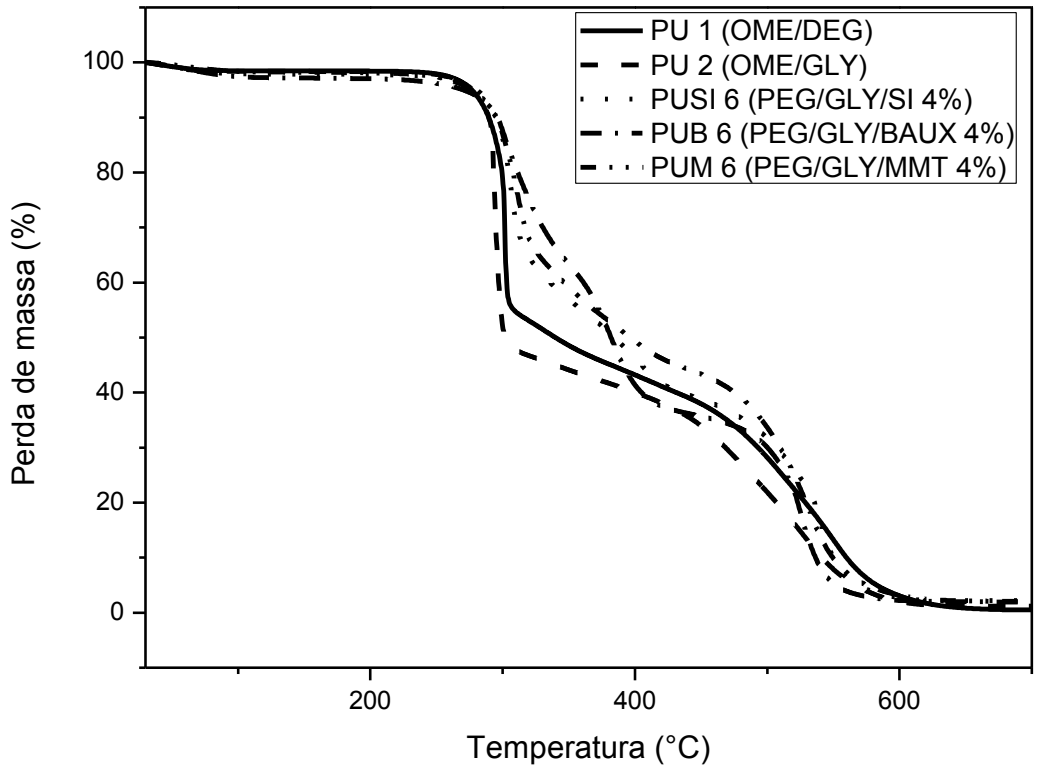


Figura 59: Análise termogravimétrica das espumas de PEG.

A carga que promoveu melhor estabilidade foi a montmorilonita que possui maior diâmetro de partícula. Apesar da sílica pirolisada ter maior área superficial ela não

mostrou tão eficiente quanto a bauxita e a montmorilonita em termos de promoção de estabilidade térmica. Este comportamento provavelmente se deve a sua composição não ter boa interação com a matriz poliuretânica.

Tabela 34: Dados de análise termogravimétrica para as espumas do poliol petroquímico.

AMOSTRA	T1*	T2*
PU 1	242	425
PU 2	244	416
PUSI 6 (PEG/GLY SI 4%)	244	453
PUB 6 (PEG/GLY BAUX 4%)	247	469
PUM 6 (PEG/GLY MMT 4%)	254	463

6.4.2.2- Análise termogravimétrica das espumas de OME e OMTE

As espumas à base de poliol de óleo vegetal (OME e OMTE) que possuem hidroxilas secundárias exibem três estágios de degradação (Tabelas 35 e 36). O primeiro estágio refere-se à quebra das ligações uretânicas e o segundo e terceiro estágios estão relacionados ao processo de decomposição do esqueleto carbônico dos polióis [139,163] As amostras com glicerol (GLY) como agente de reticulação apresentaram temperaturas iniciais de degradação superiores comparadas às com dietilenoglicol (DEG) como extensor de cadeia (Figura 60 e 61), o que indica maior estabilidade térmica como consequência da maior concentração de ligações cruzadas. O aumento do teor de carga nas espumas aumentou a estabilidade térmica sugerindo uma boa interação carga-matriz, fato este também observado nos ensaios de DSC. As cargas BAUX e MMT promoveram maior estabilidade térmica às espumas, e isto pode ser devido à melhor distribuição das cargas na massa polimérica e maior teor delas em relação à sílica pirolisada para as amostras analisadas.

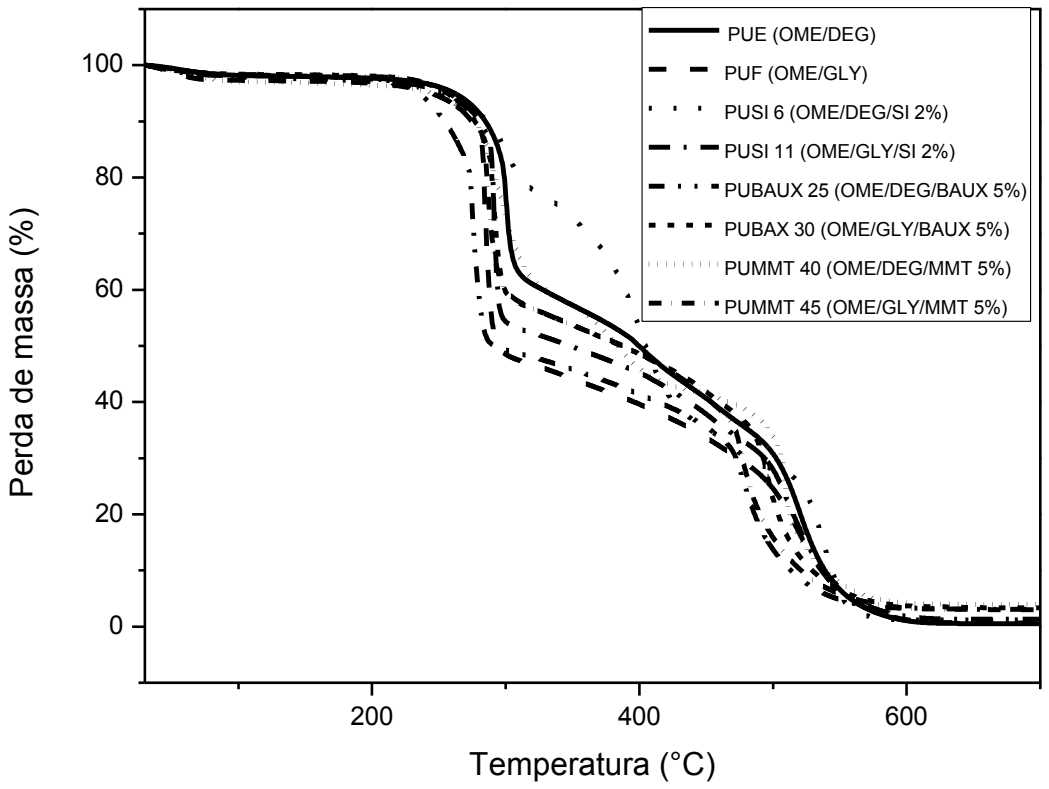


Figura 60: Análise termogravimétrica das espumas do poliol de óleo de milho epoxidado (OME).

Tabela 35: Dados de análise termogravimétrica para as espumas do poliol de óleo de milho epoxidado (OME).

AMOSTRA	T1*	T2*	T3*
PUE (OME/DEG)	292	---	522
PUF (OME/GLY)	305	406	523
PUSI 6 (OME/DEG/SI 2%)	297	---	516
PUSI 11 (OME/GLY/SI 2%)	302	403	543
PUBAUX 25 (OME/DEG/ BAUX 5%)	283	---	484
PUBAUX 30 (OME/GLY/BAUX 5%)	295	---	502
PUMMT 40 (OME/DEG/MMT 5%)	292	---	482
PUMMT (OME/GLY/MMT 5%)	308	387	510

As espumas obtidas a partir do poliol transesterificado-epoxidado (OMTE) apresentaram temperaturas mais altas de degradação (Figura 58) do que as espumas com poliol epoxidado (OME). Este comportamento deve-se provavelmente ao menor

impedimento estéreo que o poliol epoxidado em que a cadeia do triacilglicerídeo permaneceu intacta. Os dados das curvas de TGA estão dados na Tabela 36.

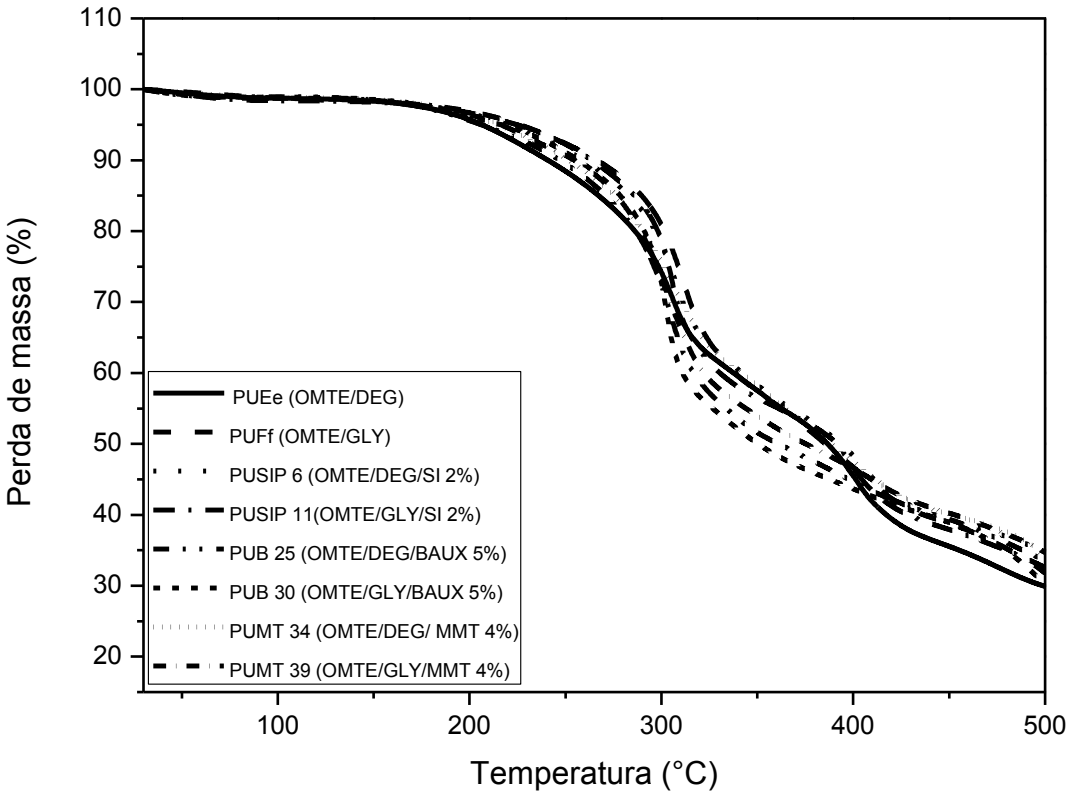


Figura 61: Análise termogravimétrica das espumas do poliol de óleo de milho epoxidado (OMTE).

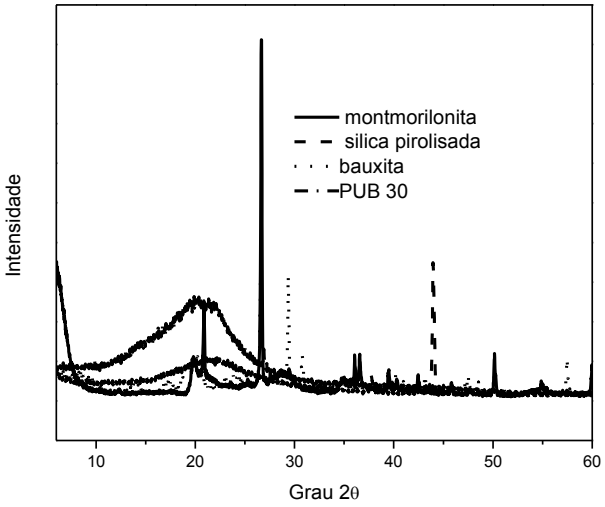
Tabela 36: Dados de TGA para as espumas do poliol de óleo de milho transesterificado-epoxidado (OMTE).

AMOSTRA	T1*	T2*	T3*
PUEe	177	366	424
PUFf	195	346	461
PUSIP 6 (OMTE/DEG/SI 2%)	313	405	547
PUSIP 11 (OMTE/GLY/SI 2%)	308	402	552
PUB 25 (OMTE/DEG/ BAUX 5%)	309	---	529
PUB 30 (OMTE/GLY/BAUX 5%)	304	518	542
PUMT 34 (OMTE/DEG/MMT 4%)	318	---	520
PUMT 39 (OMTE/GLY/MMT 4%)	315	---	529

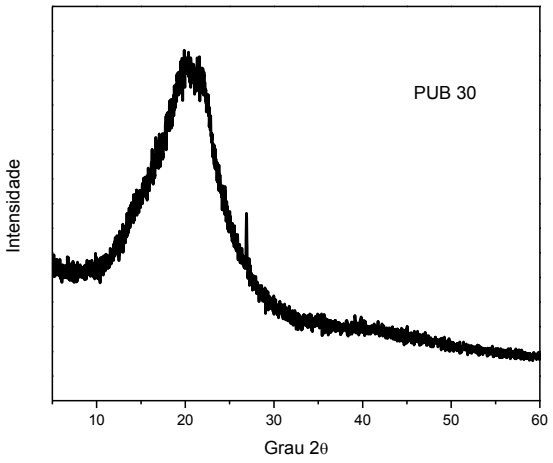
Fazendo um estudo comparativo entre as espumas de PEG e as dos polióis de base vegetal pode-se verificar que as espumas à base de polióis de óleo de milho exibiram maior estabilidade térmica que as espumas do poliol petroquímico, este comportamento se deve a maior densidade de reticulação que as espumas obtidas a partir dos polióis OME e OMTE apresentam.

6.4.3- Difração de raios – X (DRX) das espumas à base de óleo de milho

A difração de raios- X tem por finalidade observar cristanilidade de substâncias sólidas, e a medida foi conduzida em um aparelho Shimadzu XRD-6000, (scan de 2º.min^{-1} e 2θ de 5º a 60º, radiação Kα de cobre (λ=1,5418Å), corrente de 40 mA e voltagem de 30 kV) para as amostras das cargas puras: de bauxita, montmorilonita, sílica pirolisada (Figura 62-a) e espuma PUB 30 (OMTE/ PEG/ DEG/BAUX 5%, Figura 62-a, b).



(a)



(b)

Figura 62:Difratogramas das amostras: (a) montmorilonita, sílica pirolisada, bauxita puras e espuma com bauxita 5%, (b) PUB 30.

Os difratogramas mostraram picos estreitos de cristanilidade inerentes aos argilominerais (montmorilonita e bauxita) e à sílica pirolisada (Figura 59-a). Para a espuma (Figura 59-b) foi observado um grande halo amorfo e um pequeno pico de cristanilidade referente à carga de bauxita presente sua composição. O objetivo do experimento foi observar sinais da presença das cargas distribuídas na matriz. O que não aconteceu com uma amostra com maior teor de carga, que foi de 5%. Provavelmente às espumas com menor teor de carga, os picos cristalinos referentes às cargas, não apareçam e, portanto não foram realizados os ensaios de raios-X para as demais espumas.

6.4.4- Ensaio mecânico de compressão das espumas de poliol à base de óleo de milho

As amostras de espumas flexíveis à base de poliol petroquímico PEG 400 foram submetidas ao ensaio de compressão com uma célula de carga de 100kgF com velocidade de 4 $mm.min^{-1}$ de acordo com a ASTM D 3574 – 95 Test C. A espuma padrão PU1 ofereceu menor resistência à compressão, assim como a espuma PUM3 (PEG/MDI/DEG/MMT 3%). É possível observar que as espumas com glicerol na composição ofereceram maior resistência à compressão devido às ligações cruzadas, comportamento verificado para todas as formulações. As espumas com bauxita (BAUX) na composição apresentaram maiores valores de módulo o que significa que o maior teor de carga (m/v) melhorou a resistência à compressão. Pode-se dizer que esta carga teve melhor interação com a matriz em comparação com as outras cargas (Figura 63).

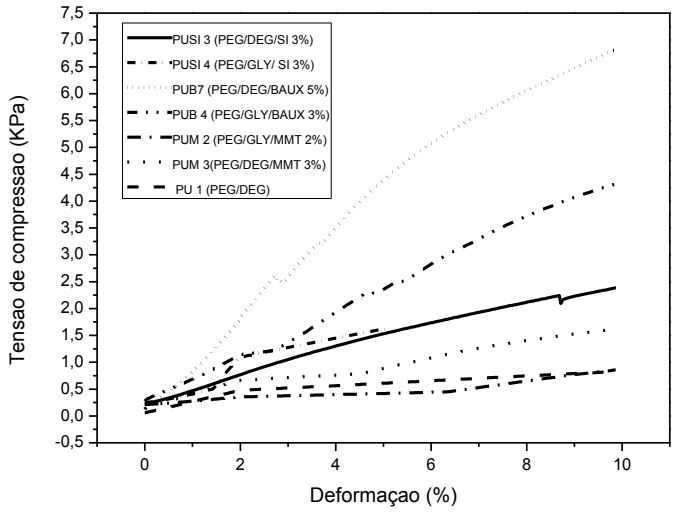


Figura 63:Ensaio de compressão das espumas flexíveis de poliuretano à base de poliol petroquímico PEG 400.

Na Figura 64 são mostradas as curvas de tensão- deformação dos ensaios de compressão das espumas de óleo de milho epoxidado (OME/PEG), pode-se observar que as espumas apresentaram menor resistência à deformação comparando-as às espumas de poliol petroquímico (PEG 400). A espuma PUF (OME/PEG/MDI/GLY) mostrou maior valor de tensão em relação a todas as espumas, pois ela apresenta menor relação (v/v, em mL) entre poliol petroquímico e poliol vegetal (13:7), enquanto que as espumas com extensor de cadeia e as espumas com cargas possuem relação de 11:9 (PEG: OME) entre os polióis o que tornou as espumas menos rígidas. As espumas com maior teor de carga PUBAUX 25 (OME/PEG/MDI/DEG/ BAUX 5%), PUMMT 40 (OME/PEG/MDI/DEG/MMT 5%) exibiram maiores valores de força compressiva, para maior valor de deformação, o que sugere que as cargas de bauxita e montmorilonita interagem de maneira favorável com o polímero.

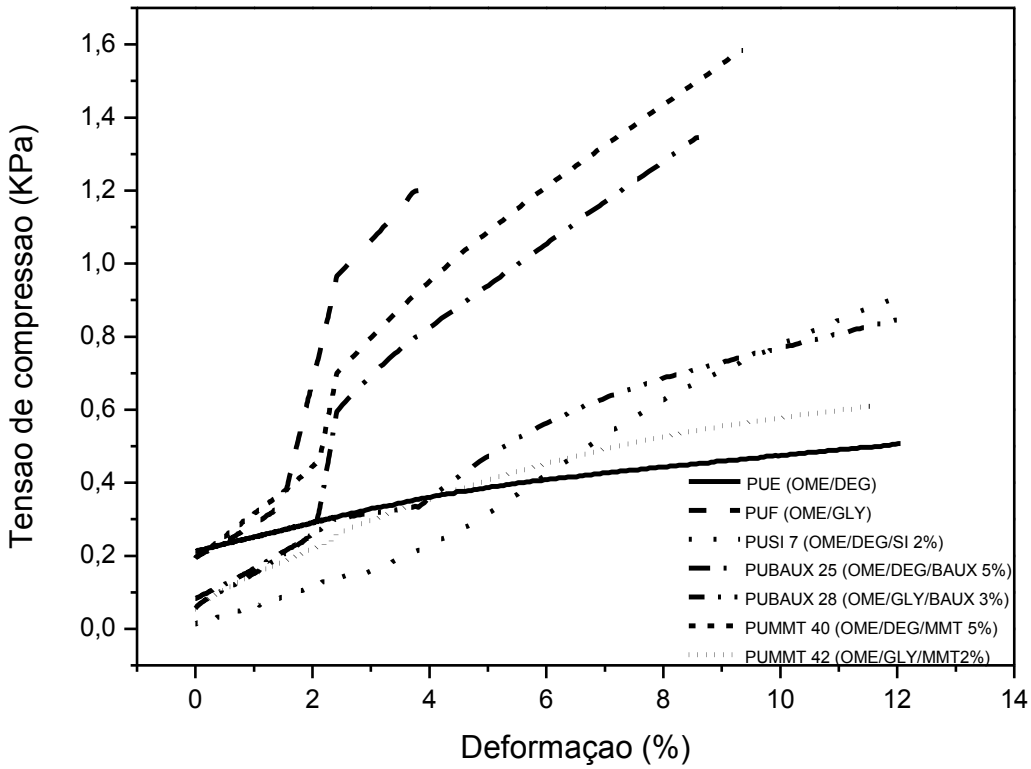


Figura 64: Ensaio de compressão das espumas flexíveis de poliuretano à base de poliol epóxi-hidroxilado de óleo de milho (OME-PEG/MDI/ DEG, BDO ou GLY).

As espumas do poliol transesterificado-epoxidado de óleo de milho puras e com carga (Figura 65) apresentaram pouca resistência à compressão em comparação com as espumas do óleo epoxidado e principalmente com as espumas do poliol petroquímico,

estas espumas apresentam consistência mais macia que as espumas do óleo epoxidado. As espumas sem carga mostraram melhor desempenho que as espumas com carga porque na sua composição a relação (v/v, em mL) entre os polióis foi de 11:9 (PEG : OMTE), e, nas espumas com carga, a relação 13:7 (PEG: OMTE), devido à rigidez das espumas sem carga. Observou-se que a espuma PUMT 35 apresentou desempenho melhor que os demais compósitos.

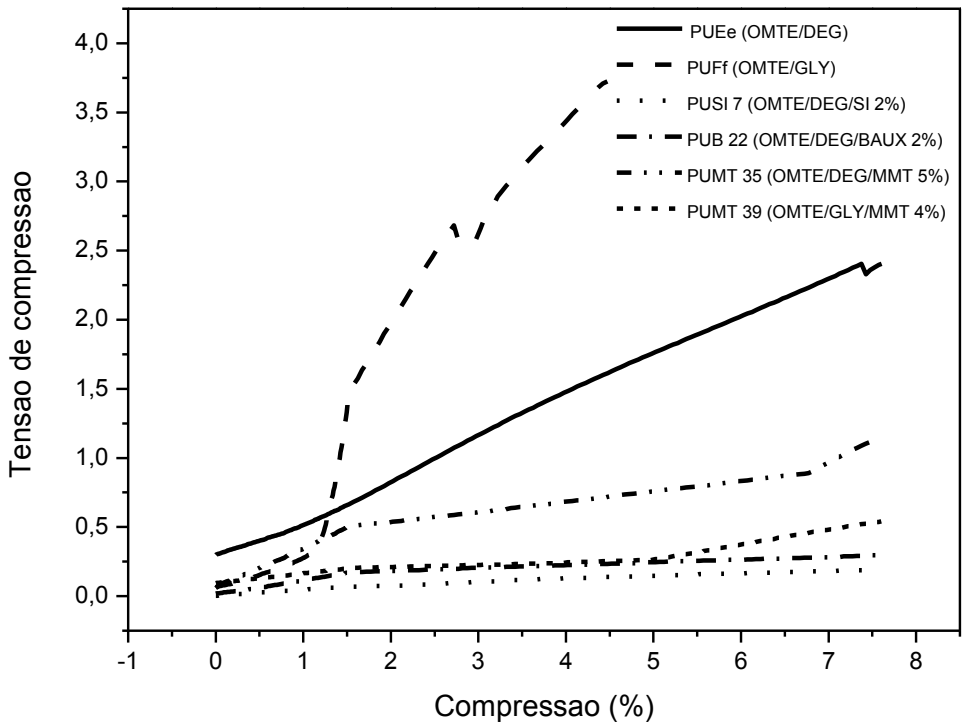


Figura 65: Ensaio de compressão das espumas flexíveis de poliuretano à base de poliol transesterificado-epoxidado de óleo de milho (OMTE-PEG/MDI/ DEG, BDO ou GLY).

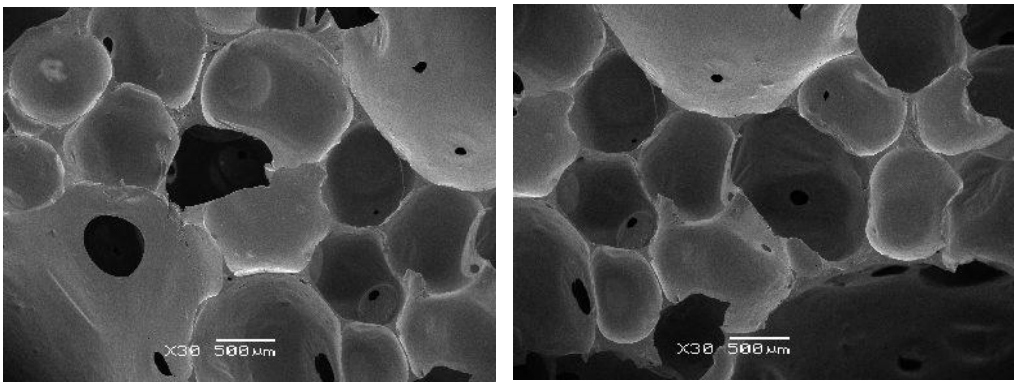
Pode-se concluir que as espumas flexíveis obtidas a partir de polióis de óleo de milho apresentaram menor resistência à compressão, devido ao efeito plastificante que os componentes saturados presentes nos polióis exercem na matriz polimérica [166].

6.4.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura mostrou que as duas amostras das espumas flexíveis de poliuretano à base de PEG 400 possuem diferenças acentuadas na morfologia. A Figura 66 mostra a micrografia da espuma padrão PU1 (a) e evidencia uma regularidade na forma das células, tal que algumas delas se mostraram fechadas e, de modo geral com tamanhos aproximados, enquanto que na espuma padrão PU2 (b),

apresentou regularidade na forma e no tamanho das células e formato celular isotrópico (esférico). Para a espuma (a) PUB 8 (PEG/MDI/GLY/BAUX 5), (Figura 67) com teor de 5% de bauxita, as células da espuma são muito grandes e abertas e bastante irregulares. Diferenças de coloração nas paredes e algumas das células fechadas da espuma sugerem que a carga (bauxita) está impregnada no interior da matriz polimérica, já que não foi observado fragmentos da carga na cavidade. A espuma (b) PUSI 6 (PEG/MD/GLY/Si 4), com teor de 4% de sílica pirolisada mostrou células pequenas e, na sua maioria, fechadas e formato isotrópico. Além disso, pode-se observar a sílica incrustada na face externa da parede da célula.

(a)



(b)

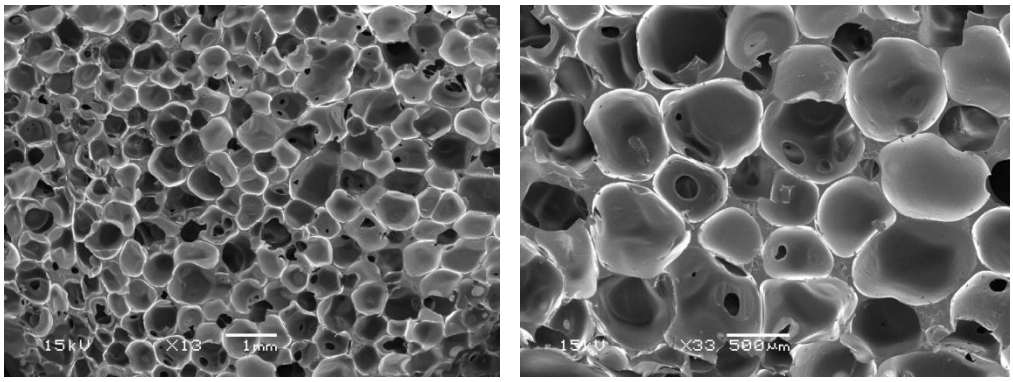
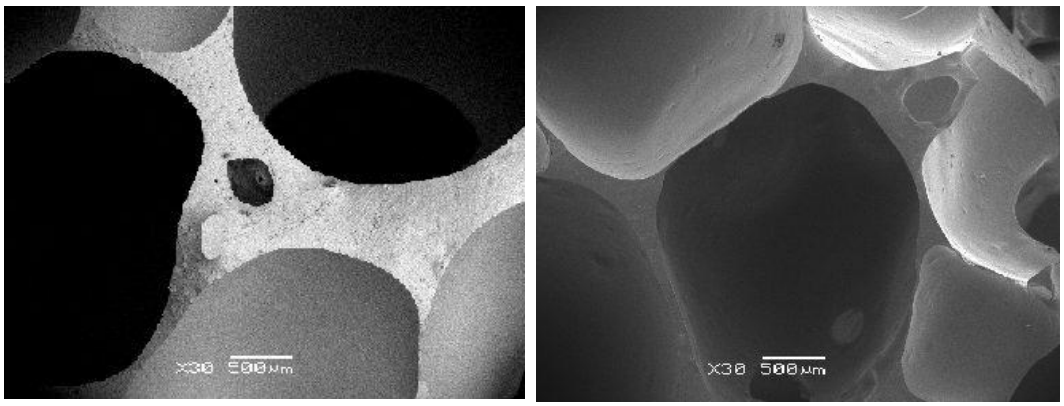


Figura 66: Fotomicrografias das espumas padrão (a) PU1 e (b) PU2.

(a)



(b)

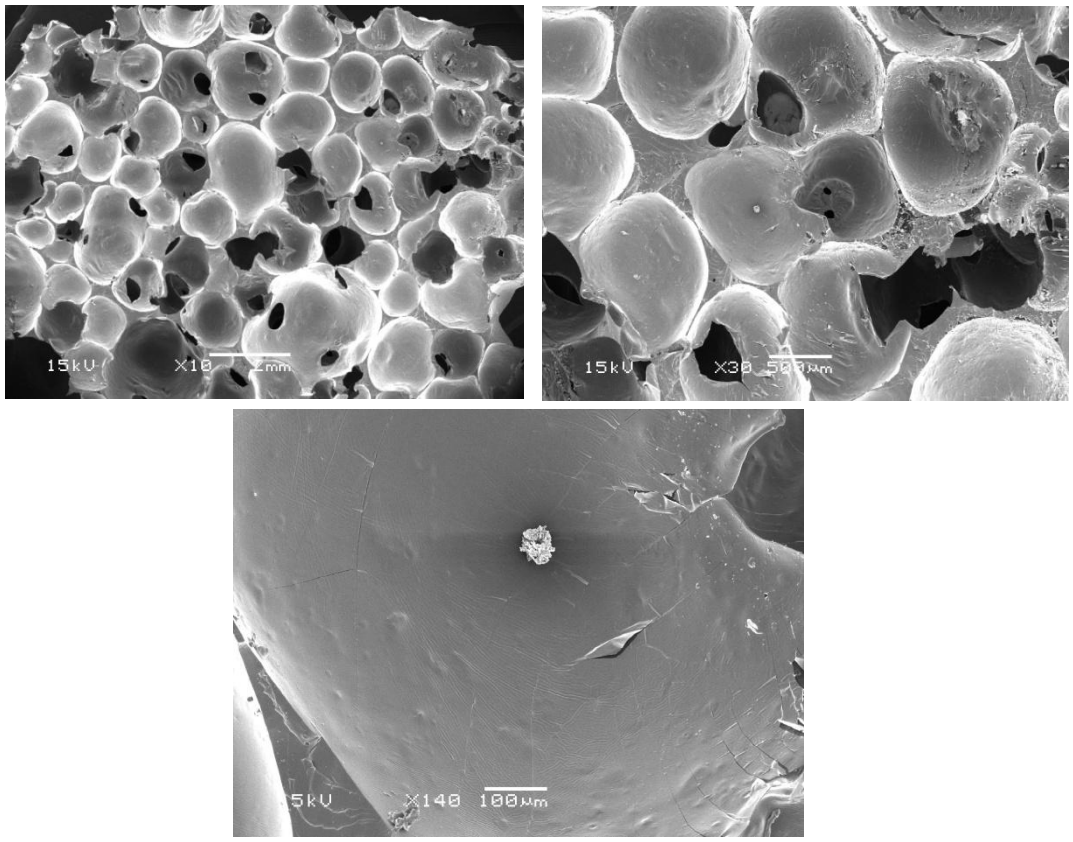
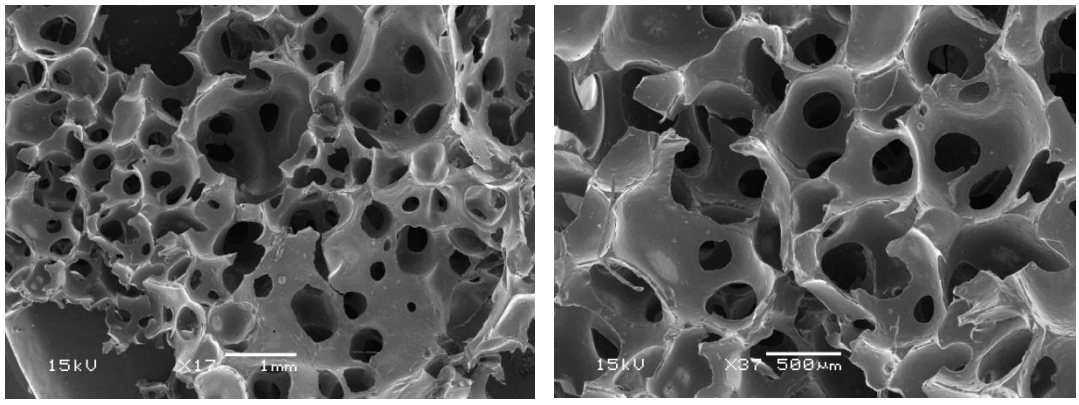


Figura 67: Fotomicrografias das espumas: (a) PUB 8 e (b) PUSI 6.

As espumas OME/ PEG estão representadas na Figura 68. Na primeira ilustração da espuma Figura 68-a PUE (OME/PEG/MDI/DEG) pode-se verificar a irregularidade nas células abertas de formato isotrópico e as paredes ligeiramente rugosas sugerindo incompatibilidade com algum componente da formulação. Este comportamento também é exibido para todas as espumas com carga (Figura 68-b PUSI 7 (OME/PEG/MDI/DEG/Si 2%), (Figura 68-c) PUSI 4 (OME/PEG/MDI/DEG/Si 4%), (Figura 68-d) PUBAUX 25 (OME/PEG/MDI/DEG/BAUX 5%), (Figura 68-e) PUMMT 45 (OME/PEG/MDI/GLY/MMT 5%). O aumento gradativo no teor de carga adicionada às espumas evidenciou maior deformação nas células como as apresentadas na Figura 68-e PUMMT.

(a)



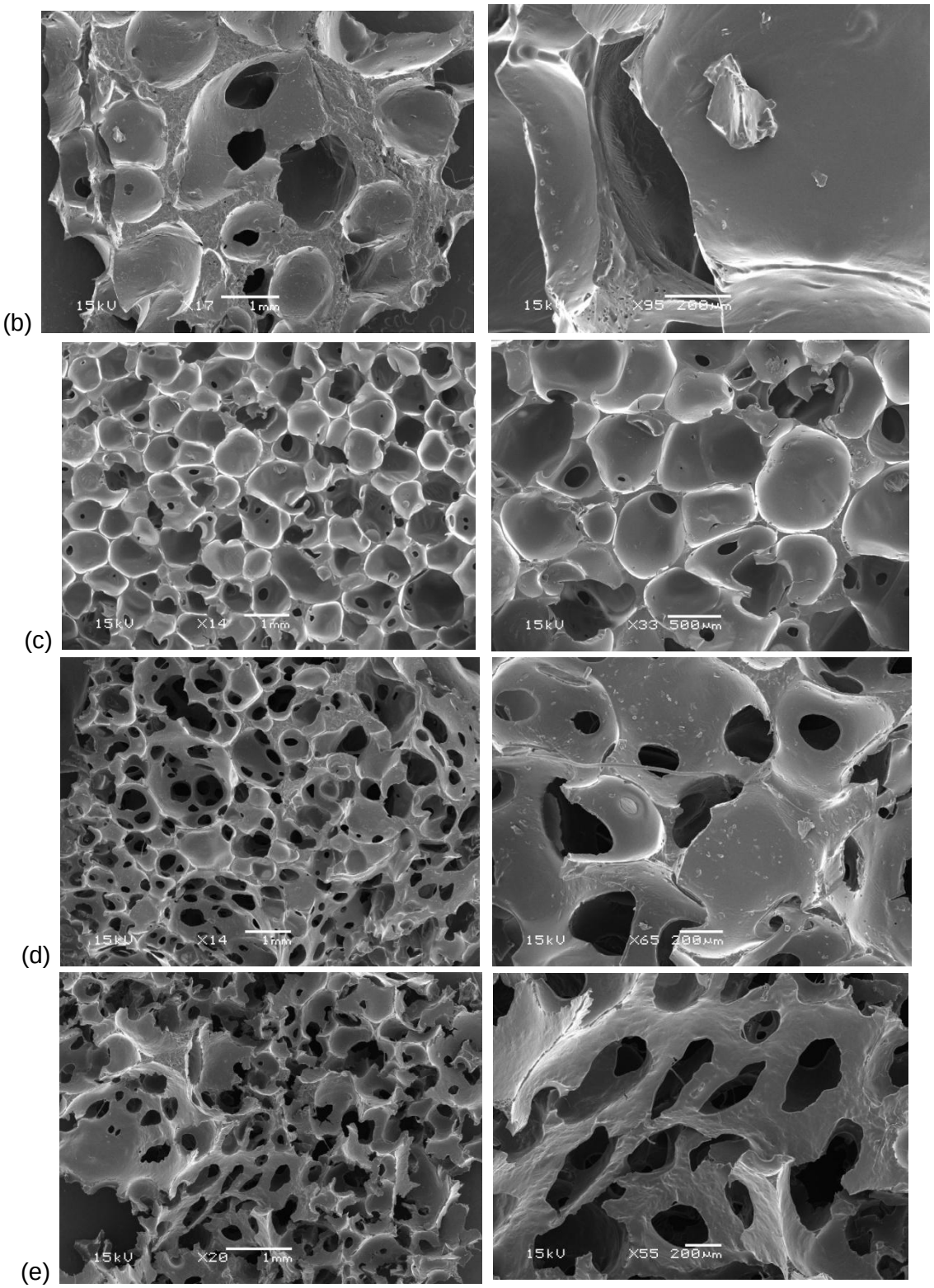
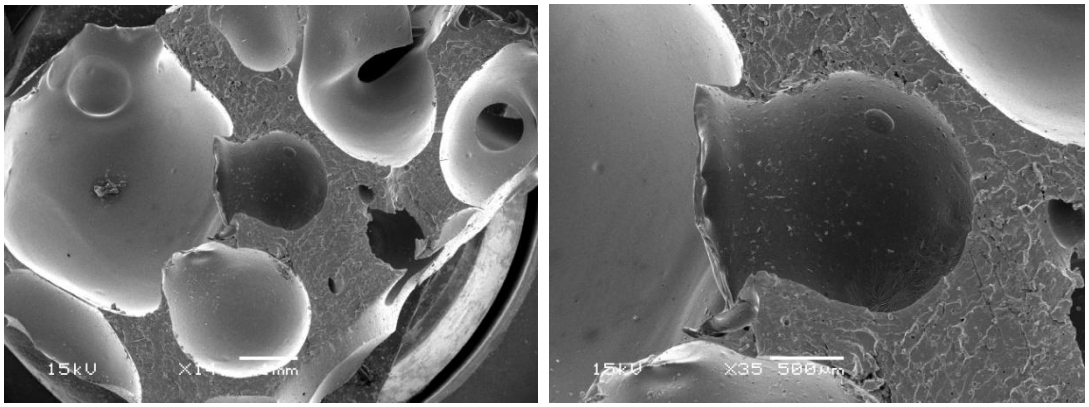


Figura 68: Espuma teste (a) PUE, (b) PUSI 7, (c) PUSI 4, (d) PUBAUX 25, (e) PUMMT 45.

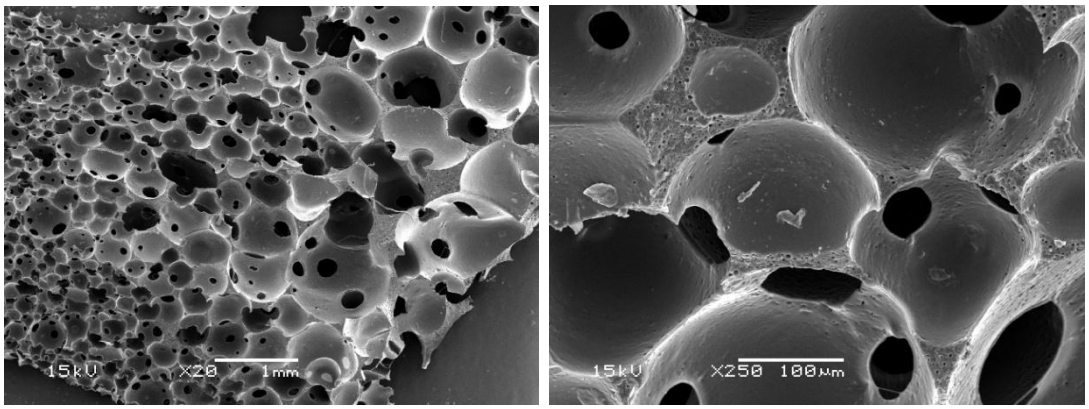
Assim como as espumas com OME, as espumas mostradas na Figura 69-a PUFf (OMTE/PEG/GLY) também apresentaram irregularidade de forma e tamanho das células. Além disso, a superfície das paredes se mostrou ligeiramente rugosa. Certa regularidade de poros abertos foi observada na espuma PUSIP 12 (OMTE/PEG/MDI/GLY/Si 2%)

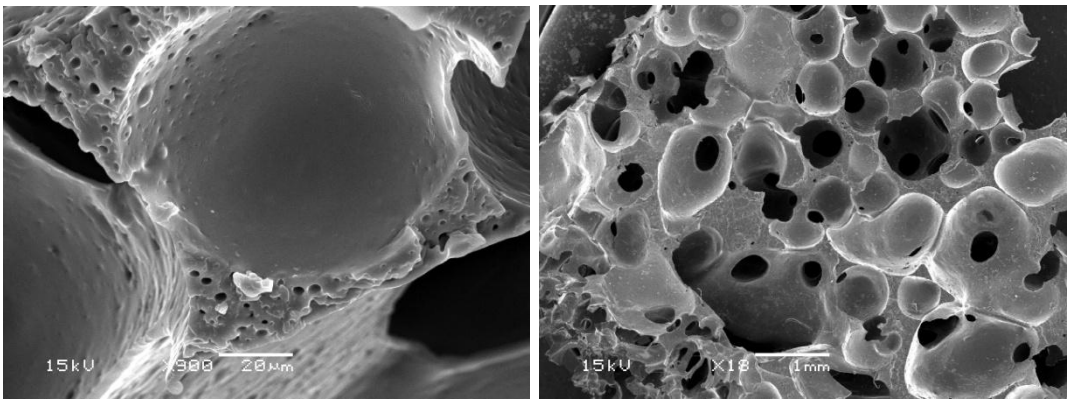
(Figura. 69-b), em que também se observou um fragmento da carga incrustado na parede externa da mesma. Também foi verificado que o aumento no teor de carga causou deformidade das células das espumas PUB 25 (OMTE/PEG/MDI/DEG/BAUX 5%) (Figura 69-c) e PUMT 34 (OMTE/PEG/MDI/DEG/MMT 4%) (Figura 69-d) [89].

(a)

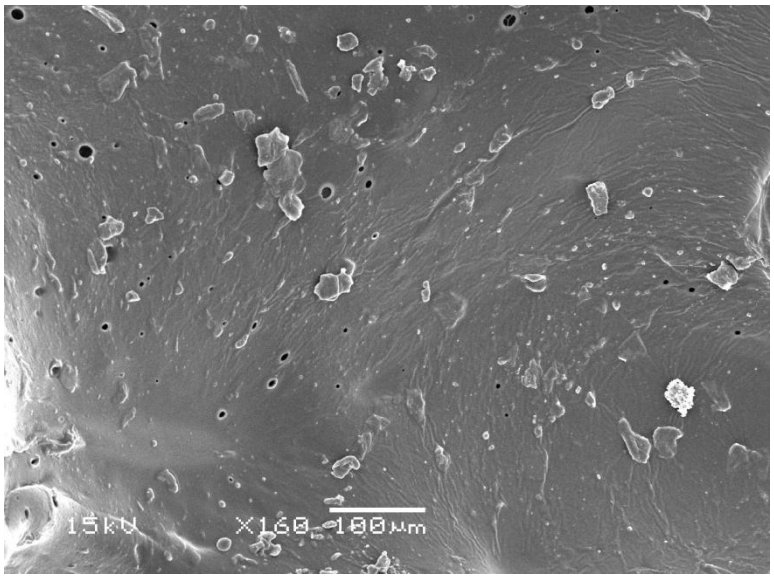


(b)

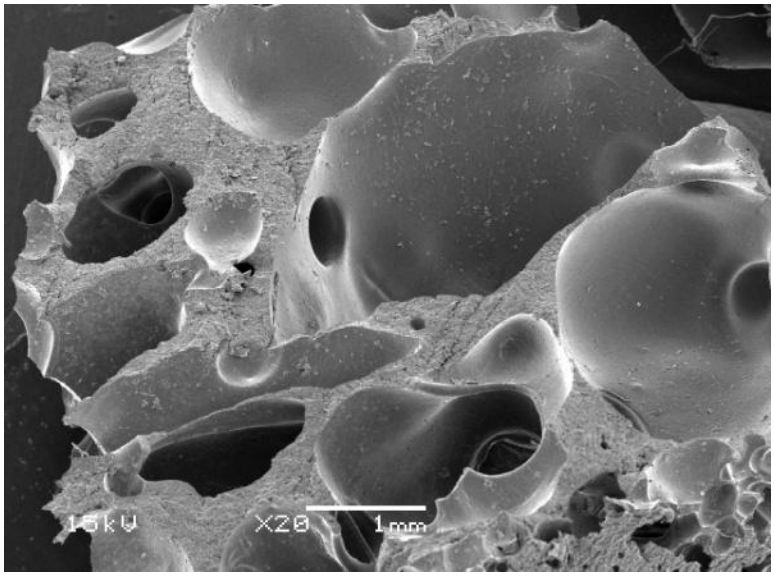




(c)



(d)



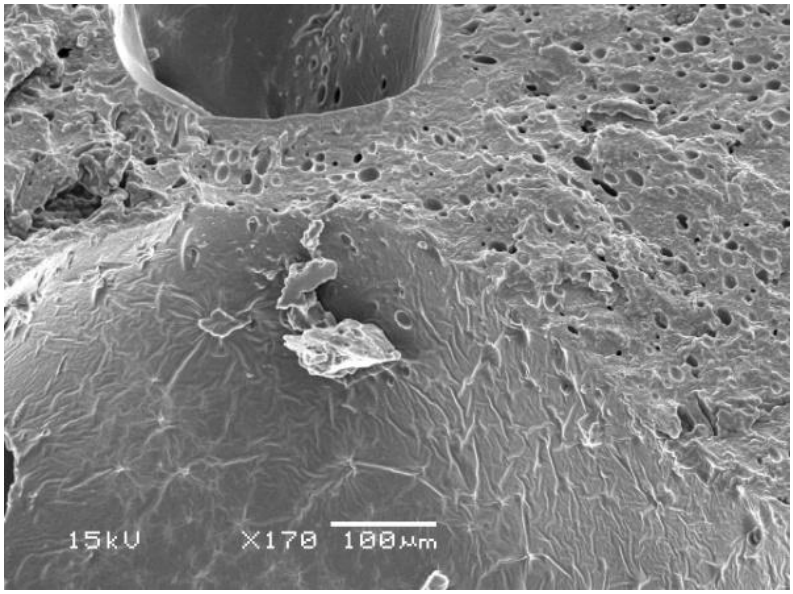


Figura 69: Espumas (a) PUFf, (b) PUSIP 12, (c) PUB 25, (d) PUMT 34.

Assim, para efeito de aplicação dos materiais desenvolvidos neste trabalho, eles podem ser empregados como espumas flexíveis em filtros, na substituição às espumas convencionais feitas a partir de polióis petroquímicos, para diversos fins, direcionando para o enfoque da química verde. As espumas somente contendo o poliol à base de óleo de milho são rígidas podendo ser empregadas como isolante térmico ou acústico.

CAPÍTULO 2: OBTENÇÃO DE ADESIVOS DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE RÍCINO MODIFICADO

6.5- Síntese dos polióis à base de óleo de rícino

6.5.1- Reação de transesterificação do óleo de rícino e dietilenoglicol e 1,4-butanodiol com catálise heterogênea de Amberlyst-15®

O objetivo de empregar Amberlyst-15®, um catalisador heterogêneo, foi de viabilizar outra rota sintética para a obtenção de ésteres derivados de ácido ricinoleico e de glicerina como coproduto de melhor qualidade que a obtida por catálise homogênea.

O Amberlyst-15® foi retirado da mistura reacional através de filtração, lavado e novamente ativado com ácido. Aos produtos de reação foi adicionado CH_2Cl_2 para diminuir a viscosidade da fase orgânica e facilitar a filtração e lavagem do catalisador com o solvente orgânico. Posteriormente foi adicionado dessecante à fase orgânica novamente filtrada e o solvente retirado sob pressão reduzida em rotaevaporador. Os produtos possuem coloração amarelo escuro e com odor característico do óleo de rícino. A porção glicerínica apresentou coloração clara, e o Amberlyst ao final da reação possuía a mesmo aspecto de pré-reação. Após pesagem dos produtos os rendimentos mássicos das reações foram em torno de 73% para o dietilenoglicol e 72% para o 1,4-butanodiol.

6.5.2- Reação de transesterificação de óleo de rícino e dietilenoglicol e com 1,4-butanodiol com catálise homogênea de KOH

As reações de transesterificação com catálise homogênea foram conduzidas baseadas na melhor condição encontrada no planejamento fatorial Taguchi para este tipo de catálise. Os polióis obtidos possuem coloração marrom escuro e a fase glicerínica possui coloração marrom, os rendimentos mássicos das reações de transesterificação em que foram obtidos os polióis ORDEG e ORBDO foram de aproximadamente 95% para o dietilenoglicol e 90% para o 1,4-butanodiol.

6.5.3- Ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear forneceu uma visão qualitativa dos produtos de reação a partir do óleo de rícino. Na Tabela 37 estão determinados os principais assinalamentos dos deslocamentos químicos ^1H para o óleo de rícino e na Figura 70 é dado o espectro de em que foram assinalados os principais deslocamentos químicos. Os demais deslocamentos são semelhantes aos do óleo de rícino.

Tabela 37. Deslocamentos químicos do óleo de rícino obtidos a partir do espectro de RMN de ^{1}H.

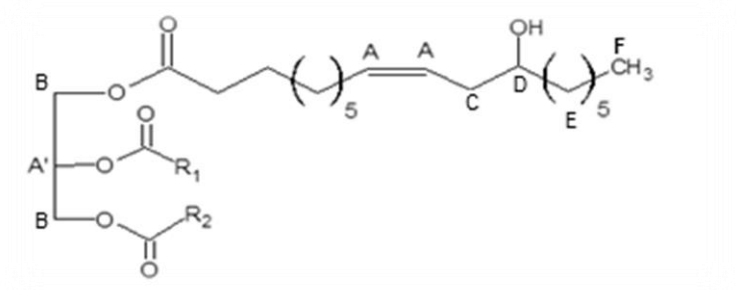
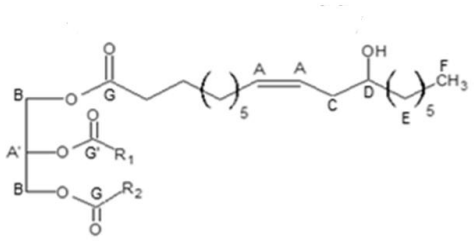
	δ (ppm)
	
A	5,35 – 5,47
A'	5,27
B	4,09 – 4,34
C	2,03 – 2,49
D	3,60
E	1,31
F	0,89

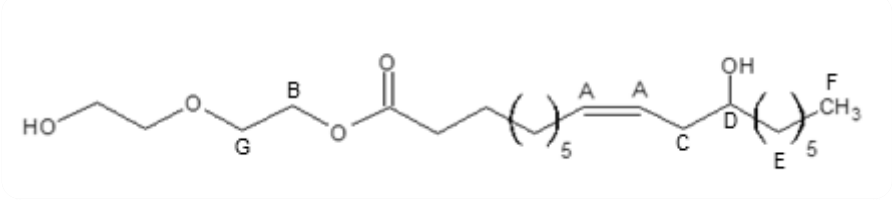
Tabela 38, estão marcados os assinalamentos de ^{13}C respectivos ao óleo de rícino. Na Figura 71 são dados os deslocamentos químicos para o espectro de ^{13}C do óleo de rícino.

Tabela 38. Deslocamentos químicos no espectro RMN de ^{13}C para o óleo de rícino.

	δ (ppm)
	
A	125,4 – 132,7
A'	162,1
B	62,1
C	33,9
D	68,9
E	22,8 – 29,6
F	14,1
G	173,4
G'	172,7

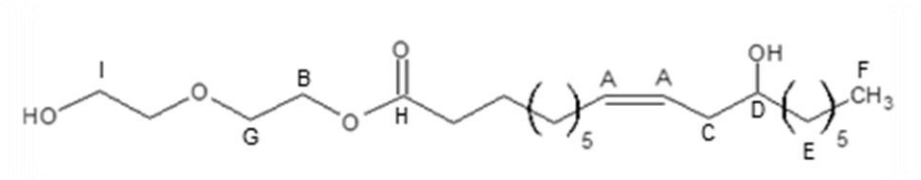
Através do espectro de ^{1}H para o poliol ORDEG (Tabela 39) é possível observar que a reação de transesterificação realmente ocorreu (Figura 72). Em destaque, são dados os seguintes deslocamentos químicos.

Tabela 39. Deslocamentos químicos a partir do espectro de RMN de ^{1}H para o poliol ORDEG.

	δ (ppm)
	
A	5,43 – 5,52
B	2,03 – 2,34
C	3,73 - 4,26
D	3,58 – 3,60
E	1,30
F	0,88
G	3,68 – 3,70

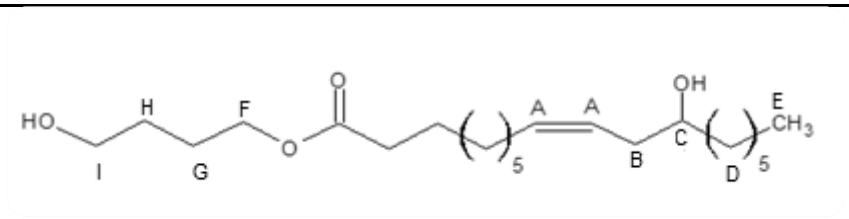
O mesmo pode ser visualizado no espectro de ^{13}C para o poliol ORDEG em que se observa na Tabela 40 e Figura 73 estão dados os deslocamentos químicos.

Tabela 40. Deslocamentos químicos do poliol ORDEG, obtidos a partir do espectro de RMN de ^{13}C.

	δ (ppm)
	
A	125,7 - 133,2
B	63,5
C	34,3 – 36,9
D	71,5 – 72,3
E	23,1 – 29,1
F	14,2
G	69,3
H	174,0
I	61,7

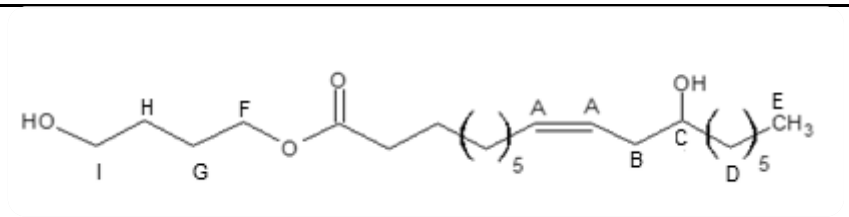
Para o poliol ORBDO também é possível verificar que houve sucesso na reação de transesterificação. Os deslocamentos químicos no espectro de ^{1}H para o poliol ORBDO são dados na Tabela 41 e na Figura 74.

Tabela 41. Deslocamentos químicos do poliol ORBDO obtidos a partir do espectro de RMN de ^{1}H.

	δ (ppm)
	
A	5,43 – 5,53
B	2,22 – 2,34
C	3,67 – 3,70
D	1,31
E	0,89
F	4,10
G, H	1,62 – 1,66
I	3,59

Para o espectro de ^{13}C do poliol ORBDO é dado na Tabela 42 e Figura 75.

Tabela 42. Deslocamentos químicos para o poliol ORDBO, obtidos a partir do espectro de RMN de ^{13}C.

	δ (ppm)
	
A	125,5 – 133,5
B	34,3
C	71,3
D	28,9 – 29,3
E	14,3
F	63,7 – 64,1
G	25,3 – 25,9
H	24,8 – 25,1
I	62,2
J	174,1

Através da ressonância magnética nuclear pode-se verificar que os produtos formados apresentam deslocamentos químicos que não existem nos espectros do óleo de rícino puro sugerindo a formação de novos compostos.

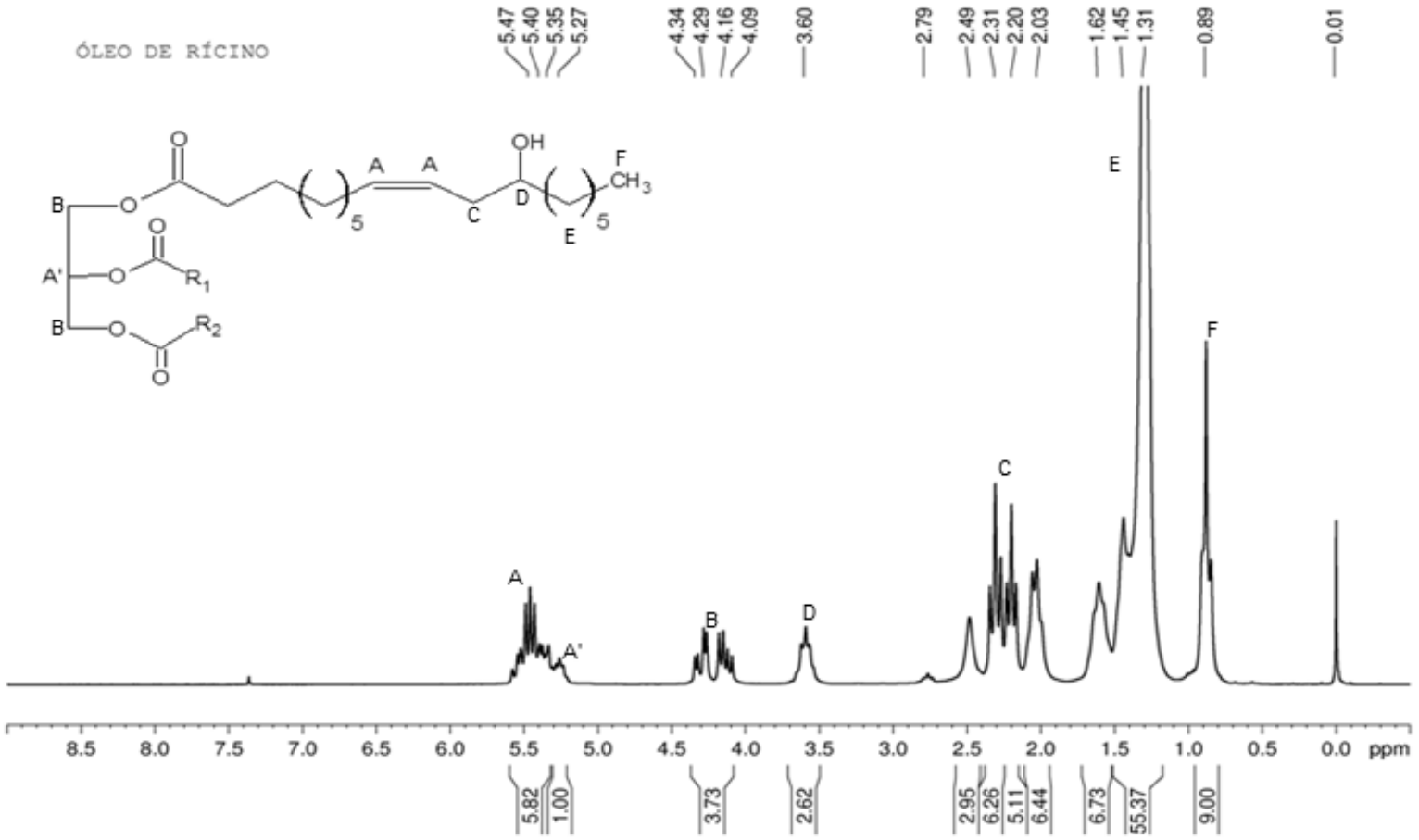


Figura 70: Espectro de RMN ^{1}H para o óleo de rícino, Bruker 200 MHz, em $CDCl_3$.

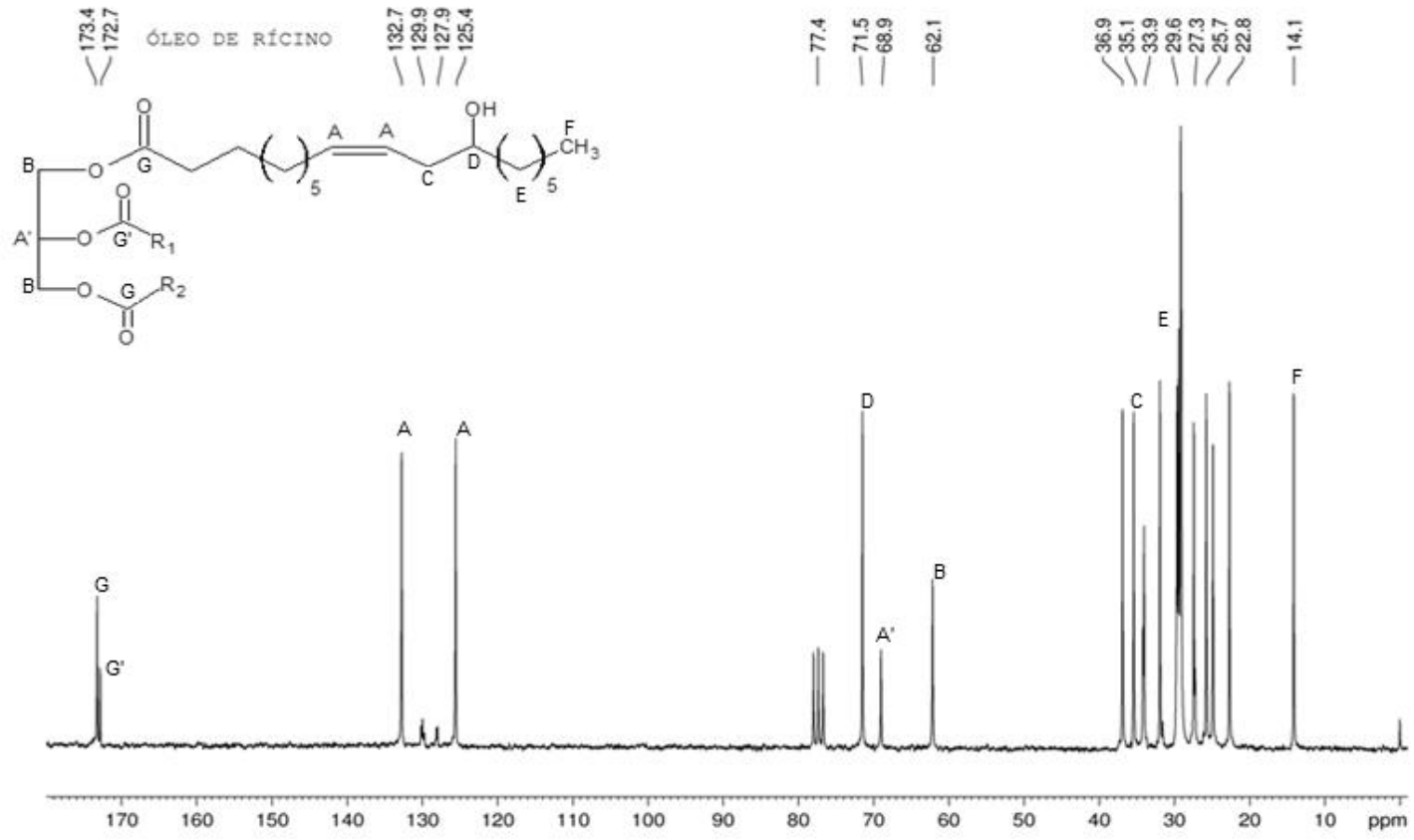


Figura 71: Espectro de RMN ^{13}C para o óleo de rícino, Bruker 50 MHz, em $CDCl_3$.

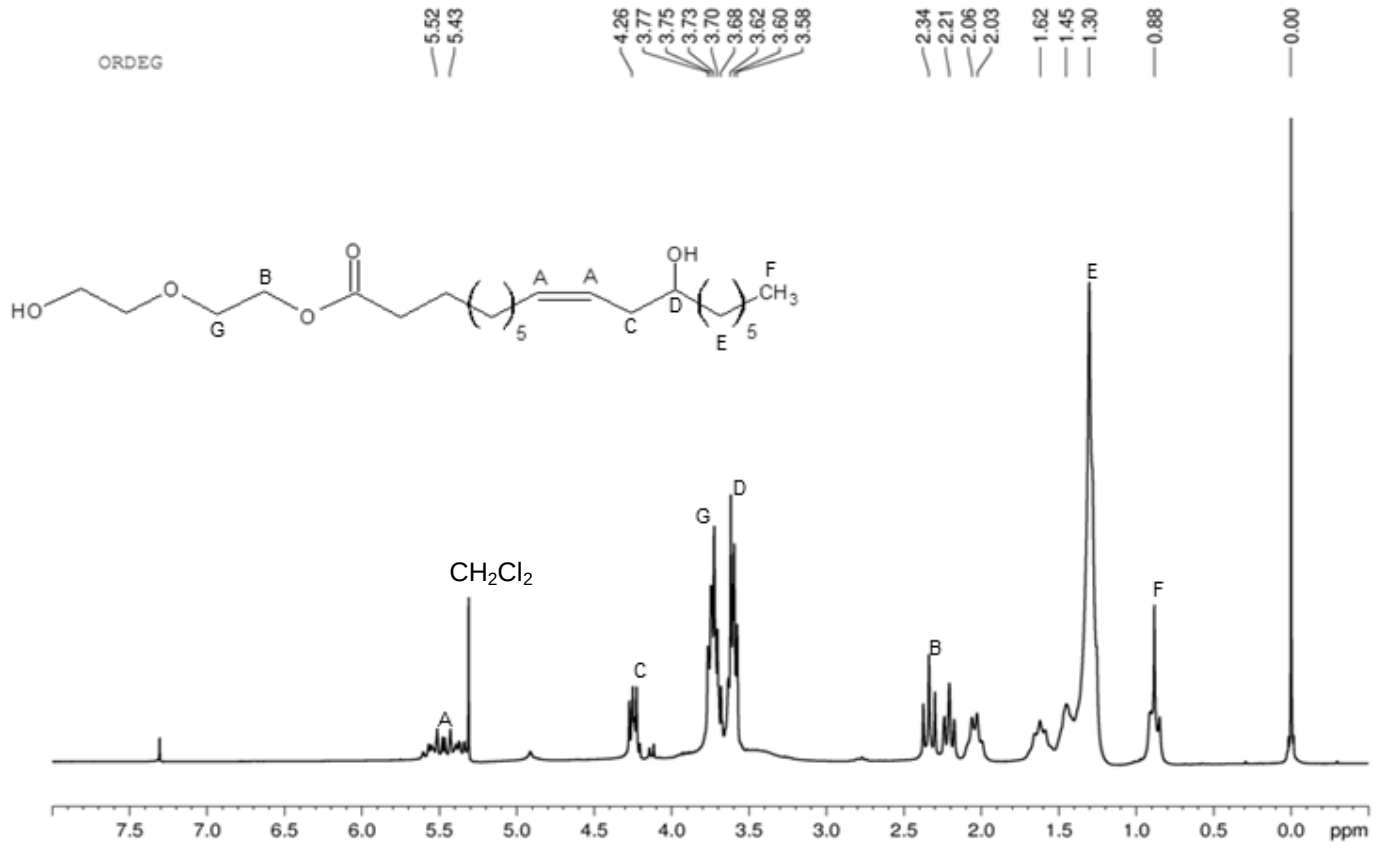


Figura 72: Espectro de RMN ^{1}H para o poliol ORDEG, Bruker 200 MHz, em $CDCl_3$.

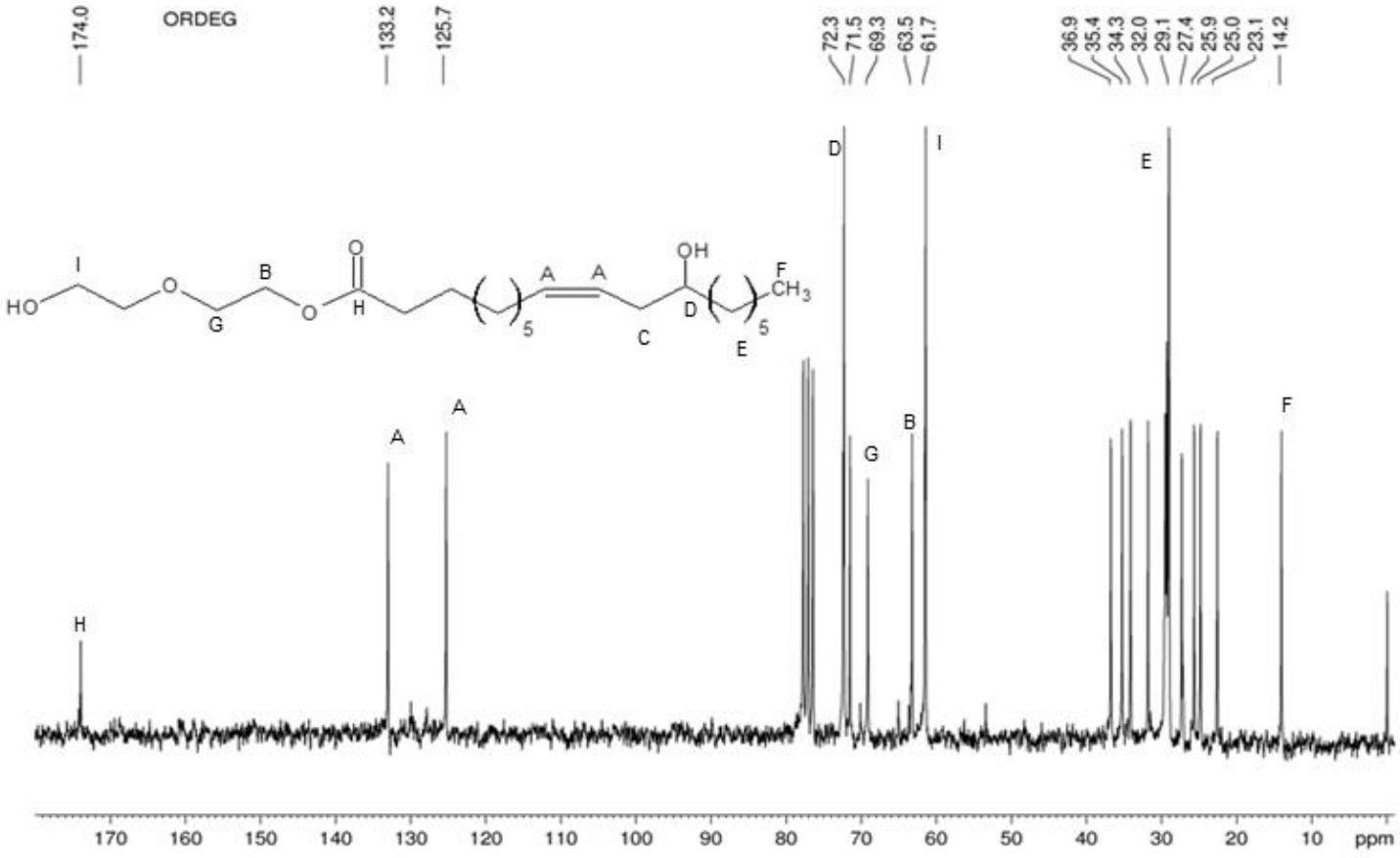


Figura 73: Espectro de RMN ^{13}C para o poliol ORDEG, Bruker 50 MHz, em $CDCl_3$.

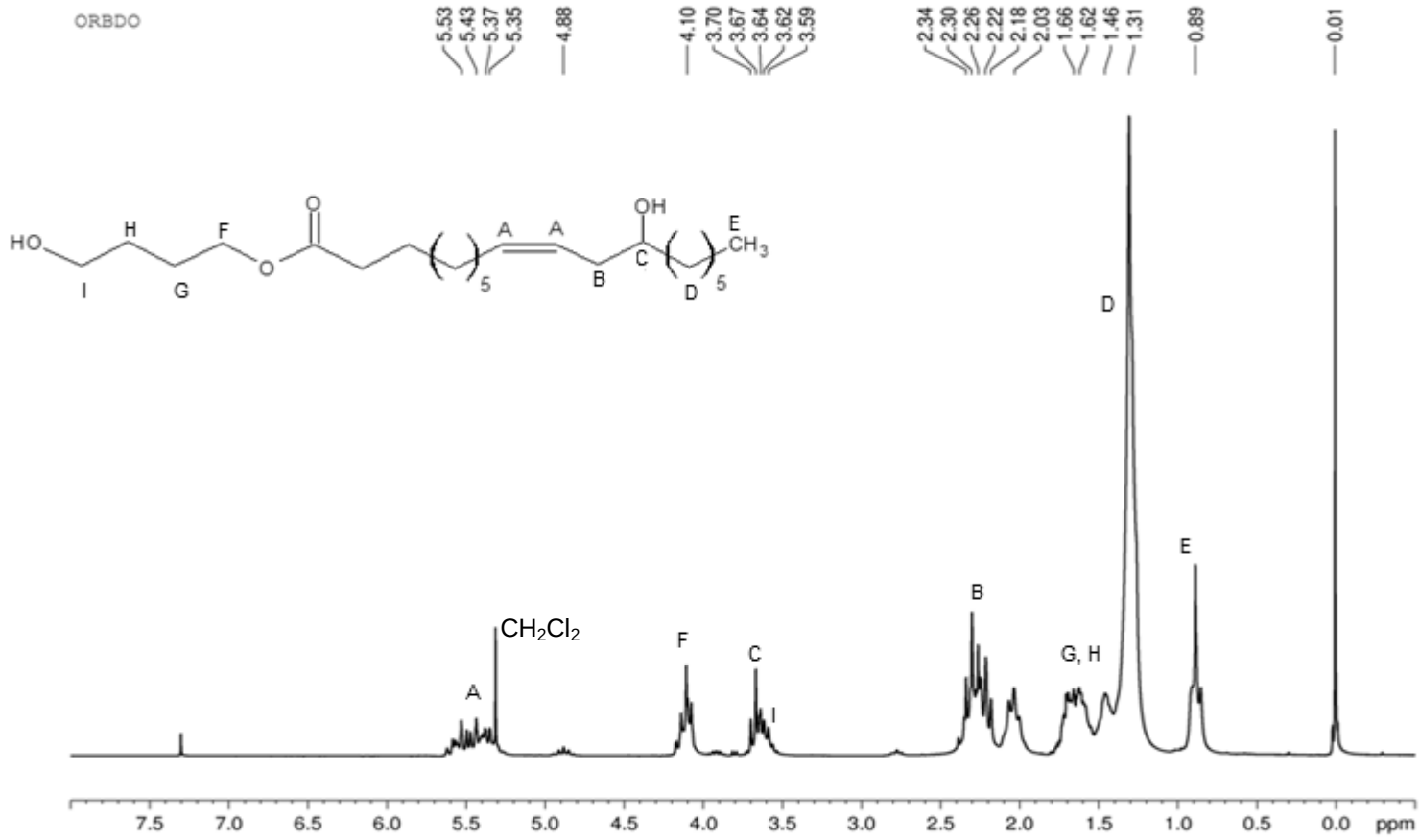


Figura 74: Espectro de RMN ^{1}H para o poliol ORBDO, Bruker 200 MHz, em $CDCl_3$.

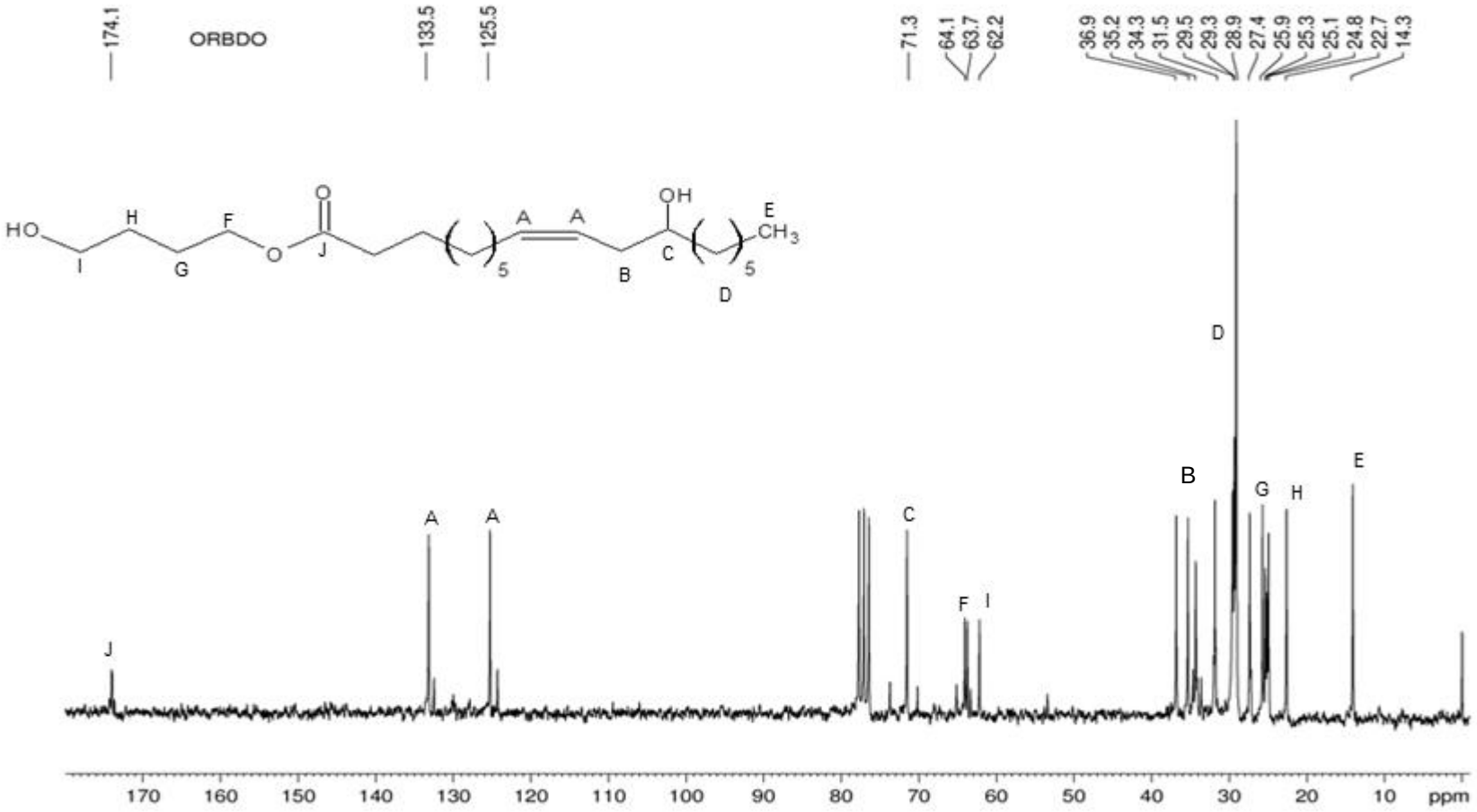


Figura 75: Espectro de RMN ^{13}C para o poliol ORBDO, Bruker 50 MHz, em $CDCl_3$.

6.5.4- Cromatografia em fase líquida (HPLC) e em fase gasosa (CG)

6.5.4.1- Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC ou CLAE) para os produtos das reações de transesterificação com catálise de Amberlyst-15®

Foram analisados cada um dos experimentos do planejamento Taguch por cromatografia líquida de alta eficiência (Figura 76). Após a análise cromatográfica, os componentes presentes em cada experimento foram estimados através da técnica de normalização de áreas, visto que ainda não se possuía no laboratório os padrões verdadeiros. Os picos provenientes do triacilglicerídeo foram eluídos em aproximadamente 14 minutos; os produtos dissubstituídos em aproximadamente 16 minutos, e monossubstituídos em 16,35 minutos.

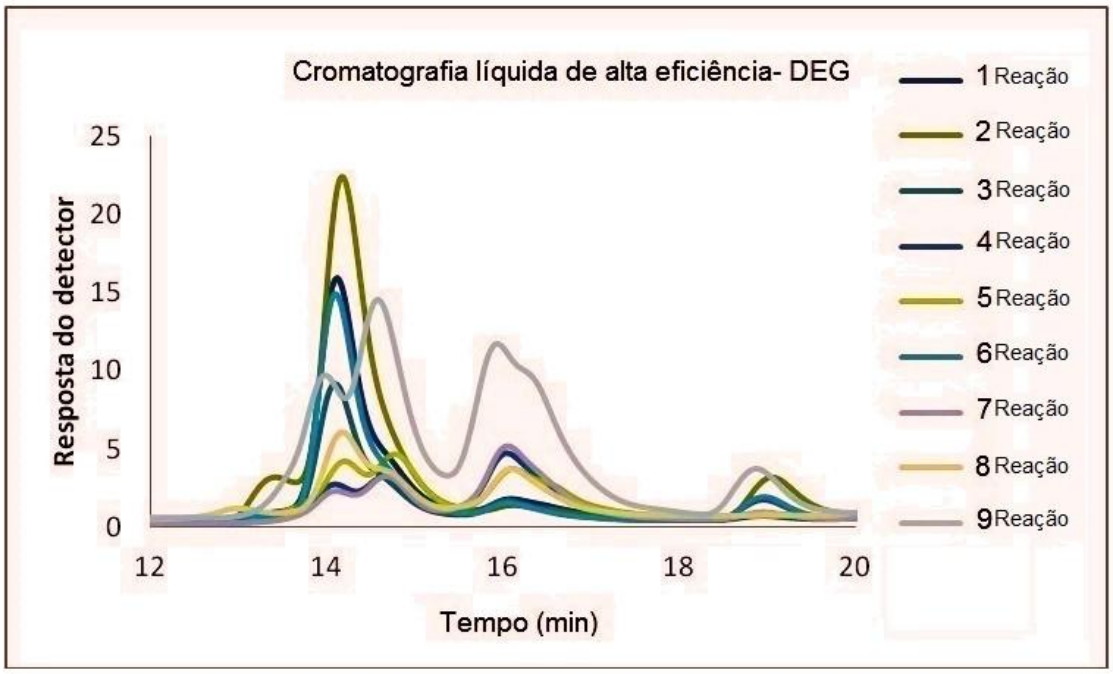


Figura 76: Cromatogramas obtidos pra as amostras de transesterificação heterogênea de Amberlyst-15 de óleo de rícino com dietilenoglicol (condições experimentais descritas na Tabela 4).

Os produtos das reações com dietilenoglicol foram analisados por CLAE e os respectivos cromatogramas estão apresentados na Figura 76. Verificou-se que existem condições que favorecem a formação de monoacilglicerol (MAG) e diacilglicerol (DAG), e também a formação de substâncias de alta massa molar que eluíram em tempos de retenção de 13 minutos. Também constatou-se que algumas das reações como as reações 1, 2, 6, e 8 não foram eficientes nesta conversão, visto que o componente triacilglicerol é o composto majoritário, observado nos cromatogramas. Componentes de baixa massa molar, como por exemplo, 1,4-butanodiol ou dietilenoglicol eluíram com tempos de retenção de aproximadamente 19 minutos. O mesmo pode ser dito em relação

à transesterificação com catálise da resina sulfônica com 1,4-butanodiol (Figura 77), em que foi encontrado em maior proporção o componente triacilglicerídeo aos prováveis produtos mono e diacilglicerol. É possível observar nos cromatogramas que não houve a formação de oligômeros de alta massa molar, tampouco compostos de baixa massa molar. Nas Tabelas 43 e 44 estão os valores, em percentagem, das reações de transesterificação com dietilenoglicol e 1,4- butanodiol, respectivamente.

Tabela 43: Quantificação (em % de massa) dos produtos na transesterificação com dietilenoglicol.

EXP.	RELAÇÃO ÁLCOOL/ POLIOL	T (°C)	T (h)	CAT (%)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	DAG+MG (%)
1	3:1	150	2	1	81,1	---	9,9	9,9
2	3:1	175	4	3	67,9	---	8,91	8,9
3	3:1	200	6	5	14,9	20,5	50,3	70
4	6:1	150	4	5	16,0	30,9	41,4	72,3
5	6:1	175	6	1	27,7	32,6	39,6	72,3
6	6:1	200	2	3	80,0	---	16,8	16,8
7	9:1	150	6	3	58,5	---	35,3	35,3
8	9:1	175	2	5	75,7	---	6,3	6,3
9	9:1	200	4	1	58,5	35,3	6,2	41,5

Os experimentos nº 1, 6 e 8 apresentaram menor valor de conversão devido ao menor tempo de reação, apesar do experimento nº 6 possuir maior teor de catalisador e maior temperatura converteu apenas 16% de monocacil. Resultado que pode ser considerado melhor que o nº 8 que converteu apenas 6%. O período curto de reação não favoreceu bom contato entre o sítio catalítico e o substrato, resultando em rendimento inexpressivo. O experimento n°3 apresentou a melhor taxa de conversão em diacilglicerol (DAG) e monoacilglicerol (MAG), remanescendo 14,9% de triacilglicerídeo (TAG). As condições são as mais severas, para a temperatura, tempo e teor de catalisador do planejamento. O segundo melhor experimento foi o n°4, para o qual tem-se nível menor de severidade na temperatura, remanescendo 16,0% de triacilglicerídeo (TAG). Nas condições em que foi estabelecida a maior relação óleo: poliol, 9:1 experimentos nº 8 e 9, ocorreu à formação de substâncias de alta massa molar.

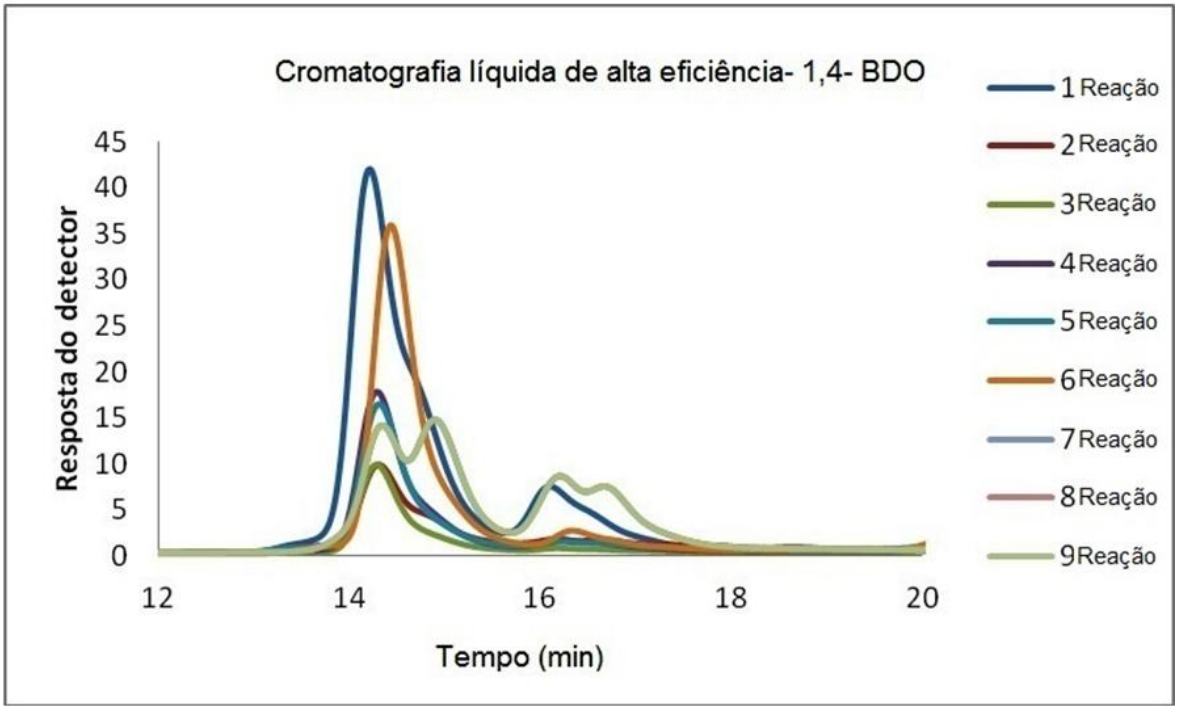


Figura 77: Cromatogramas obtidos para as amostras de transesterificação heterogênea de Amberlyst-15 de óleo de rícino com 1,4-butanodiol (condições experimentais descritas na Tabela 4).

Tabela 44: Quantificação (em % de massa) dos produtos na transesterificação com 1,4-butanodiol.

EXP.	RELAÇÃO ÓLEO:POLIOL	T (°C)	T (h)	CATAL (%)	TAG (%)	DAG (%)	MAG (%)	OLG (%)	DAG+MG (%)
1	3:1	150	2	1	64,1	24,8	11,2	---	35,9
2	3:1	175	4	3	55,5	27,7	9,5	---	37,2
3	3:1	200	6	5	22,4	18,5	16,7	40,6	35,2
4	6:1	150	4	5	92,6	---	7,4	---	7,3
5	6:1	175	6	1	86,2	---	10,1	---	10,0
6	6:1	200	2	3	88,4	---	11,6		11,5
7	9:1	150	6	3	91,3	---	8,7	---	8,7
8	9:1	175	2	5	88,7	---	10,4	---	10,4
9	9:1	200	4	1	27,1	35,1	37,8	---	72,8

Para as reações com BDO, o experimento n°9 apresentou a melhor conversão de triacilglicerídeo (TAG) em diacil e monoacil, remanescendo 27,14% de TAG, em condições severas de temperatura, tempo intermediário, maior relação álcool: óleo e menor quantidade de catalisador do planejamento. O segundo melhor experimento foi o n°2, em que se tem um nível intermediário nas condições reacionais, remanescendo

55,48% de TAG. O experimento nº 3, em que as condições mais severas, apresentou maior formação de substâncias de maior massa molar com 40,67%. Correspondente ao triacilglicerol, um pequeno pico em 12,9 min. que corresponde às moléculas de alta massa molar.

Como as reações de transesterificação com catálise heterogênea não atingiram conversões satisfatórias em monoacil, foram conduzidas reações de transesterificação convencional com catálise homogênea.

6.5.4.2- Cromatografia em fase gasosa (CG) para os produtos das reações de transesterificação com catálise homogênea

Os produtos (polióis) obtidos por transesterificação com catálise homogênea foram analisados por cromatografia em fase gasosa com rampa de aquecimento de 90 a 400°C com tempos de corrida de 40 minutos. Os métodos de tratamento foram de normalização de área e padronização externa. Os produtos passaram pelo processo de silalição e diluídos antes de serem cromatografados. A Figura 78 traz o cromatograma do poliol ORDEG em que se pode observar que, em 26 minutos eluíu o composto monoéster majoritário, já que cerca de 93,38% da composição é de monoéster, e em 29 minutos eluíram os compostos diacil com 3,57% e 0% de triacilglicerol, outros compostos como ácidos graxos livres ou derivados das reações eluíram em 23 minutos somando 3,04% da composição no cromatograma. Portanto, para efeito comparativo a reação de transesterificação com catálise homogênea forneceu conversão de 93% e a catálise heterogênea que rendeu, no máximo, 41% de monoacil.

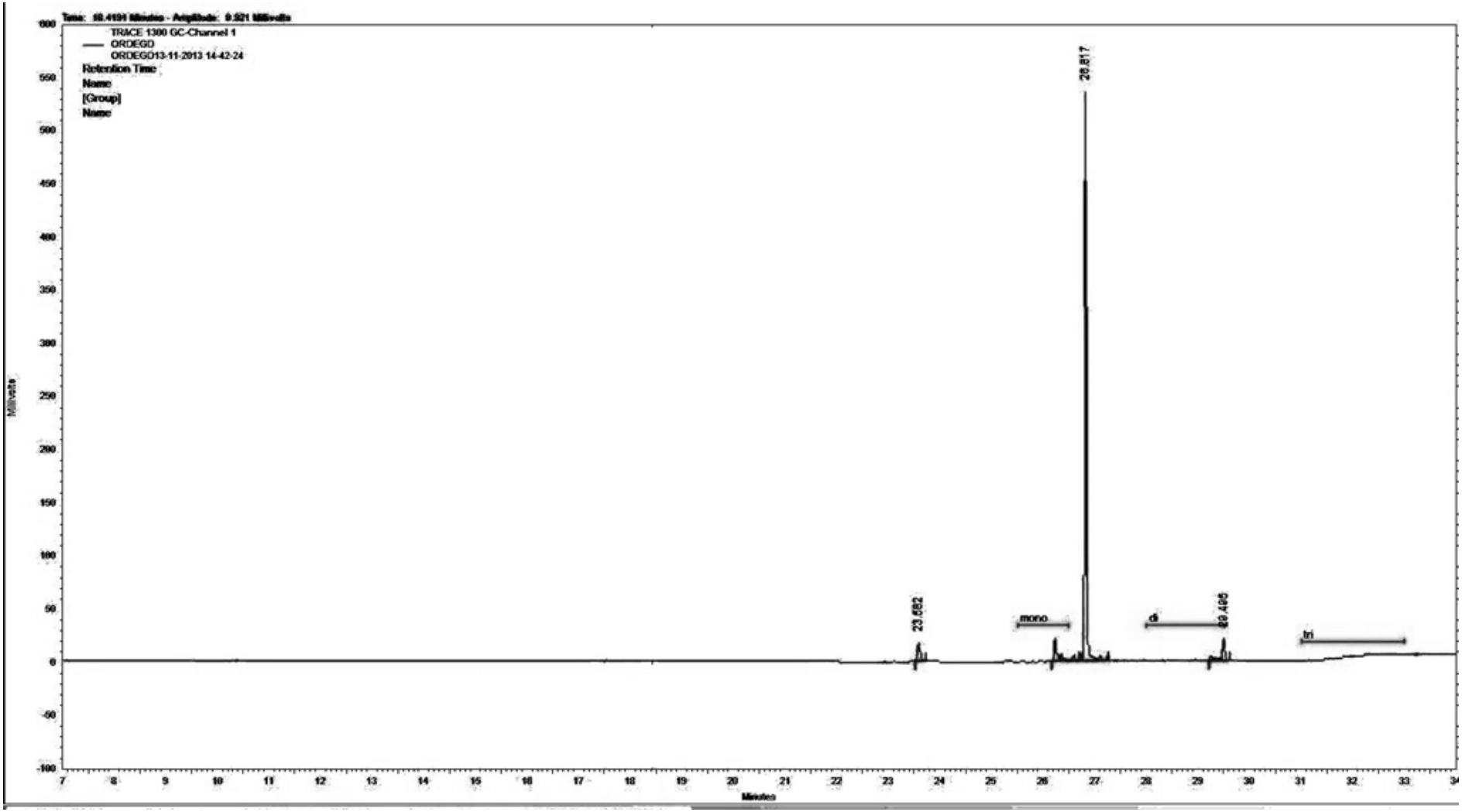


Figura 78: Cromatograma em fase gasosa do poliol ORDEG obtido por transesterificação do óleo de rícino em catálise homogênea.

Para o poliol ORBDO obteve-se, de acordo com a cromatografia (Figura 79) a eluição de compostos monoacil em 26 minutos que compõem cerca de 78%; em 29 minutos eluíram compostos diacil que correspondem a 17,46% do total de compostos no cromatograma Não há indícios de compostos triacilglicerol. Em 23 minutos eluíram compostos como ácidos graxos livres e subprodutos de reação totalizando 4,54%. Pode-se observar no cromatograma dois tipos de produto monoacil, este resultado é um indicativo de que houve reação paralela com o glicerol no meio reacional que competiu com o 1,4-butanodiol na reação de substituição nucleofílica. Este tipo de competição pode ter acontecido também na reação de obtenção do poliol ORDEG, contudo, há a presença de apenas uma banda cromatográfica na região de monoacil, isto pode ser explicado devido à polaridade dos compostos formados serem semelhantes ou muito próximas no caso da competição entre o glicerol e o dietilenoglicol.

Fazendo novamente um estudo comparativo entre as reações de transesterificação com o catalisador heterogêneo e o homogêneo novamente se observa a superioridade da catálise homogênea em que houve a conversão em monoéster de 78% enquanto que, na catálise heterogênea obteve-se conversão máxima de monoéster de 39%. E comparando-se a conversão dos dois polióis na catálise homogênea nas mesmas condições a melhor conversão de 93% em monoéster para o poliol ORDEG, possivelmente devido à sua estrutura mais polar tenha favorecido um alcóxido intermediário mais estável.

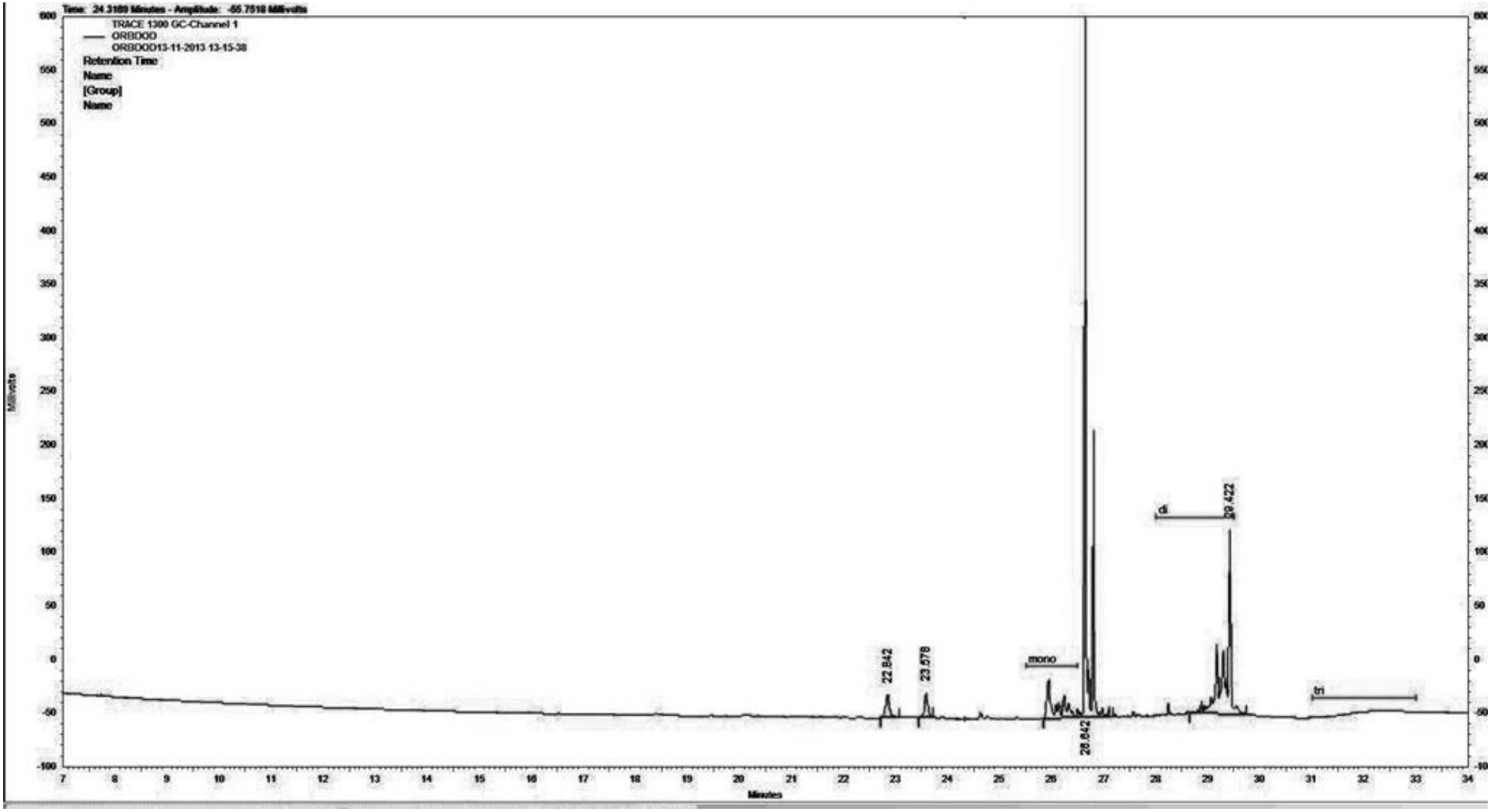


Figura 79: Cromatograma em fase gasosa do poliol ORBDO obtido por transesterificação do óleo de rícino em catálise homogênea.

6.5.5- Determinação do índice de hidroxila

A análise do índice de hidroxila revelou os seguintes dados (Tabela 45). O óleo de rícino apresentou um valor de hidroxila de acordo com dados da literatura. Por outro lado, os produtos das reações de transesterificação apresentaram valores baixos principalmente nos experimentos empregando 1,4-butanodiol como substrato. O baixo valor de hidroxila está coerente com dos dados obtidos por cromatografia em fase líquida em que o componente majoritário é o triacilglicerídeo. O nº 3 apresentou maior valor de hidroxila e também foi o experimento em que se obteve maior formação de substâncias de alta massa molar, nas condições mais severas do planejamento.

Tabela 45: Valores dos índices de hidroxila para os experimentos com catálise heterogênea de Amberlyst-15®.

AMOSTRA	IOH DEG	IOH 1,4-BDO
ÓLEO DE RÍCINO	159,10 ± 0,1	159,10 ± 0,1
1 experimento	243,52 ± 1,2	162,05 ± 2,4
2 experimento	260,81 ± 1,7	193,23 ± 1,3
3 experimento	268,76 ± 1,5	222,69 ± 2,7
4 experimento	277,33 ± 2,1	187,06 ± 1,9
5 experimento	270,12 ± 2,0	189,53 ± 2,8
6 experimento	272,92 ± 1,9	171,68 ± 2,7
7 experimento	290,04 ± 1,8	172,97 ± 2,3
8 experimento	296,45 ± 1,5	176,44 ± 2,9
9 experimento	266,15 ± 1,6	200,94 ± 2,5

Os índices de hidroxila encontrados para os polióis ORDEG apresentaram valores superiores aos polióis ORBDO nas mesmas condições empregadas no planejamento.

Os valores de índice de hidroxila para os polióis sintetizados através de transesterificação com catálise homogênea estão dados na Tabela 46. Em teoria, na conversão total do triacilglicerídeo encontrado no óleo nos produtos di- ou monossubstituídos, o número de hidroxila livre aumenta à medida que uma maior quantidade de produto substituído é formado, portanto, o valor esperado para o índice de hidroxila para uma reação com boa conversão deve ser maior que o valor encontrado para o próprio óleo de rícino.

Tabela 46: valores dos índices de hidroxila dos polióis derivados do óleo de rícino obtidos por transesterificação homogênea de KOH.

AMOSTRA	IOH (mg.g^{-1} KOH)	FUNCIONALIDADE
ÓLEO DE RÍCINO	159,10 ± 0,1	2,8
ORDEG	272,56 ± 0,2	1,6
ORBDO	232,94 ± 0,2	1,4

Os valores determinados para os derivados de óleo de rícino sintetizados mostram que eles podem ser aplicados como polióis na obtenção de poliuretanos, sejam eles adesivos, espumas ou elastômeros.

6.5.6- Determinação do índice de acidez norma ASTM D664

Os dados obtidos para as dosagens de grupos carboxila (Tabela 47) revelaram que os ésteres possuem maior quantidade de ácidos graxos livres que o respectivo óleo de rícino. Segundo a norma ASTM D664 para fins de aplicação do óleo como matriz para a obtenção do éster etílico ou metílico, é recomendável que o índice de acidez seja menor do que 1,0 para a obtenção de bons rendimentos na reação de formação do éster (transesterificação), contudo, a norma não especifica outros tipos de ésteres.

Tabela 47: Valores determinados para os índices de acidez (IA) método da norma ASTM D664 para os polióis ORDEG e ORBDO obtidos por catálise homogênea.

AMOSTRAS	IA (mg.g^{-1} KOH)
ÓLEO DE RÍCINO	0,90 ± 0,2
ORDEG	1,49 ± 0,2
ORBDO	1,75 ± 0,2

Os polióis obtidos ORDEG e ORBDO apresentaram índices de acidez superiores ao do óleo de rícino puro, devido à presença de maior quantidade de ácidos graxos livres, já que por definição, o índice de acidez é definido como a massa de KOH em miligramas, gasta na neutralização de ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra.

6.5.7- Ensaio reológico do óleo de rícino e dos polióis

A análise reológica determinou a viscosidade dinâmica (μ), em temperatura constante, para o óleo de rícino e seus derivados, os polióis ORDEG e ORBDO (Tabela 48). Com o estudo comparativo da viscosidade dinâmica do óleo e dos polióis verificou-se que a viscosidade observada para o óleo de rícino é muito maior μ = 956,33 cP (Figura

80). Como já foi comentado em geral, a viscosidade aumenta com o comprimento da cadeia carbônica. Como a reação de transesterificação quebra as cadeias de triacilglicerol, portanto, os produtos possuem viscosidade menor que o óleo de partida.

Tabela 48: Análise reológica do óleo de rícino e dos seus derivados obtidos por catálise homogênea. Spindle SC4- 18.

CONDIÇÕES*	**ÓLEO DE RÍCINO**	**ORDEG**	**ORBDO**
VISCOSIDADE (Cp)	956,33 ± 9,9	123,64 ± 0,05	190,71 ± 4,1
TORQUE (%)	82,9 ± 0,8	74,2 ± 0,05	76,3 ± 1,6
TENSÃO DE CISALHAMENTO ($D.cm^{-2}$)	32,82 ± 0,3	29,38 ± 0,05	30,21 ± 0,6
VELOCIDADE (rpm)	2,60	18,00	12,00
VELOCIDADE DE CISALHAMENTO (s^{-1})	3,43	23,76	15,84

***** Tempo 30s. Temperatura 20,20 °C; Temperatura do banho 20 °C, cP = mPa

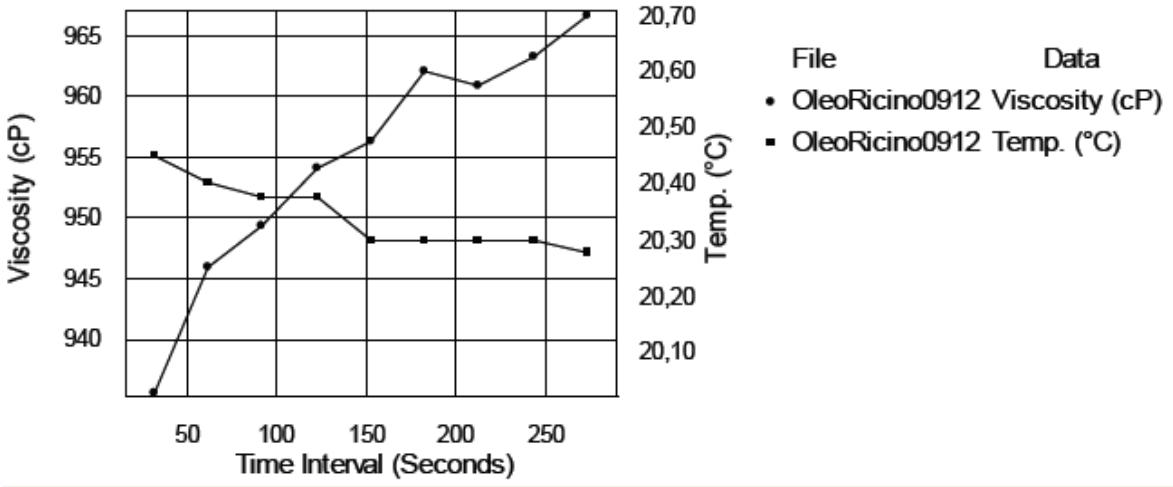


Figura 80: Ensaio de viscosidade dinâmica do óleo de rícino.

A menor viscosidade encontrada foi para o poliol ORDEG μ =123,64 cP (Figura 81), este resultado está em concordância com a análise cromatográfica em que 93% da composição do poliol está na forma de monoéster.

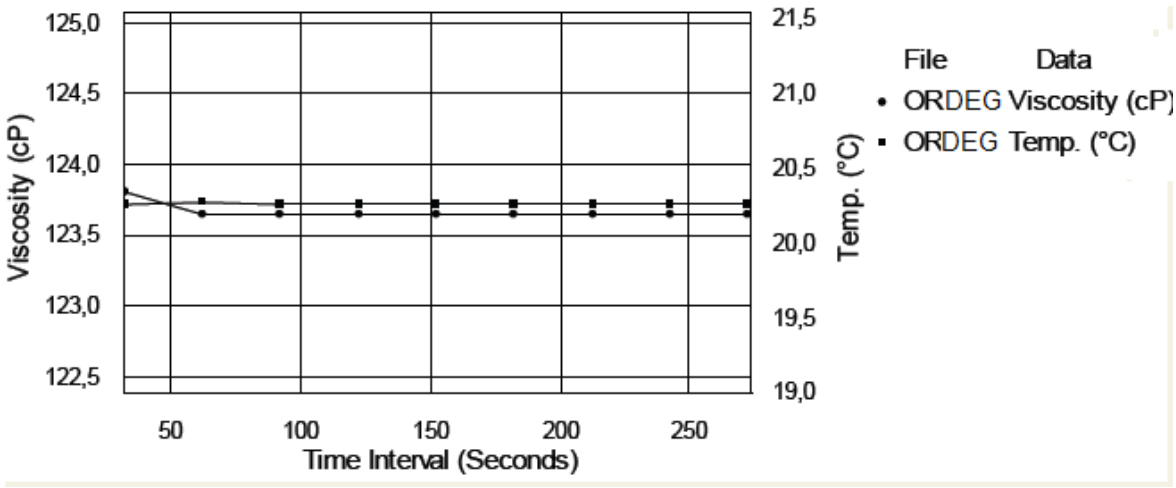


Figura 81: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol ORDEG.

A viscosidade do poliol ORBDO (μ = 190,71) dada na Figura 82, é menor que a do seu precursor o óleo de rícino e ligeiramente superior ao poliol ORDEG, este dado está em conformidade com o resultado cromatográfico, em que se observou a presença de 17% de éster dissubstituído.

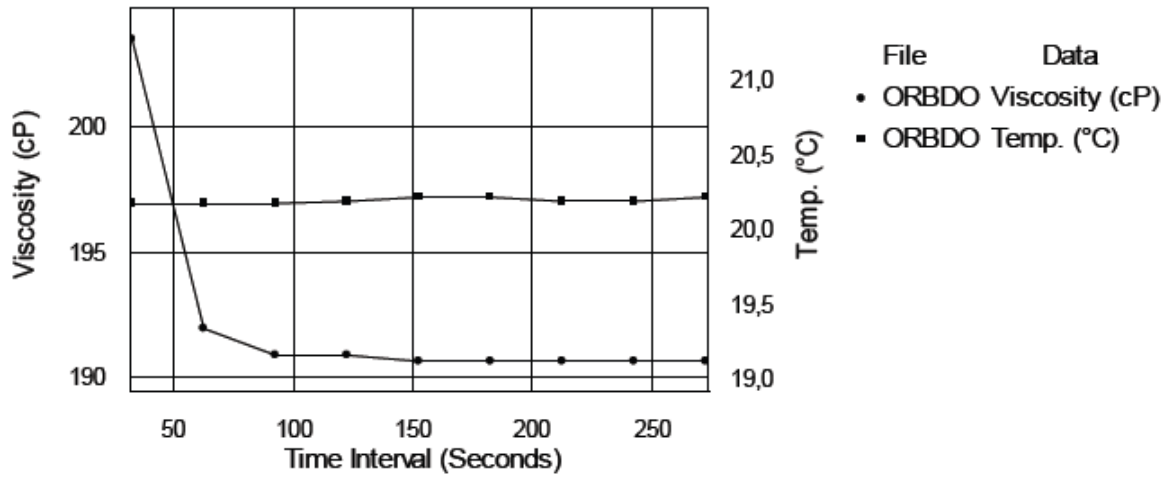


Figura 82: Ensaio de viscosidade dinâmica do poliol ORBDO.

O ensaio reológico possibilitou determinar a viscosidade dinâmica para o óleo de rícino e seus derivados, sendo considerados fluídos Newtonianos.

6.6- Síntese dos adesivos de poliuretano

Após a síntese e caracterização dos polióis derivados do óleo de rícino a partir da catálise homogênea, foram preparados os adesivos de poliuretano para aplicação em moldes de madeira.

6.6.1- Síntese dos adesivos com o poliol derivado de óleo de rícino-dietilenoglicol e diisocianato de tolileno

Os adesivos de poliuretano foram obtidos através do método one-shot, isto é, em uma única etapa reacional. Cálculos para a obtenção dos adesivos são mostrados abaixo [167]:

Para um PU com NCO/OH = 1,3 com poliol ORDEG (IOH = 272,56 mg.g^{-1} KOH) e TDI:

56,11 g ---------- 1 Eq OH

272,56. 10^{-3}g ----------x Eq OH

x = 4,856.10^{-3} Eq OH

4,856.10^{-3} Eq OH ------- 1g amostra

1 Eq OH ---------- y

y = 205,93 g (contém 1 Eq OH)

Para um PU com 0% de NCO $_{livre}$

1 Eq OH --------- 1Eq NCO

205,93 g ---------- 87 g

100 g ---------- w

w = 42,247 g

Para um PU com 30% de NCO $_{livre}$

42,247 g ------- 100%

i g --------- 30%

i = 12,67 g NCO$_{livre}$

30% de NCO $_{livre}$ = 42,247 g + 12,67 g = 55,34g

100 g PP ---------- 30g

205,93 + 55,34 + m TDI $_{livre}$---------- m NCO/ TDI

m TDI = 435,45 g

m PP = 205,93 + 435,45 + 55,34 ⇒ m PP = 696,72 g

Para 100 g:

TDI

696,72 g PP ---------- 435,45 g TDI $_{livre}$

100 g ---------- t

t = 62,5 g ----- 80% pureza

t' --------- 100%

t' = 78,12 g

Poliol ORDEG

696,72 g ---------- 205,93 g (em função do IOH)

78,12 g ---------- p

p = 23,09 g

Agente de reticulação GLY

1 Eq OH ---------- 1 Eq NCO

30,69 g ---------- 87 g

g ----------12,67 g

g = 4,47 g ------ 99,5%

g' -------100%

g' = 4,49 g

Ao final da reação, a solução (em metil-etil-cetona) apresentou uma coloração amarelada (Figura 83) Devido à alta reatividade do TDI as reações foram conduzidas em banho de gelo para que a polimerização se desse controlada e lentamente. Caso contrário, a polimerização procede de maneira muito rápida ocorrendo efeito gel, mesmo em solução.

Figura 83: Aparelhagem de laboratório empregada na síntese dos adesivos de poliol de óleo de rícino-dietilenoglicol (OR-DEG) e diisocianato de tolueno (TDI) com glicerol (GLY) como agente de reticulação NCO/OH = 1,1.

Os adesivos de PU à base de poliol de óleo de rícino-dietilenoglicol (OR-DEG) e diisocianato de tolueno (TDI) foram vertidos em moldes de madeira ou vidro (FIGURA 84). Os adesivos possuem colocação amarela são transparentes, rígidos e quebradiços.

Figura 84: Adesivos de poliuretano com poliol derivado de óleo de rícino- dietilenoglicol (OR-DEG/ TDI/ DEG), NCO/OH= 1,2.

Os adesivos foram sintetizados com diferentes razões NCO/OH = 1,05; 1,1; 1,2 e 1,3 que influenciaram diretamente na flexibilidade e na adesão dos materiais. Os adesivos curaram em menos de 24h a temperatura ambiente, deixados apenas em capela para a evaporação do solvente e cura. As frações que foram colocadas em molde de vidro não tiveram boa adesão e o filme polimérico descolou totalmente, fenômeno observado para todas as composições. Já para os moldes de madeira de pinus e palito (usados para testar a adesão) os polímeros tiveram adesão total.

6.6.2- Síntese dos adesivos de poliuretano a partir do poliol derivado de óleo de rícino-dietilenoglicol com diisocianato de hexametileno

Os adesivos foram preparados de maneira análoga à empregada para os anteriores. Ao final da reação a solução apresentou coloração branco leitoso. O processo de polimerização ocorreu com aquecimento de 40ºC pois o diisocianato de hexametileno é menos reativo que o TDI. Contudo, a polimerização foi conduzida em solução, para que não ocorresse efeito gel.

Os adesivos de PU à base de ORDEG foram vertidos em moldes de madeira e de vidro e a solução se tornou ligeiramente viscosa (Figura 85). O solvente volatilizou durante a cura dos materiais poliméricos a temperatura ambiente, em capela. Ao final os adesivos apresentaram uma colocação branco opaca, mostraram-se rígidos e quebradiços.

Figura 85: Adesivos de poliuretano à base de poliol derivado de óleo de rícino-dietilenoglicol (OR-DEG) com HDI e glicerol como agente de reticulação NCO/OH = 1,1.

Os adesivos de PUs foram obtidos com diferentes razões NCO/OH = 1,05; 1,1; 1,2 e 1,3 que influenciaram diretamente na flexibilidade e na propriedade de adesão dos

materiais. Os filmes poliméricos mostraram adesão a todos os moldes usados (vidro e madeira), não descolando após a cura completa.

6.6.3- Síntese dos adesivos de poliuretano a partir do poliol derivado de óleo de rícino-1,4-butanodiol com diisocianato de tolileno

Os adesivos de poliuretano foram obtidos através do método one-shot. Ao final da reação, a solução (em metil-etil-cetona) apresentou uma coloração amarelada. Devido à alta reatividade do TDI as reações foram conduzidas em banho de gelo para garantir que a polimerização fosse controlada e lenta. Caso contrário, pode ocorrer efeito gel, mesmo em solução. Os PU curados apresentaram cor amarela transparente e mostraram-se rígidos (Figura 86)

Figura 86: Adesivo de ORBDO/TDI/BDO NCO/OH = 1,1.

6.6.4- Síntese dos adesivos de poliuretano a partir do poliol derivado de óleo de rícino-1,4-butanodiol com diisocianato de hexametileno

Os adesivos foram preparados como descrito anteriormente. Ao final da reação a solução apresentou coloração branca leitosa. O processo de polimerização ocorreu com aquecimento de 40ºC conforme o sistema ORDEG-HDI. A polimerização foi conduzida em solução, para que não ocorresse efeito gel.

Figura 87: Adesivo de ORBDO/HDI/BDO NCO/OH = 1,3.

Ao final os adesivos apresentaram uma coloração branco amarelado opaco, mostraram-se rígidos e quebradiços(Figura 87). Algumas composições soltaram após a cura nos moldes de madeira, porém, mantiveram unidos os moldes de vidro.

6.6.5- Caracterização dos adesivos de poliuretano

6.6.5.1- Calorimetria exploratória diferencial

A avaliação térmica dos adesivos de (ORDEG/TDI) por DSC revelou que os materiais apresentaram uma ou duas Tg's, uma do segmento flexível, abaixo de 100°C e outra relacionada ao segmento rígido acima de 100°C, (Tabela 49). A amostra com DEG e 1,4-butanodiol como extensor de cadeia, apresentaram as duas transições considerando que ambas tem a mesma razão NCO/OH = 1,2 e a amostra com glicerol na formulação apresentou uma Tg. As amostras com maior razão NCO/OH = 1,3, mostrou apenas a Tg do segmento rígido.

Tabela 49: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORDEG/TDI.

AMOSTRA	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)
ORDEG/TDI/GLY NCO/OH = 1,2	---	160,1
ORDEG/TDI/DEG NCO/OH = 1,2	41,6	166,1
ORDEG/TDI/BDO NCO/OH = 1,2	71,10	158,1
ORDEG/TDI/BDO NCO/OH = 1,3	71,8	123,0
ORDEG/TDI/DEG NCO/OH = 1,3	79,1	166,1
ORDEG/TDI/GLY NCO/OH = 1,3	---	167,0

Os termogramas dos adesivos de ORDEG/HDI mostrados na Figura 88 e os valores da Tabela 36 revelaram que os polímeros apresentaram uma ou duas

temperaturas de transição vítrea (Tg). A primeira Tg está relacionada com o segmento flexível variando de 23,3 a 98,9 °C e a segunda Tg acima de 150°C para todas as amostras, refere-se à transição correspondente ao segmento rígido.

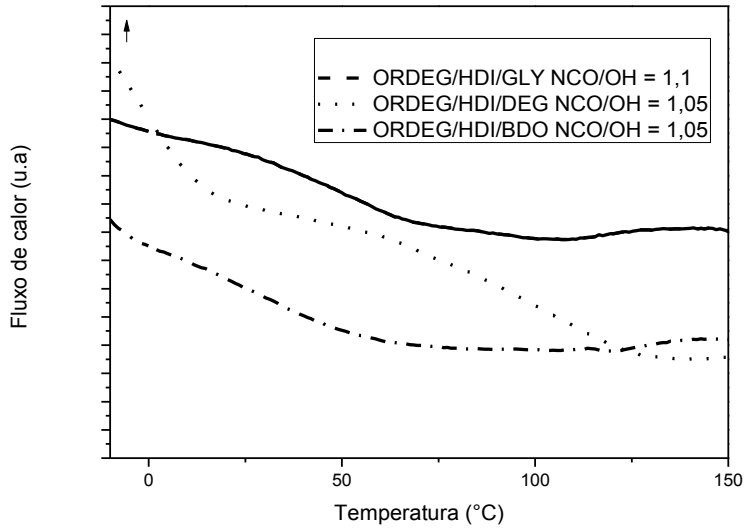


Figura 88: Termogramas das amostras de adesivos ORDEG/HDI.

Os termogramas de PU ORDEG (Tabela 50) mostraram que as amostras com maior teor de NCO/OH apresentaram uma única Tg correspondente ao segmento rígido acima de 150°C. A amostra de ORDEG/HDI/GLY NCO/OH = 1,3 revelou a maior Tg de 172,9°C indicando maior reticulação. As demais amostras com menor teor de NCO/OH exibiram as temperaturas de transição vítrea tanto do segmento flexível quanto do segmento rígido.

Tabela 50: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORDEG/HDI.

AMOSTRA	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)
ORDEG/HDI/GLY NCO/OH = 1,3	---	172,9
ORDEG/HDI/BDO NCO/OH = 1,3	---	156,5
ORDEG/HDI/GLY NCO/OH = 1,2	98,9	150,2
ORDEG/HDI/BDO NCO/OH = 1,2	95,1	153,4
ORDEG/HDI/DEG NCO/OH = 1,2	57,1	158,1
ORDEG/HDI/GLY NCO/OH = 1,1	56,6	154,5
ORDEG/HDI/DEG NCO/OH = 1,1	32,3	156,0
ORDEG/HDI/GLY NCO/OH = 1,05	49,6	155,8
ORDEG/HDI/BDO NCO/OH = 1,05	24,3	154,5
ORDEG/HDI/DEG NCO/OH = 1,05	23,3	155,2

Os dados obtidos para os adesivos com o poliol ORBDO são dados na Figura 89 e na Tabela 51.

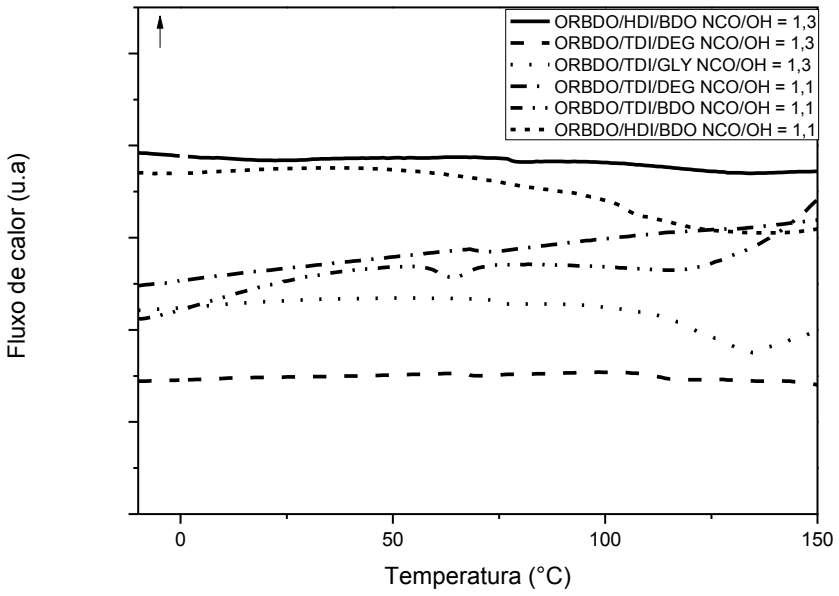


Figura 89: Termogramas dos adesivos ORBDO/TDI e ORBDO/HDI.

Tabela 51: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORBDO/TDI.

AMOSTRA	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)
ORBDO/TDI/DEG NCO/OH = 1,1	62,8	---
ORBDO/TDI/DEG NCO/OH = 1,3	55,4	105,9
ORBDO/TDI/BDO NCO/OH = 1,3	73,5	128,8
ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,1	90,5	---
ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,3	112,3	156,4

Os dados da Tabela 51 mostram que as amostras com NCO/OH = 1,1 mostraram apenas a temperatura de transição vítrea do segmento flexível, e as amostras com NCO/OH = 1,3 exibiram duas Tgs, a do segmento flexível e a do segmento rígido, sendo que as maiores temperaturas de transição vítrea correspondem ao PU de ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,3, com a primeira Tg em 112,3°C e a segunda Tg em 156,4°C. Os dados obtidos a partir dos termogramas das amostras de com ORBDO/HDI são mostrados na Tabela 52 e Figura 89 mostraram temperaturas de transição vítrea do segmento flexível e rígido e a amostra ORBDO/HDI/BDO NCO/OH = 1,3.

Tabela 52: Dados de calorimetria exploratória diferencial dos adesivos ORBDO/HDI.

AMOSTRA	Tg 1 (°C)	Tg 2 (°C)
ORBDO/HDI/BDO NCO/OH = 1,3	64,8	103,7
ORBDO/HDI/DEG NCO/OH = 1,1	63,8	108,0
ORBDO/HDI/DEG NCO/OH = 1,3	77,6	113,6
ORBDO/HDI/GLY NCO/OH = 1,05	72,6	109,2

Com base nos eventos endotérmicos dos adesivos de poliuretanos pode-se dizer que os adesivos com razão NCO/OH = 1,1 apresentaram altas temperaturas de transição vítrea e que os adesivos com maior teor de segmento rígido NCO/OH = 1,3 de modo geral apresentaram apenas a transição do segmento rígido acima de 100ºC.

6.5.5.2- Análise termogravimétrica

Foram analisados os adesivos de poliuretano do poliol ORDEG com os diisocianatos (1,6-hexametileno e 2,4-tolileno). A avaliação termogravimétrica dos adesivos à base de poliol derivado de óleo rícino-dietilenoglicol e diisocianato de hexametileno (ORDEG/HDI) mostrou que os mesmos possuem três estágios de degradação. O primeiro refere-se à quebra das ligações uretânicas e o segundo e terceiro estão relacionados ao processo de decomposição do esqueleto carbônico do poliol [139,163]. Pode-se observar na Figura 90 e na Tabela 53, que a amostra contendo GLY na sua composição com razão NCO/OH = 1,2 (Figura 90) apresentou temperatura inicial de degradação maior que a amostra (Figura 90) com dietilenoglicol com razão NCO/OH = 1,3. Este comportamento deve-se ao fato do glicerol proporcionar maior grau de reticulação ao polímero. A amostra (Figura 90) com 1,4-butanodiol como extensor de cadeia com razão NCO/OH= 1,05 apresentou apenas duas etapas de degradação. Não foi observado o mesmo comportamento para a amostra com dietilenoglicol como extensor de cadeia (Figura 90).

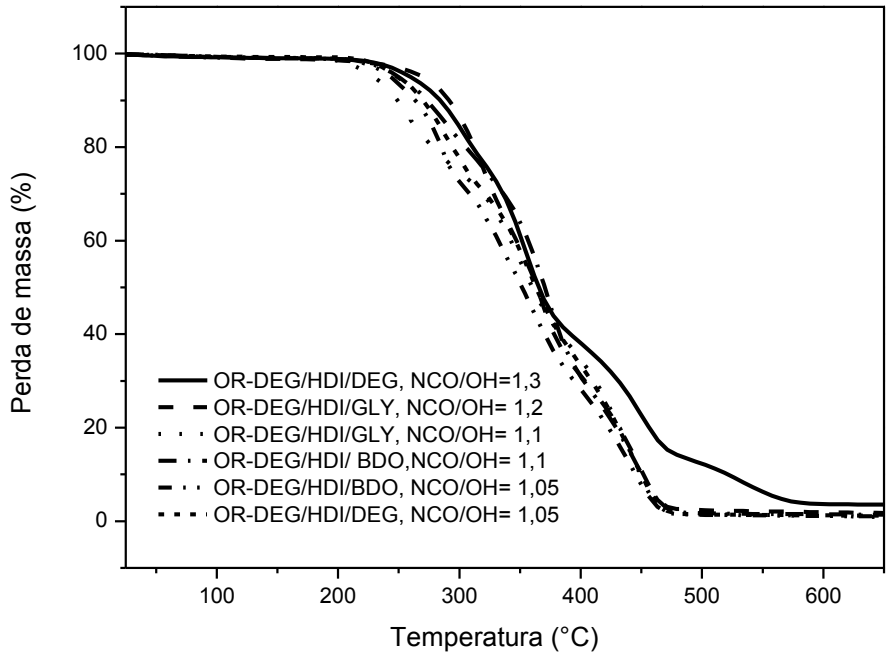


Figura 90: Gráficos de análise termogravimétrica dos adesivos de poliuretano ORDEG/HDI, em atmosfera oxidante.

Tabela 53: Dados de análise termogravimétrica para os adesivos do poliol ORDEG/HDI.

AMOSTRA	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
ORDEG/HDI/DEG NCO/OH = 1,3	228	322	479
ORDEG/HDI/GLY NCO/OH = 1,2	220	338	385
ORDEG/HDI/GLY NCO/OH = 1,1	201	307	385
ORDEG/HDI/BDO NCO/OH = 1,1	205	322	393
ORDEG/HDI/BDO NCO/OH = 1,05	200	388	---
ORDEG/HDI/DEG NCO/OH = 1,05	199	300	387

De modo geral para todas, as amostras de adesivos com 2,4-diisocianato de tolileno possuem temperaturas iniciais de degradação próximas como pode ser visualizado na Figura 91, e na Tabela 54. Duas amostras apresentaram três estágios de degradação, ORDEG/TDI/ DEG, NCO/OH = 1,1 e ORDEG/TDI/GLY, NCO/OH = 1,1, ambas possuem a menor razão de segmento rígido para esta série. Enquanto as demais amostras com maior relação NCO/OH, isto é, maior quantidade de segmento rígido apresentaram dois estágios de degradação. A amostra ORDEG/TDI/DEG, NCO/OH = 1,3 (Tabela 54) apresentou temperatura inicial de degradação mais baixa que as demais este comportamento pode ser atribuido à eliminação de solvente , ou a degradação de componentes minoritários provonientes do óleo de rícino [114].

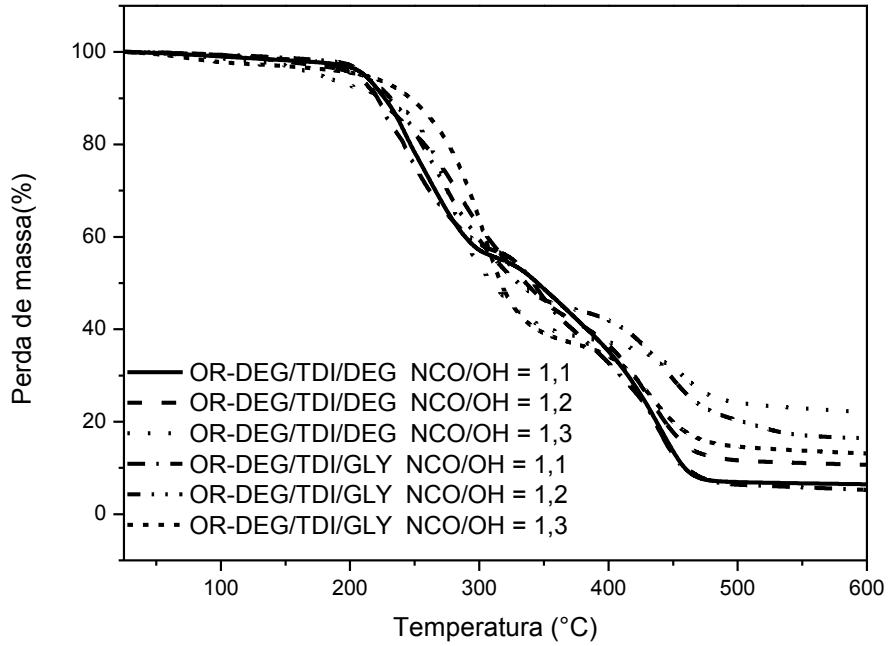


Figura 91: Curvas de análise termogravimétrica dos adesivos de poliuretano ORDEG/TDI, em atmosfera oxidante.

Tabela 54: Resultados de análise termogravimétrica para os adesivos do poliol derivado ORDEG/TDI.

AMOSTRA	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
ORDEG/TDI/ DEG NCO/OH = 1,1	176	306	359
ORDEG/TDI/DEG NCO/OH = 1,2	180	371	---
ORDEG/TDI/DEG NCO/OH = 1,3	135	211	398
ORDEG/TDI/GLY NCO/OH = 1,1	181	312	384
ORDEG/TDI/GLY NCO/OH = 1,2	184	386	---
ORDEG/TDI/GLY NCO/OH = 1,3	188	390	---

Comparando-se o comportamento de degradação térmica das amostras com isociantato alifático ou aromático pode-se verificar que os adesivos preparados a partir do diisocianato de hexametileno possuem temperaturas iniciais de degradação superiores aos que os adesivos preparados de diisocianato de 2,4-tolileno. Estes resultados podem ser atribuídos ao fato de que o sistema aromático é mais fácil de degradar que o alifático. A interação intermolecular para o HDI se mostrou mais forte porque o polímero é linear e a cadeia é mais compacta, contudo, Somani *et.al*., (2003) [26] observaram comportamento oposto correlacionando poliuretanos de diferentes isocianatos.

As amostras de adesivos à base do poliol ORBDO/TDI apresentaram de dois a três estágios de degradação (Tabela 55). As amostras com menor teor de segmento rígido NCO/OH = 1,1 apresentaram temperaturas iniciais de degradação inferiores às amostras com maior teor de segmento rígido NCO/OH = 1,3. Os PUs ORBDO/TDI/BDO NCO/OH = 1,1, ORBDO/TDI/DEG NCO/OH = 1,3 e ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,1 apresentaram uma perda de massa de 2% que pode ser correspondente a substâncias termolábeis que se formaram durante a polimerização, portanto, as temperaturas referentes à quebras das ligações uretânicas iniciaram a partir de 288°C. O PU mais resistente à degradação térmica foi ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,3 com 314°C, na Figura 92 são dados os termogramas destas amostras.

Tabela 55: Dados de análise termogravimétrica para os adesivos do poliol derivado ORBDO/TDI.

AMOSTRA	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
ORBDO/TDI/ DEG NCO/OH = 1,1	298	453	---
ORBDO/TDI/DEG NCO/OH = 1,3	185	234	453
ORBDO/TDI/BDO NCO/OH = 1,1	175	288	447
ORBDO/TDI/BDO NCO/OH = 1,3	289	452	---
ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,1	195	308	436
ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,3	314	440	---

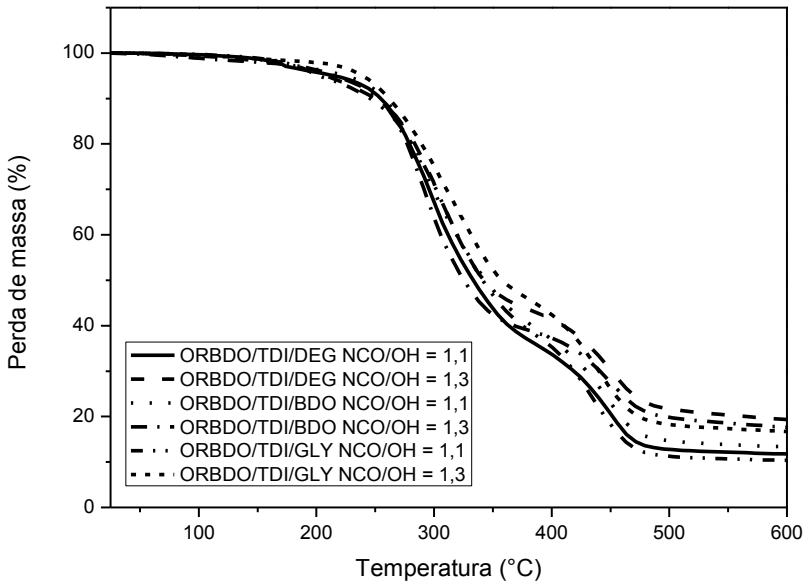


Figura 92: Curvas de análise termogravimétrica dos adesivos ORBDO/TDI, em atmosfera oxidante.

Avaliando os dados obtidos para análise por TGA dos adesivos do poliol ORBDO/HDI (Tabela 56) foram observados apenas dois estágios de degradação, o primeiro da quebra das ligações uretânicas e o segundo da quebra da cadeia do poliol ORBDO. Os polímeros mostraram-se bastantes resistentes à degradação térmica visto que as temperaturas iniciais estão acima de 350°C e a temperatura final foi praticamente a mesma para todas as amostras (aproximadamente 450°C). As curvas de TGA são mostradas na Figura 93.

Tabela 56. Dados de TGA para os adesivos do poliol derivado ORBDO/HDI.

AMOSTRA	T1 (°C)	T2 (°C)
(a) ORBDO/HDI/ DEG NCO/OH = 1,1	353	444
(b) ORBDO/HDI/DEG NCO/OH = 1,3	360	450
(c) ORBDO/HDI/BDO NCO/OH = 1,1	362	450
(d) ORBDO/HDI/BDO NCO/OH = 1,3	359	450
(e) ORBDO/HDI/GLY NCO/OH = 1,1	356	450
(f) ORBDO/HDI/GLY NCO/OH = 1,3	360	453

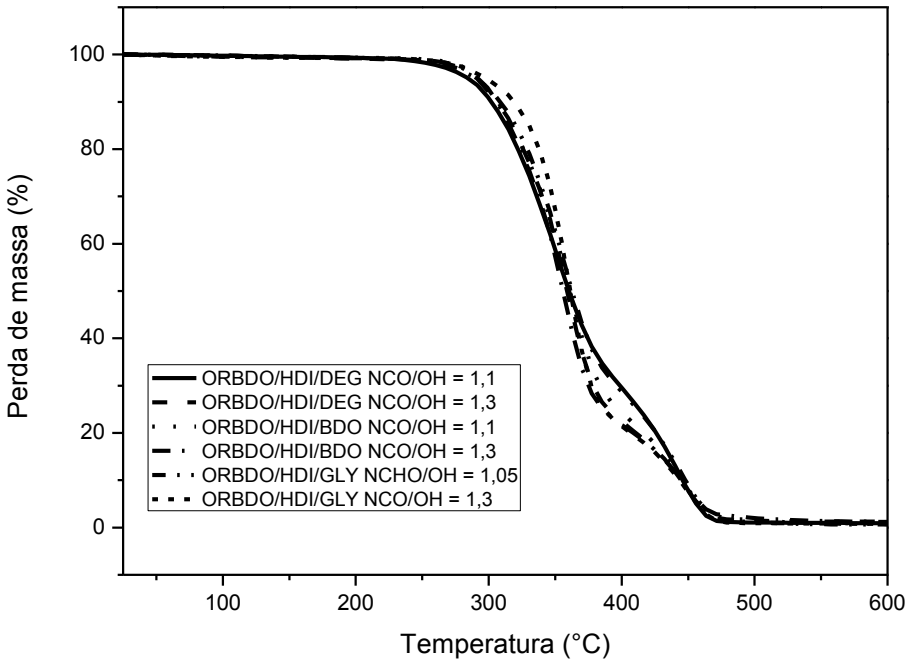


Figura 93: Curvas de análise termogravimétrica dos adesivos ORBDO/HDI, em atmosfera oxidante.

Em um estudo comparativo entre os PUs aromáticos e os alifáticos contrário à literatura e de acordo com os resultados obtidos para os adesivos com o poliol ORDEG

os alifáticos demonstraram maior estabilidade térmica, este comportamento deve-se ao melhor empacotamento das cadeias nos PUs alifáticos.

6.5.5.3- Ensaio mecânico de cisalhamento- ASTM D 2339

Tensão de cisalhamento também denominada tensão tangencial, é uma forma de tensão gerada por forças aplicadas a um corpo de prova em sentidos iguais ou opostos, na mesma direção, porém com intensidades diferentes, no material analisado. Um exemplo disso é a aplicação de forças paralelas, em sentidos opostos, como a gerada no corte em tesouras.

Uma força de corte é a componente tangencial da força que age sobre determinada superfície dividida pela área da superfície em que esta força atua, originando uma tensão de cisalhamento [168,169]. A tensão a que se refere é dada pela seguinte expressão (Equação 9)

Equação 9:

$$\tau = F/A$$

Em que:

τ = tensão de cisalhamento

F = força

A = área

O ensaio mecânico foi realizado em máquina de ensaio universal INSTRON 5567 e teve por princípio o deslizamento de duas placas paralelas de madeira, uma sobre a outra, unidas por adesivos de uretânicos. Desta forma, a carga aplicada às extremidades do corpo de prova em sentidos opostos caracteriza uma força tangencial que, dividido pela área central deste corpo define a tensão cisalhante ou tensão máxima, correspondente à quebra das cadeias poliméricas do adesivo que unem as placas de madeira.

A avaliação dos resultados obtidos para os adesivos de composição ORDEG/TDI/ DEG NCO/OH = 1,1 (Figura 94) permitiu determinar que os mesmos mostraram, como resistência média ao cisalhamento, um valor de 4MPa. Verificando-se que os corpos de prova que resistiram menos a esta tensão foram aqueles em que a aplicação do adesivo foi desuniforme e causou a ruptura precoce.

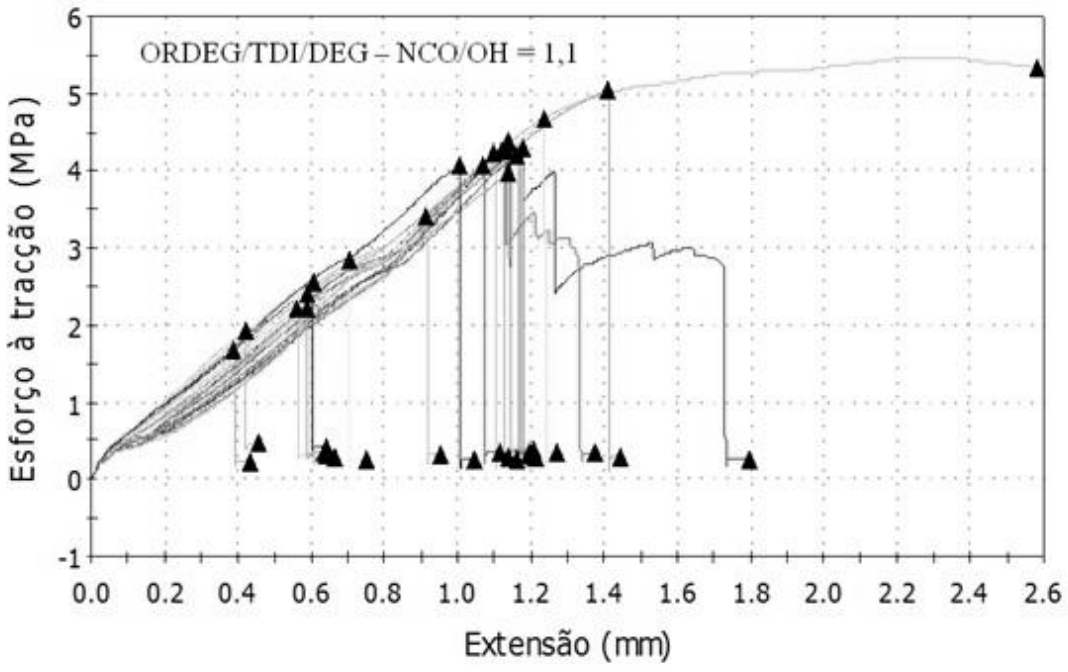


Figura 94: Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira ORDEG/TDI/DEG, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Para os adesivos de composição ORDEG/TDI/DEG, NCO/OH = 1,3 (Figura 95) ofereceram maior resistência quando submetidos à tração, apresentando tensões médias em torno de 5 MPa visto que, nestas composições de adesivos há maior teor de segmentos rígidos no polímero. Em algumas amostras houve a ruptura do corpo de prova de madeira, porém sendo mantida intacta a área sobre a qual estava o adesivo polimérico. Em cinco amostras analisadas não houve ruptura do corpo de prova, uma vez que este deslizou entre as garras do equipamento.

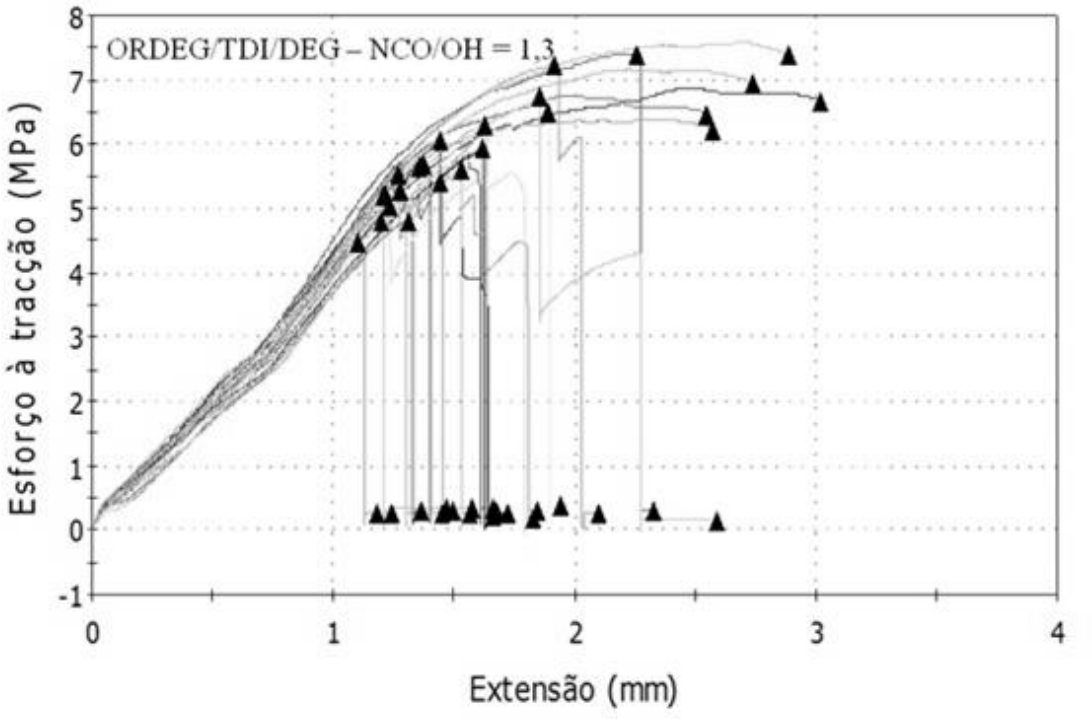


Figura 95: Ensaio de cisalhamento para o adesivo em madeira ORDEG/TDI/DEG NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

O adesivo ORDEG/TDI/GLY NCO/OH = 1,1 (Figura 96) apresentou uma tensão cisalhante média variando entre (5 a 6 MPa), sendo que este resultado que pode ser justificado pelo maior teor de reticulação das cadeias poliméricas relacionada aos adesivos com extensor de cadeia, como o adesivo de dietilenoglicol, fato explicado devido a algumas amostras não romperam e o corpo de prova deslizou entre as garras do equipamento.

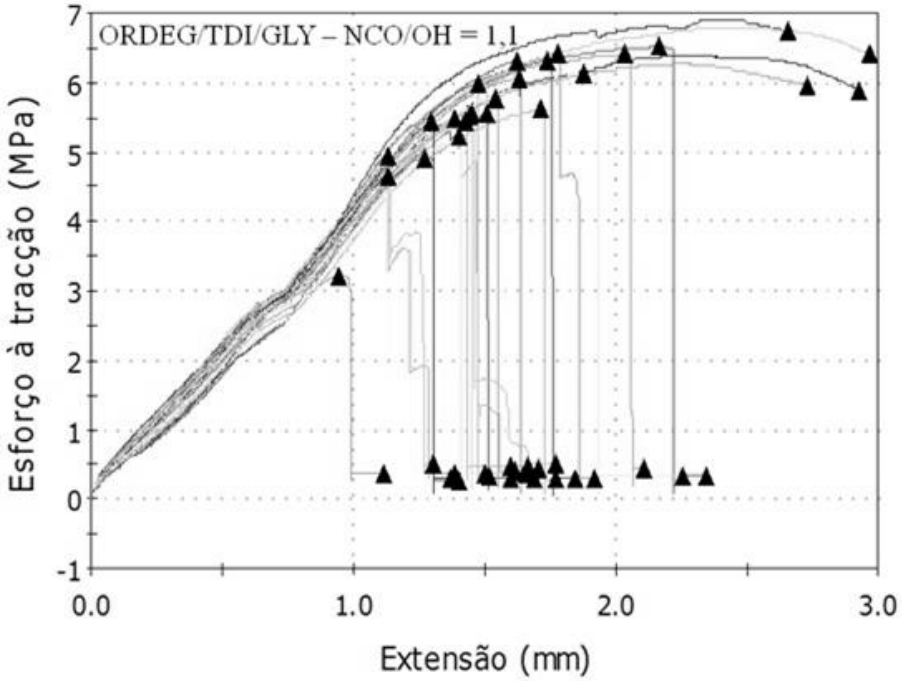


Figura 96: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/TDI/GLY, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Os adesivos de ORDEG/TDI/GLY, NCO/OH = 1,3 (Figura 97), mostraram tensão média de 6 MPa, sendo que 30% das amostras analisadas não romperam, demonstrando excelente resistência à tração.

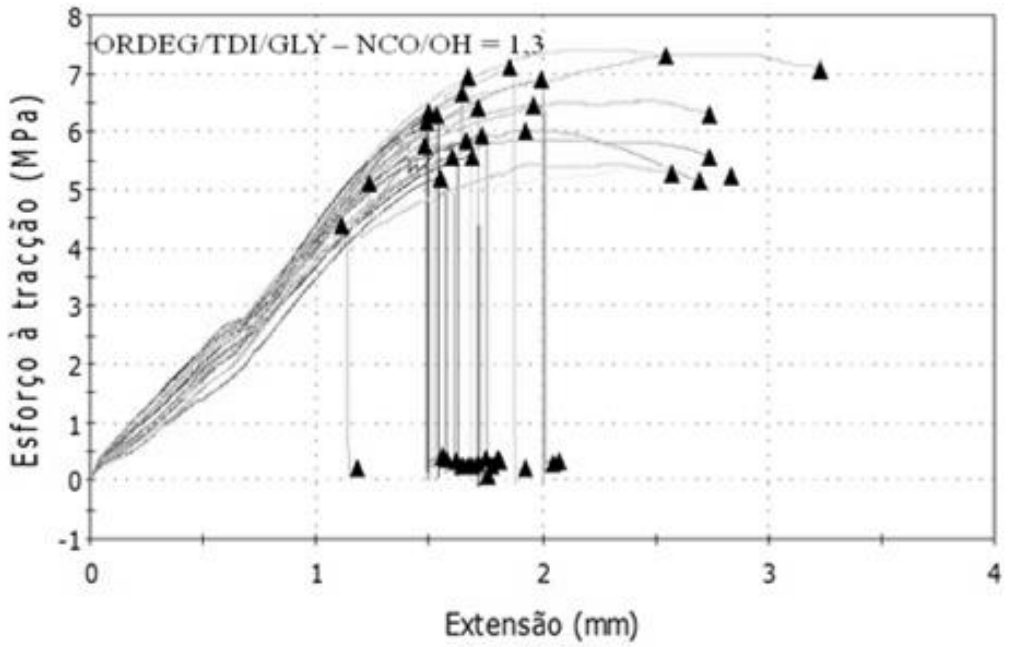


Figura 97: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/TDI/GLY, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Os adesivos de composição ORDEG/HDI/GLY, NCO/OH = 1,3 (Figura 98) foi a série de polímeros com isocianato alifático que mostrou melhor resultado. Obteve-se uma boa reprodutibilidade para estas amostras o que não aconteceu com outras As outras composições, empregando o isocianato HDI. Estas amostras alcançaram tensão cisalhante média de 5 MPa.

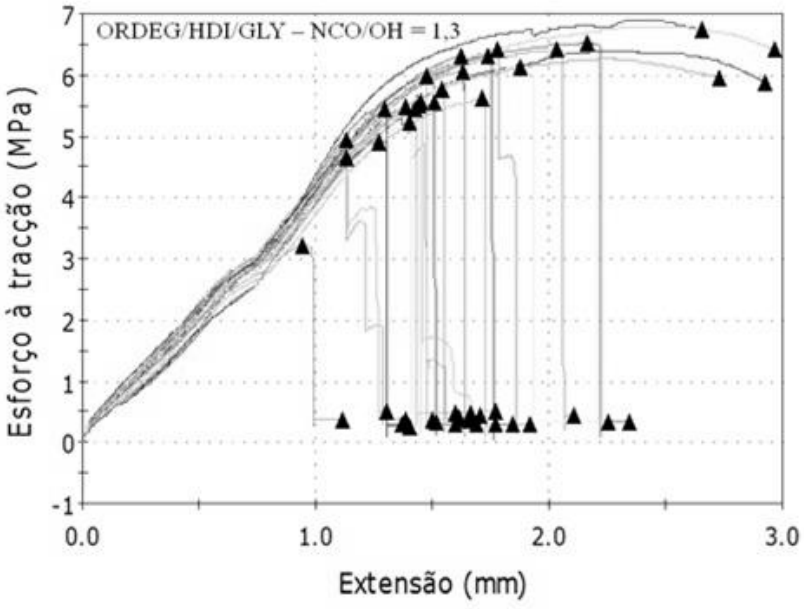


Figura 98: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/HDI/GLY, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Os adesivos ORDEG/HDI/DEG, NCO/OH = 1,3 (Figura 99) e ORDEG/HDI/GLY, NCO/OH = 1,3 (Figura 100) apresentaram baixa resistência ao cisalhamento visto que o valor médio não alcançou os 3 MPa. Alguns corpos de prova de ORDEG/HDI/GLY, NCO/OH = 1,3 e ORDEG/HDI/DEG, NCO/OH = 1,3 romperam imediatamente ao serem fixados nas garras do equipamento, demonstrando que a colagem das placas do corpo de prova foi ineficiente como pode ser visualizado nas Figuras 99 e 100.

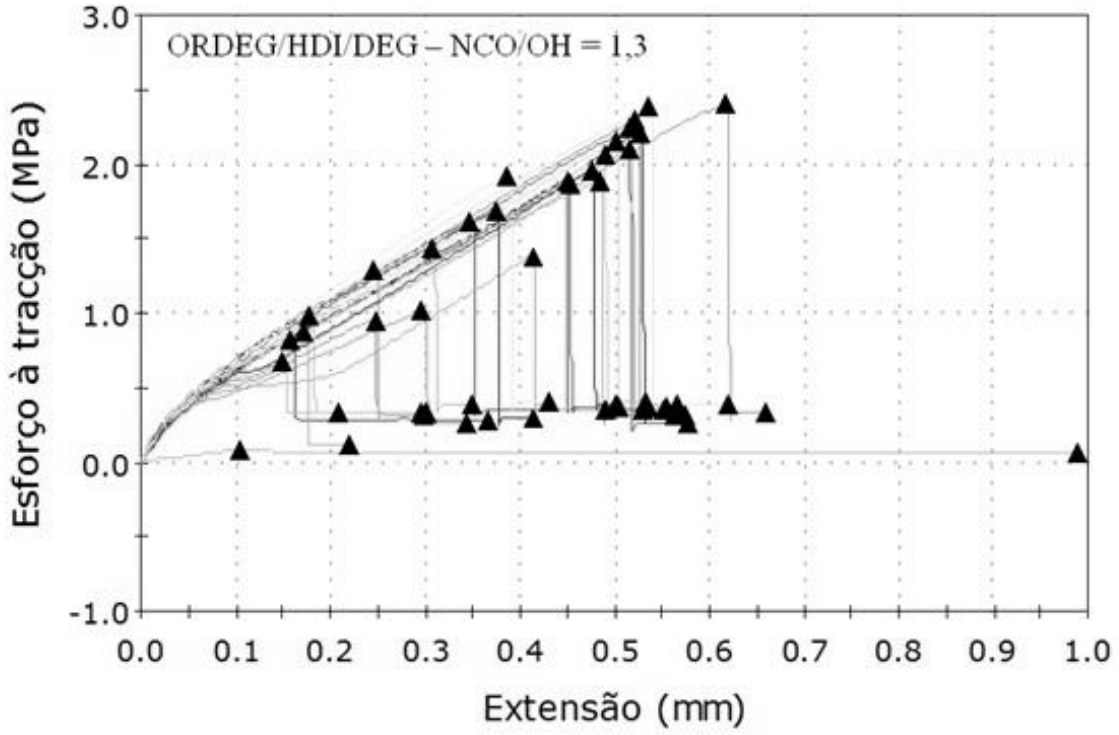


Figura 99: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/HDI/DEG, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

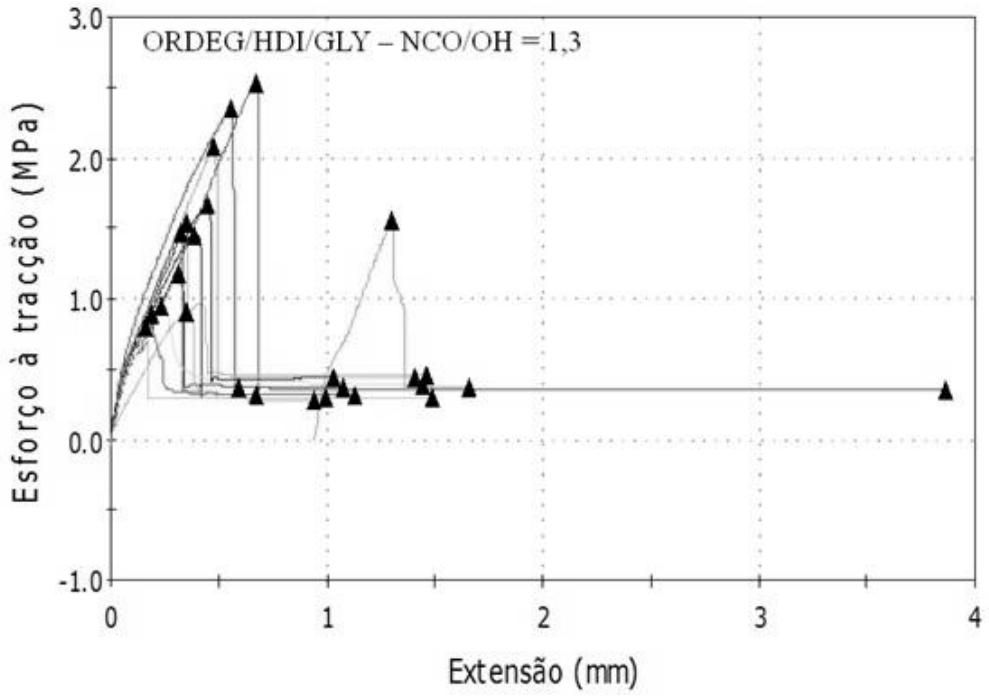


Figura 100: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORDEG/HDI/GLY, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Analisando a série de adesivos empregando o poliol ORBDO, pode-se concluir que os adesivos aromáticos apresentaram o mesmo perfil de resistência ao cisalhamento que os adesivos de ORDEG. A Figura 101 apresenta o perfil das amostras de ORBO/TDI/DEG NCO/OH = 1,1 comprovando que a resistência à tração média atingiu 7 MPa. Oito corpos de prova não romperam na tensão máxima e deslizaram na barra, enquanto que algumas amostras romperam em 4 MPa , fato atribuído a uma colagem insuficiente.

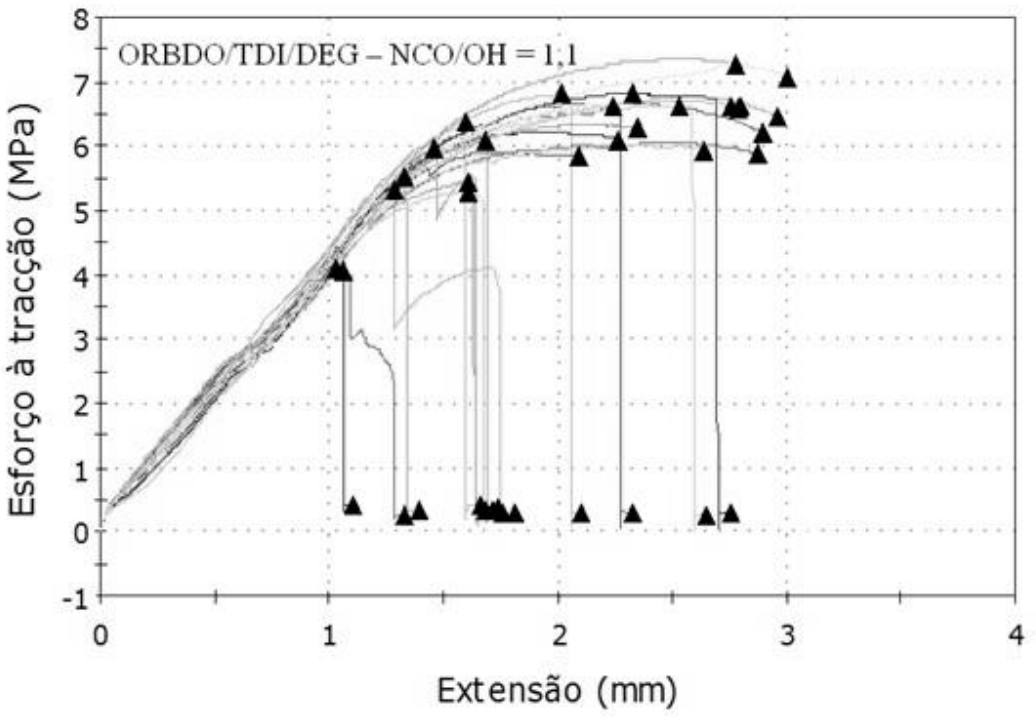


Figura 101: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/DEG, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Similarmente ao observado nas amostras apresentadas na Figura 101, um mesmo comportamento foi verificado para as amostras com o adesivo ORBDO/TDI/DEG, NCO/OH = 1,3 (Figura 102) com tensões cisalhantes médias de 7 MPa. Também foi verificado que algumas amostras não romperam, e para outras, foi observado o rompimento da madeira sendo que a parte com adesivo permaneceu intacta.

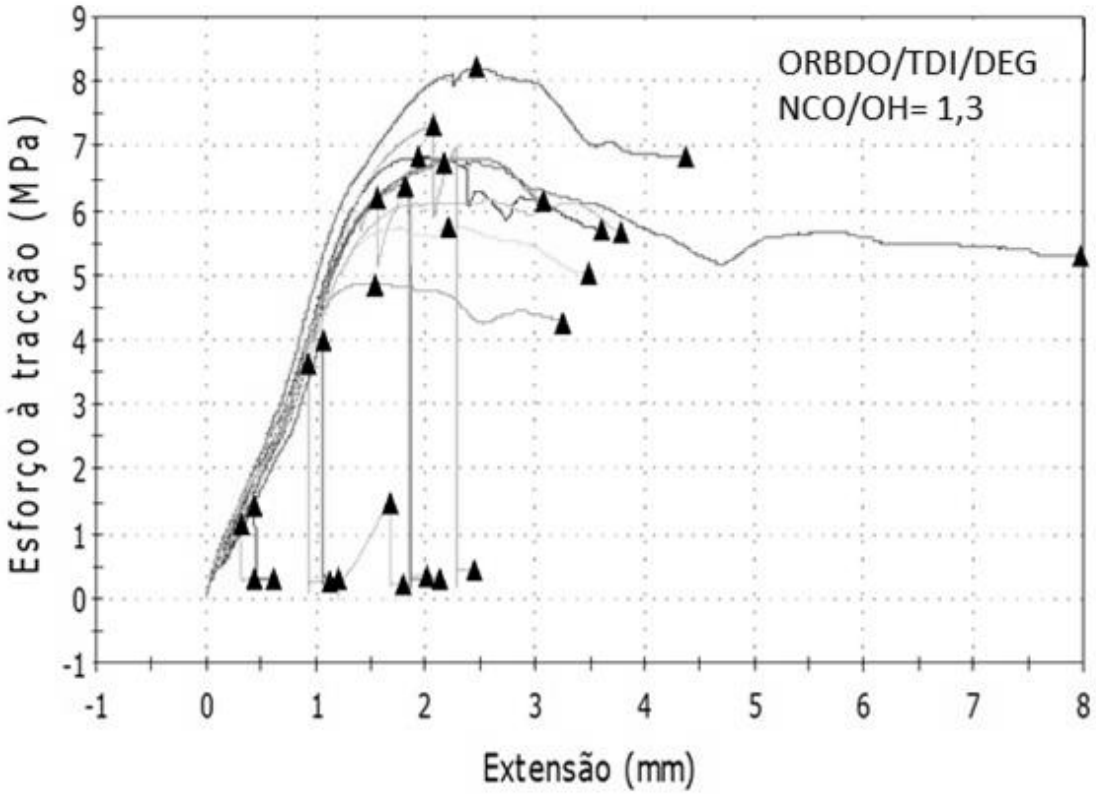
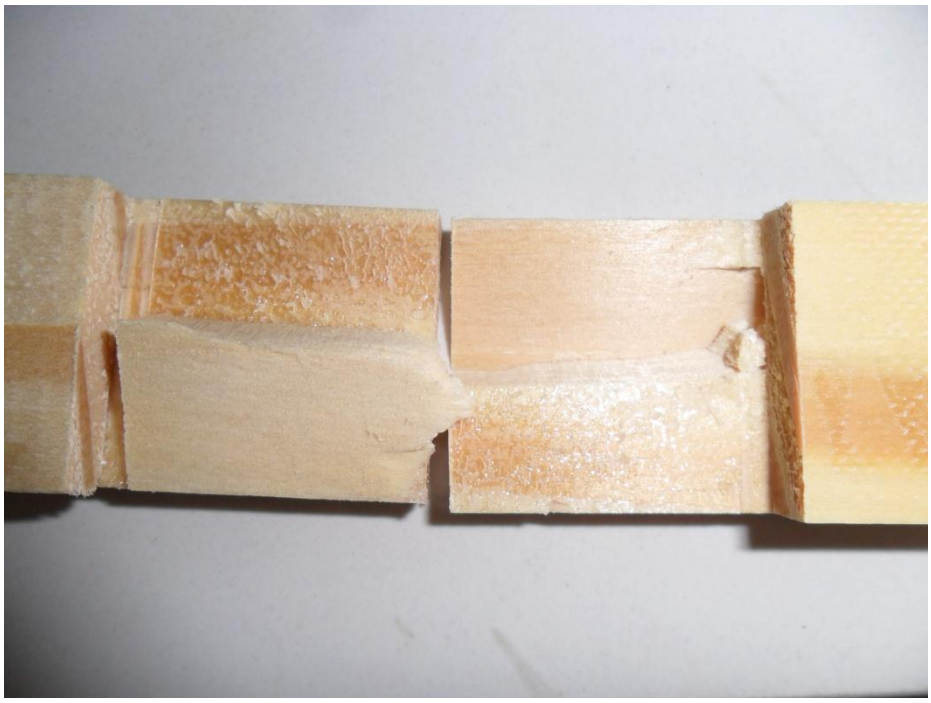


Figura 102: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/DEG, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Os adesivos de ORBDO/TDI/BDO, NCO/OH = 1,1 (Figura 103) apresentaram valores de tensão média de cisalhamento próximas a 6MPa. Assim como os outros adesivos aromáticos algumas amostras não romperam e em outras a madeira quebrou e não rompeu a ligação adesiva (Figura 103). As amostras que cisalharam em 1 MPa ou 2 MPa foram as amostras que o adesivo foi aplicado de maneira não uniforme. As amostras do adesivo ORBDO/TDI/BDO, NCO/OH = 1,3 (Figura 104) exibiram o mesmo perfil de cisalhamento que as amostras com NCO/OH = 1,1 apresentando resistência média de 6 MPa.

(a)



(b)

Figura 103: Adesivos de PU: (a) ORBDO/TDI/BDO NCO/ OH = 1,3; (b) ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

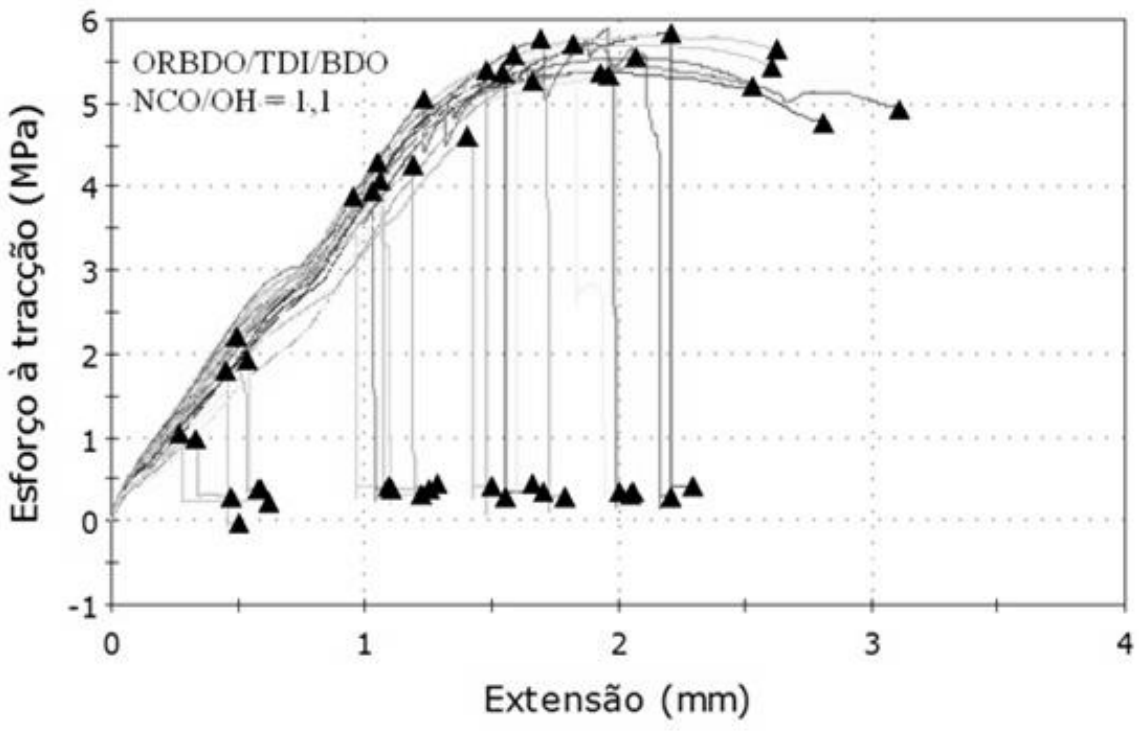


Figura 104: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/BDO, NCO/OH = 1,1, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

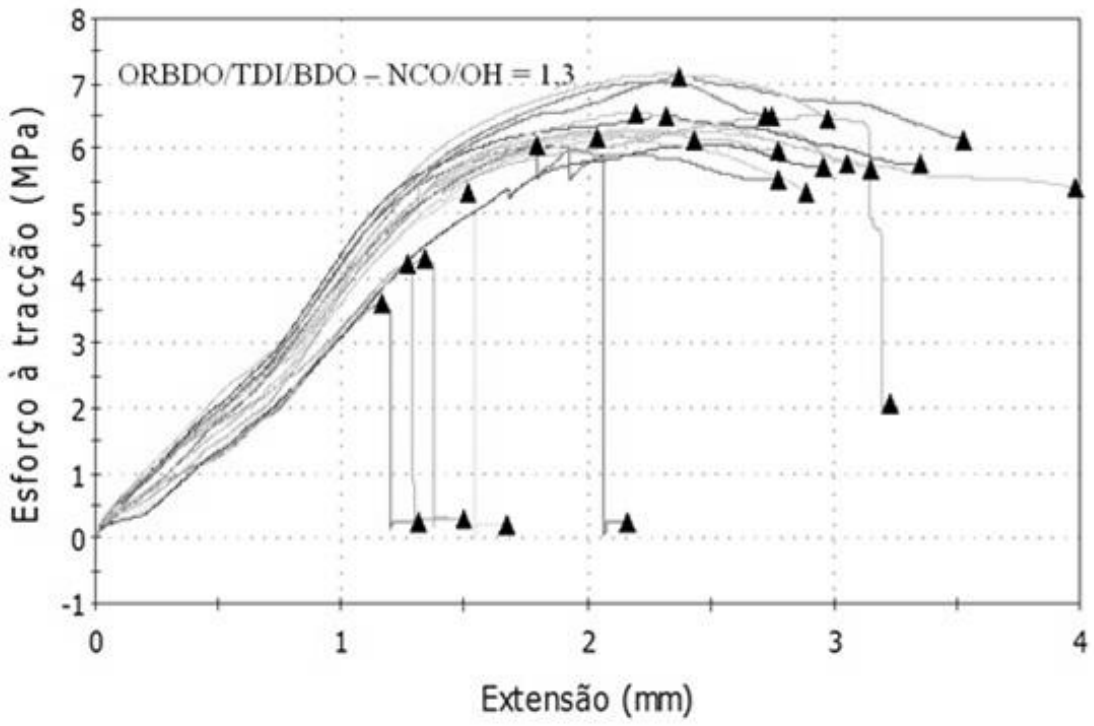


Figura 105: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/BDO, NCO/OH = 1,3, força de 5 KN, velocidade de 2mm.s^{-1}.

Os corpos de prova dos adesivos de ORBDO/TDI/GLY NCO/OH = 1,3 exibiram tensão de cisalhamento média de 6 MPa sendo que mais de 30% dos corpos de prova não romperam na carga máxima e deslizaram entre as garras do equipamento.

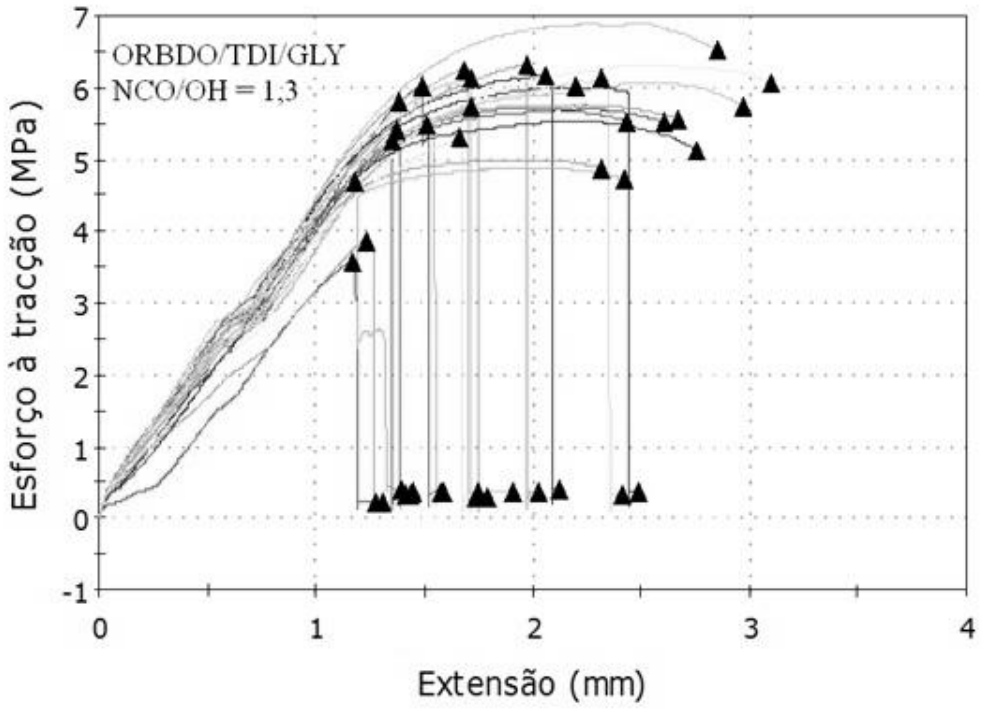


Figura 106: Ensaio de cisalhamento do adesivo em madeira de ORBDO/TDI/GLY, NCO/OH = 1,3.

Pode-se concluir que tanto os adesivos obtidos a partir do poliol ORDEG quanto àqueles obtidos a partir do ORBDO apresentaram perfis semelhantes de resistência ao cisalhamento. Sendo que os melhores resultados foram oriundos dos adesivos aromáticos possivelmente devido ao melhor espalhamento visto que, a penetração do adesivo na estrutura da madeira só é possível quando há boas condições de molhabilidade e que a criação de um vínculo entre o adesivo e a madeira requer uma quantidade de adesivo suficiente para penetrar na estrutura da madeira e estabelecer a ligação entre esses dois componentes. Sendo assim, pode-se dizer que a superfície da madeira apresentou boas condições para a ligação e que a quantidade de adesivo utilizada foi suficiente [42].

CONCLUSÕES

CAPÍTULO 1- OBTENÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO (PURAS E COMPÓSITOS) A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE MILHO MODIFICADO

- Todas as espumas flexíveis de poliuretano à base de poliol petroquímico foram obtidas satisfatoriamente.
- A adição de diferentes cargas conferiu às espumas características diferentes, tanto no aspecto morfológico quanto térmico, sendo que a sílica pirolisada diminuiu a temperatura de transição vítrea em relação às espumas padrão. Por outro lado, as espumas com bauxita ou montmorilonita promoveram um aumento na temperatura de transição vítrea em comparação com as espumas padrão.
- As metodologias empregadas para as modificações químicas do óleo de milho revelaram resultados comparáveis aos da literatura como o índice de hidroxila, para modificações em outros óleos vegetais.
- Os dados reológicos mostraram que o poliol OME apresentou viscosidade dinâmica maior que o óleo de milho de origem. E o poliol OMTE apresentou viscosidade inferior ao óleo de milho e maior que a do éster precursor.
- As espumas com apenas o poliol de óleo de milho epóxi-hidroxilado (OME) e as espumas do óleo de milho transesterificado-epoxidado (OMTE) apresentaram-se rígidas devido ao índice de hidroxila elevado, o que sugere um polímero altamente reticulado e com células fechadas. As espumas obtidas a partir da mistura de polióis apresentaram-se flexíveis, como esperado. foram obtidas satisfatoriamente.
- As composições com sílica pirolisada não revelaram expansão satisfatória devido à densidade e grande volume da carga o que dificultou a expansão da massa poliuretânica tornando-a pesada demais para expandir. As composições com bauxita e montmorilonita não apresentaram este problema, sendo as melhores formulações.
- As espumas obtidas a partir dos polióis à base de óleo de milho apresentaram no ensaio de análise termogravimétrica, alta temperatura de degradação, o que corresponde a maior estabilidade frente à temperatura. Espumas com maior grau de reticulação e maior teor de carga tiveram temperaturas de degradação mais elevadas. Estes resultados estão em concordância com os ensaios de calorimetria exploratória diferencial.

- Apesar da sílica pirolisada apresentar maior área superficial e em teoria melhorar de modo significativo as propriedades térmicas quanto mecânicas ela não promoveu estas melhorias. A montmorilonita mesmo com uma distribuição larga de diâmetro de partícula promoveu os melhores resultados, seguido dos bons resultados obtidos com a bauxita.
- O maior teor de carga reflete diretamente nas propriedades das espumas consequentemente, nas aplicações. Teores elevados de carga tornaram as espumas pouco flexíveis.
- Os ensaios de compressão das espumas dos polióis de óleo de milho mostraram serem menos resistentes à compressão que as espumas à base de poliol petroquímico. As espumas com a mistura de polióis (OME ou OMTE/PEG) apresentaram-se mais macias que as espumas apenas com PEG devido à presença de ésteres ou triacilgliceróis saturados na composição que conferiram um efeito plastificante.

CAPÍTULO 2: OBTENÇÃO DE ADESIVOS DE POLIURETANO A PARTIR DE POLIÓIS DE ÓLEO DE RÍCINO MODIFICADO

- As reações de transesterificação do óleo de rícino empregando catálise heterogênea de Amberlyst-15® mostraram resultados inferiores aos da catálise homogênea e em alguns experimentos com condições mais severas favoreceram a formação de substâncias de alta massa molar.
- A caracterização por RMN e por cromatografia em fase gasosa mostraram que foram obtidos os polióis ORDEG e ORBDO.
- O ensaio reológico mostrou que os polióis possuem viscosidade menor que o óleo de rícino. A maior viscosidade foi atribuída ao poliol ORBDO que apresenta teor de 17% de produto dissubstituído.
- O método de polimerização em solução e one-shot mostrou ser uma boa metodologia para a obtenção dos adesivos.
- Foi obtida boa adesão dos adesivos de (OR-DEG/TDI) aos substratos de madeira, porém, com substrato de vidro não apresentaram mesma aderência descolando após a cura. Os adesivos (OR-DEG/HDI) apresentaram boa adesão a todos os substratos.
- Os termogramas de todos os PUs revelaram temperaturas de transição vítrea em torno de 20°C referente ao segmento flexível e, para algumas amostras foi possível visualizar a temperatura de transição vítrea do segmento rígido acima de 100°C.

- Os gráficos de análise termogravimétrica das amostras de adesivos de ORDEG/HDI exibiram temperaturas iniciais de degradação acima de 250°C, com três estágios de degradação, sendo o primeiro referente à quebra das ligações uretânicas. Os 2º e 3º estágios referentes à degradação do esqueleto carbônico. Quanto maior o grau de reticulação dos polímeros maior é a temperatura inicial de degradação. O TGA dos adesivos de TDI possuem temperaturas iniciais de degradação inferiores aos adesivos de ORDEG/HDI.
- O mesmo comportamento de degradação térmica foi observado para os adesivos ORBDO/HDI que mostraram maior resistência térmica apresentando apenas dois estágios de degradação, que os adesivos aromáticos (ORBDO/TDI), que exibiram três estágios sendo que a primeira degradação deve-se aos compostos termolábeis formados.
- Para os ensaios mecânicos de cisalhamento dos adesivos de ambos os polióis mostraram que os polímeros aromáticos apresentaram resistência ao cisalhamento muito superior aos polímeros alifáticos. Os adesivos alifáticos não mostraram reprodutibilidade durante os ensaios como os análogos aromáticos.

ATIVIDADES COMPLEMENTARES

- Assistência aos alunos de graduação do curso de Química como aluno REUNI 2010 a 2013.
- Participação no 4º Congresso da rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel – 7º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 05 a 08 de outubro de 2010. Belo Horizonte- MG.
- Trabalho apresentado no SBQ- Sul, 11 a 13 de novembro de 2010. Curitiba- PR.
- Participação e apresentação de trabalho no 11º Congresso brasileiro de polímeros, 16 a 20 de outubro de 2011, realizado em Campos do Jordão- SP.
- Artigo publicado em 2012 entitulado Synthesis and Characterization of Polyols Derived from Corn Oil by Epoxidation and Ozonolysis na revista Journal American Oil Chemistry Society (J Am Oil Chem Soc (2012) 89:1723–1731).
- Participação e apresentação de três trabalhos no 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 15 a 19 de abril de 2012, realizado em Salvador- BA. E outro trabalho em co-autoria.
- Prêmio concedido pelo MCTI ao trabalho apresentado de forma oral no 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, óleos, gorduras e biodiesel, 15 a19 de abril de 2012, realizado em Salvador- BA.
- Participação e apresentação de trabalho no 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPOL) realizado em Florianópolis- SC de 22 a 26 de outubro de 2013.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Carlsson, A. S. Plant oils as feedstock alternatives to petroleum - A short survey of potential oil crop platforms. *Biochimie* **91,** 665–670 (2009).

2. Abreu, F. O. M. S., Bianchini, C., Forte, M. M. C. & Kist, T. B. L. Influence of the composition and preparation method on the morphology and swelling behavior of alginate–chitosan hydrogels. *Carbohydr. Polym.* **74,** 283–289 (2008).

3. Sinha Ray, S. & Bousmina, M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Prog. Mater. Sci.* **50,** 962–1079 (2005).

4. Matsui, M., Ono, L. & Akcelrud, L. Chitin/polyurethane networks and blends: Evaluation of biological application. *Polym. Test.* **31,** 191–196 (2012).

5. Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. Biopolímeros , Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* **6,** 127–139 (2011).

6. Kotwal, M. S., Niphadkar, P. S., Deshpande, S. S., Bokade, V. V. & Joshi, P. N. Transesterification of sunflower oil catalyzed by flyash-based solid catalysts. *Fuel* **88,** 1773–1778 (2009).

7. Sharma, V. & Kundu, P. P. Condensation polymers from natural oils. *Prog. Polym. Sci.* **33,** 1199–1215 (2008).

8. Ramalho, H. F. *et al.* Biphasic hydroformylation of soybean biodiesel using a rhodium complex dissolved in ionic liquid. *Ind. Crops Prod.* **52,** 211–218 (2014).

9. Cataldo, F. Chemical and thermochemical aspects of the ozonolysis of ethyl oleate: decomposition enthalpy of ethyl oleate ozonide. *Chem. Phys. Lipids* **175-176,** 41–9 (2013).

10. Odetoye, T. E., Ogunniyi, D. S. & Olatunji, G. a. Improving Jatropha curcas Linnaeus oil alkyd drying properties. *Prog. Org. Coatings* **73,** 374–381 (2012).

11. Sepulveda, J., Teixeira, S. & Schuchardt, U. Alumina-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. *Appl. Catal. A Gen.* **318,** 213–217 (2007).

12. Rios, L., Weckes, P., Schuster, H. & Hoelderich, W. Mesoporous and amorphous Ti–silicas on the epoxidation of vegetable oils. *J. Catal.* **232,** 19–26 (2005).

13. Piazza, G. J., Nuñez, A. & Foglia, T. A. Epoxidation of fatty acids , fatty methyl esters , and alkenes by immobilized oat seed peroxygenase ☪. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **21,** 143–151 (2003).

14. Ogunniyi, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresour. Technol.* **97,** 1086–91 (2006).

15. Takeichi, T., Ujiie, K. & Inoue, K. High performance poly(urethane-imide) prepared by introducing imide blocks into the polyurethane backbone. *Polymer (Guildf).* **46,** 11225–11231 (2005).

16. Chattopadhyay, D. K. & Raju, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog. Polym. Sci.* **32,** 352–418 (2007).

17. Vilar, W. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*. 1–348 (2004).

18. Wirpsza, Z. *POLYURETHANES: Chemistry, Technology and Applications*. 516 (Ellis Horwood, 1993).

19. Mano E & Mendes C. *Introdução a Polímeros*. 191 (Edgard Bucher LTDA, 2004).

20. Canevarolo, S. *Ciências dos Polímeros*. 183 (Artliber, 2004).

21. Molero, C., de Lucas, a. & Rodríguez, J. F. Activities of octoate salts as novel catalysts for the transesterification of flexible polyurethane foams with diethylene glycol. *Polym. Degrad. Stab.* **94,** 533–539 (2009).

22. Ai, F.-F. *et al.* Application of random forests to select premium quality vegetable oils by their fatty acid composition. *Food Chem.* **143,** 472–8 (2014).

23. Fassinou, W. F., Sako, A., Fofana, A., Koua, K. B. & Toure, S. Fatty acids composition as a means to estimate the high heating value (HHV) of vegetable oils and biodiesel fuels. *Energy* **35,** 4949–4954 (2010).

24. Atabani, a. E. *et al.* Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **18,** 211–245 (2013).

25. Belgacem, M. N. & Gandini, A. *Monomers , Polymers and Composites*. 562 (Elsevier, 2008).

26. Somani, K. P., Kansara, S. S., Patel, N. K. & Rakshit, A. K. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* **23,** 269–275 (2003).

27. Desai, S. D., Patel, J. V. & Sinha, V. K. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. *Int. J. Adhes. Adhes.* **23,** 393–399 (2003).

28. Zuo, J., Li, S., Bouzidi, L. & Narine, S. S. Thermoplastic polyester amides derived from oleic acid. *Polymer (Guildf).* **52,** 4503–4516 (2011).

29. Narine, S. S., Yue, J. & Kong, X. Production of Polyols from Canola Oil and their Chemical Identification and Physical Properties. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **84,** 173–179 (2007).

30. Yeganeh, H. & Mehdizadeh, M. R. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. *Eur. Polym. J.* **40,** 1233–1238 (2004).

31. Valero, M. F. & Pulido, J. E. Sintesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuerilla modificado por transesterificación con pentaeritritol. *Quim. Nova* **31,** 2076–2082 (2008).

32. Albuquerque, G. . Obtenção e caracterização físico-química do Biodiesel de Canola (Brassica napus). *Diss. Mestr. - UFPB* 100 (2006).

33. NEPA, N. de E. e P. em A. –. TACO- Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. *UNICAMP* **4 edição,** 1– 161 (2011).

34. Ferreira, R. S. Desenvolvimento de Materiais Poliméricos Uretânicos para Purificação de Gás Natural : Remoção de Mercúrio e Compostos à base de Enxofre. 99 (2006).

35. Oliveira, F. a. C., Dias, S., Vaz, M. F. & Fernandes, J. C. Behaviour of open-cell cordierite foams under compression. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26,** 179–186 (2006).

36. Santos, C., Strecker, K., Neto, F. P., Silva, C. R. M. & Campos, S. J. Anisotropia no comportamento à fluência de cerâmicas à base de Si 3 N 4 prensadas à quente (Creep behavior anisotropy of hot pressed Si 3 N 4 based ceramics). **51,** 96–101 (2005).

37. Loh, X. J., Goh, S. H. & Li, J. Hydrolytic degradation and protein release studies of thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ethylene glycol), and poly(propylene glycol). *Biomaterials* **28,** 4113–23 (2007).

38. Tan, X., Liu, S. & Li, K. Preparation and characterization of inorganic hollow fiber membranes. *J. Memb. Sci.* **188,** 87–95 (2001).

39. Schneider, C. UTILIZAÇÃO DO XISTO RETORTADO E XISTO RETORT ADO QUEIMADO EM MISTURA COM POLI (ETILENO-CO-ÁLCOOL VINíLICO). 98 (2004). at <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/19119/000430575.pdf?sequence=1>

40. Santos, V. F. Avaliação da adição de cargas inorgânicas em EVA-18 e estudo do efeito de agentes interfaciais nas propriedades dos compósitos. 119 (2005). at <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/6110/000525075.pdf?sequence=1>

41. Cao, X., James Lee, L., Widya, T. & Macosko, C. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties. *Polymer (Guildf).* **46,** 775–783 (2005).

42. Vanessa Cristina do Sacramento Albino, Fábio Akira Mori, L. M. M. Estudo da interface madeira-adesivo de juntas coladas com resorcinol-formaldeído e madeira de Eucalyptus grandis w . Hill ex Maiden . Study of the interface wood - adhesive joints glued with resorcinol-formaldehyde and wood from Eucalyptus grandis w . Hil. *Sci. For.* **38,** 509–516 (2010).

43. Vanessa Cristina do Sacramento Albino, Fábio Akira Mori, L. M. M. A study of the bonding of wood FROM Eucalyptus grandis W. Hill ex Maiden USING RESORCINOL-FORMALDEHYDE ADHESIVE. *Cerne* **16,** 443–449 (2010).

44. Montero de Espinosa, L. & Meier, M. a. R. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?! *Eur. Polym. J.* **47,** 837–852 (2011).

45. Diao, E., Hou, H. & Dong, H. Ozonolysis mechanism and influencing factors of aflatoxin B1: A review. *Trends Food Sci. Technol.* **33,** 21–26 (2013).

46. Da Silva, J. G., Vieira, C. G., dos Santos, E. N. & Gusevskaya, E. V. Hydroformylation of endocyclic double bonds in para-menthenic terpenes under mild conditions. *Appl. Catal. A Gen.* **365,** 231–236 (2009).

47. Vieira, C. G. Hidroformilação de Monoterpenos para -Mentênicos Catalisada por Complexos de Ródio. (2009).

48. Kandanarachchi, P., Guo, A. & Petrovic, Z. The hydroformylation of vegetable oils and model compounds by ligand modified rhodium catalysis. *J. Mol. Catal. A Chem.* **184,** 65–71 (2002).

49. Guo, A., Demydov, D., Zhang, W. & Petrovic, Z. S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. **10,** 49–52 (2002).

50. Yue, J. & Narine, S. S. Synthesis of aromatic triols and triacids from oleic and erucic acid: separation and characterization of the asymmetric and symmetric isomers. *Chem. Phys. Lipids* **152,** 1–8 (2008).

51. Dumont, M.-J., Kharraz, E. & Qi, H. Production of polyols and mono-ols from 10 North-American vegetable oils by ozonolysis and hydrogenation: A characterization study. *Ind. Crops Prod.* **49,** 830–836 (2013).

52. Souza, V. H. R., Silva, S. A., Ramos, L. P. & Zawadzki, S. F. Synthesis and Characterization of Polyols Derived from Corn Oil by Epoxidation and Ozonolysis. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **89,** 1723–1731 (2012).

53. Vesna, O., Sax, M., Kalberer, M., Gaschen, a. & Ammann, M. Product study of oleic acid ozonolysis as function of humidity. *Atmos. Environ.* **43,** 3662–3669 (2009).

54. Tran, P., Graiver, D. & Narayan, R. Ozone-mediated polyol synthesis from soybean oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **82,** 653–659 (2005).

55. Hazmi, A. S. A., Aung, M. M., Abdullah, L. C., Salleh, M. Z. & Mahmood, M. H. Producing Jatropha oil-based polyol via epoxidation and ring opening. *Ind. Crops Prod.* **50,** 563–567 (2013).

56. Jia, L. K., Gong, L. X., Ji, W. J. & Kan, C. Y. Synthesis of vegetable oil based polyol with cottonseed oil and sorbitol derived from natural source. *Chinese Chem. Lett.* **22,** 1289–1292 (2011).

57. Campanella, A. & Baltanás, M. a. Degradation of the oxirane ring of epoxidized vegetable oils in liquid–liquid heterogeneous reaction systems. *Chem. Eng. J.* **118,** 141–152 (2006).

58. Guidotti, M. *et al.* Epoxidation of unsaturated FAMEs obtained from vegetable source over Ti(IV)-grafted silica catalysts: A comparison between ordered and non-ordered mesoporous materials. *J. Mol. Catal. A Chem.* **250,** 218–225 (2006).

59. Chua, S.-C., Xu, X. & Guo, Z. Emerging sustainable technology for epoxidation directed toward plant oil-based plasticizers. *Process Biochem.* **47,** 1439–1451 (2012).

60. Sun, S. *et al.* Enzymatic epoxidation of Sapindus mukorossi seed oil by perstearic acid optimized using response surface methodology. *Ind. Crops Prod.* **33,** 676–682 (2011).

61. Silva, W. S. D., Lapis, A. a. M., Suarez, P. a. Z. & Neto, B. a. D. Enzyme-mediated epoxidation of methyl oleate supported by imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **68,** 98–103 (2011).

62. Rios, L. A., Echeverri, D. a. & Franco, A. Epoxidation of jatropha oil using heterogeneous catalysts suitable for the Prileschajew reaction: Acidic resins and immobilized lipase. *Appl. Catal. A Gen.* **394,** 132–137 (2011).

63. Madankar, C. S., Dalai, A. K. & Naik, S. N. Green synthesis of biolubricant base stock from canola oil. *Ind. Crops Prod.* **44,** 139–144 (2013).

64. Hwang, H.-S. & Erhan, S. Z. Modification of epoxidized soybean oil for lubricant formulations with improved oxidative stability and low pour point. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **78,** 1179–1184 (2001).

65. Jiang, J., Zhang, Y., Yan, L. & Jiang, P. Epoxidation of soybean oil catalyzed by peroxo phosphotungstic acid supported on modified halloysite nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **258,** 6637–6642 (2012).

66. Gerbase, A. E., Gregório, J. R., Martinelli, M., Brasil, M. C. & Mendes, A. N. F. Epoxidation of Soybean Oil by the Methyltrioxorhenium- CH 2 Cl 2 / H 2 O 2 Catalytic Biphasic System. 179–181 (2002).

67. Issariyakul, T. & Dalai, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **31,** 446–471 (2014).

68. Kouzu, M. & Hidaka, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. *Fuel* **93,** 1–12 (2012).

69. Leung, D. Y. C., Wu, X. & Leung, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl. Energy* **87,** 1083–1095 (2010).

70. Suarez, P. A. Z., Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R. & Wolf, C. R. Transformação de Triacilglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Química: Algumas Aplicações da Catálise na Olequímica. *Quim. Nova* **30,** 667–676 (2007).

71. Verziu, M., Coman, S. M., Richards, R. & Parvulescu, V. I. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. *Catal. Today* **167,** 64–70 (2011).

72. Yusup, S. & Khan, M. A. Base catalyzed transesterification of acid treated vegetable oil blend for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy* **34,** 1500–1504 (2010).

73. Ramezani, K., Rowshanzamir, S. & Eikani, M. H. Castor oil transesterification reaction: A kinetic study and optimization of parameters. *Energy* **35,** 4142–4148 (2010).

74. Navajas, A. *et al.* DRIFTS study of methanol adsorption on Mg–Al hydrotalcite catalysts for the transesterification of vegetable oils. *Catal. Commun.* **17,** 189–193 (2012).

75. Cordeiro, C. S., Rosa, F., Wypych, F. & Ramos, P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). *Quim. Nova* **34,** 477–486 (2011).

76. Park, J.-Y., Kim, D.-K. & Lee, J.-S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresour. Technol.* **101 Suppl ,** S62–5 (2010).

77. Zanette, A. F. *et al.* Screening, optimization and kinetics of Jatropha curcas oil transesterification with heterogeneous catalysts. *Renew. Energy* **36,** 726–731 (2011).

78. Zięba, a., Drelinkiewicz, a., Chmielarz, P., Matachowski, L. & Stejskal, J. Transesterification of triacetin with methanol on various solid acid catalysts: A role of catalyst properties. *Appl. Catal. A Gen.* **387,** 13–25 (2010).

79. Kim, M. J., Kim, M.-Y., Kwon, O. Z. & Seo, G. Transesterification of vegetable oils over a phosphazenium hydroxide catalyst incorporated onto silica. *Fuel Process. Technol.* **92,** 126–131 (2011).

80. Viola, E. *et al.* Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis. *Catal. Today* **179,** 185–190 (2012).

81. Fabiano, D. P., Hamad, B., Cardoso, D. & Essayem, N. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. *J. Catal.* **276,** 190–196 (2010).

82. Soldi, R. A. Síntese e caracterização de catalisadores poliméricos ácidos, a partir da reciclagem química do poliestireno, e avaliação na síntese de biodiesel em fase heterogênea. 127 (2006).

83. Rezende, S. M. De *et al.* Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. *Polímeros* **15,** 186–192 (2005).

84. Xie, W. & Wang, J. Immobilized lipase on magnetic chitosan microspheres for transesterification of soybean oil. *Biomass and Bioenergy* **36,** 373–380 (2012).

85. Xie, W. & Ma, N. Enzymatic transesterification of soybean oil by using immobilized lipase on magnetic nano-particles. *Biomass and Bioenergy* **34,** 890–896 (2010).

86. Fernandes, M. L. M. *et al.* Esterification and transesterification reactions catalysed by addition of fermented solids to organic reaction media. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **44,** 8–13 (2007).

87. Zhang, L., Zhang, M., Hu, L. & Zhou, Y. Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. *Ind. Crops Prod.* **52,** 380–388 (2014).

88. Cardoso, G. T., Claro Neto, S. & Vecchia, F. Rigid foam polyurethane (PU) derived from castor oil (Ricinus communis) for thermal insulation in roof systems. *Front. Archit. Res.* **1,** 348–356 (2012).

89. Ribeiro da Silva, V. *et al.* Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. *Polym. Test.* **32,** 438–445 (2013).

90. Ribeiro da Silva, V. *et al.* Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash II: Mechanical characterization. *Polym. Test.* **32,** 665–672 (2013).

91. Tan, S., Abraham, T., Ference, D. & Macosko, C. W. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. *Polymer (Guildf).* **52,** 2840–2846 (2011).

92. Luo, X., Hu, S., Zhang, X. & Li, Y. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. *Bioresour. Technol.* **139,** 323–9 (2013).

93. Hu, S., Wan, C. & Li, Y. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresour. Technol.* **103,** 227–33 (2012).

94. Cinelli, P., Anguillesi, I. & Lazzeri, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. *Eur. Polym. J.* **49,** 1174–1184 (2013).

95. Sonnenschein, M. F. & Wendt, B. L. Design and formulation of soybean oil derived flexible polyurethane foams and their underlying polymer structure/property relationships. *Polymer (Guildf).* **54,** 2511–2520 (2013).

96. Zhang, L., Jeon, H. K., Malsam, J., Herrington, R. & Macosko, C. W. Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. *Polymer (Guildf).* **48,** 6656–6667 (2007).

97. Spontón, M. *et al.* Biodegradation study by Pseudomonas sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil. *Int. Biodeterior. Biodegradation* **85,** 85–94 (2013).

98. Corcuera, M. a. *et al.* Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polym. Degrad. Stab.* **95,** 2175–2184 (2010).

99. Tanaka, R., Hirose, S. & Hatakeyama, H. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. *Bioresour. Technol.* **99,** 3810–6 (2008).

100. Narine, S. S., Kong, X., Bouzidi, L. & Sporns, P. Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **84,** 65–72 (2007).

101. Zheng, C. *et al.* Aerobic degradation of nitrobenzene by immobilization of Rhodotorula mucilaginosa in polyurethane foam. *J. Hazard. Mater.* **168,** 298–303 (2009).

102. Pires-Cabral, P., da Fonseca, M. M. R. & Ferreira-Dias, S. Synthesis of ethyl butyrate in organic media catalyzed by Candida rugosa lipase immobilized in polyurethane foams: A kinetic study. *Biochem. Eng. J.* **43,** 327–332 (2009).

103. Ramírez, M., Gómez, J. M., Aroca, G. & Cantero, D. Removal of ammonia by immobilized Nitrosomonas europaea in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Chemosphere* **74,** 1385–90 (2009).

104. Pedroza, A. M., Mosqueda, R., Alonso-Vante, N. & Rodríguez-Vázquez, R. Sequential treatment via Trametes versicolor and UV/TiO2/Ru(x)Se(y) to reduce contaminants in waste water resulting from the bleaching process during paper production. *Chemosphere* **67,** 793–801 (2007).

105. Chaemfa, C. *et al.* Field calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for PCBs and OC pesticides. *Environ. Pollut.* **156,** 1290–7 (2008).

106. Zeck, S. Utilização de espumas uretânicas no tratamento de óleo mineral isolante contaminado com pcb. 107 (2004).

107. Zia, K. M., Bhatti, H. N. & Ahmad Bhatti, I. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *React. Funct. Polym.* **67,** 675–692 (2007).

108. Verdejo, R. *et al.* Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* **69,** 1564–1569 (2009).

109. Maschio, S., Bachiorrini, A., Lucchini, E., Minichelli, D. & Brückner, S. Production of macroporous ceramics from fibres dispersed mortars (FDM). *Ceram. Int.* **33,** 1–7 (2007).

110. Harikrishnan, G., Umasankar Patro, T. & Khakhar, D. V. Reticulated vitreous carbon from polyurethane foam–clay composites. *Carbon N. Y.* **45,** 531–535 (2007).

111. Reddy, E. S., Noudem, J. G. & Goupil, C. Open porous foam oxide thermoelectric elements for hot gases and liquid environments. *Energy Convers. Manag.* **48,** 1251–1254 (2007).

112. Zanetta, M. *et al.* Ability of polyurethane foams to support cell proliferation and the differentiation of MSCs into osteoblasts. *Acta Biomater.* **5,** 1126–36 (2009).

113. Vitale-Brovarone, C. *et al.* Development of glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering: characterisation, proliferation of human osteoblasts and nodule formation. *Acta Biomater.* **3,** 199–208 (2007).

114. Valero, M. F. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. *Quim. Nova* **36,** 657–662 (2013).

115. Valero, M. F. Degradación In-vitro de Mezclas de Poliuretano Termoplástico y Almidón Modificado. *Polímeros* **23,** 373–382 (2013).

116. Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á., Camargo, D. C. & Navas, D. Caracterización Físico- mecánica, Térmica y Morfológica de Polímeros de Redes

Interpenetradas con Base en Poliuretano Obtenido a partir de Aceite de Ricino y Almidón Modificados/Polimetilmetacrilato (PMMA). *Polímeros* **21,** 293–298 (2011).

117. Valero, M. F. *et al.* Poliuretanos elastoméricos obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón de yuca original y modificado con anhídrido propiónico: Síntesis, propriedades fisicoquímicas y fisicomecánicas. *Quim. Nova* **33,** 850–854 (2010).

118. Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á. & Cheng, Z. Determinación de la Densidad de Entrecruzamiento de Poliuretanos Obtenidos a partir de Aceite de Ricino Modificado por Transesterificación. *Polímeros Ciência e Tecnol.* **19,** 14–21 (2009).

119. Mishra, D. & Kumar Sinha, V. Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. *Int. J. Adhes. Adhes.* **30,** 47–54 (2010).

120. Akram, D., Sharmin, E. & Ahmad, S. Synthesis, characterization and corrosion protective properties of boron-modified polyurethane from natural polyol. *Prog. Org. Coatings* **63,** 25–32 (2008).

121. Raquez, J.-M., Deléglise, M., Lacrampe, M.-F. & Krawczak, P. Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review. *Prog. Polym. Sci.* **35,** 487–509 (2010).

122. Novák, I., Krupa, I. & Chodák, I. Electroconductive adhesives based on epoxy and polyurethane resins filled with silver-coated inorganic fillers. *Synth. Met.* **144,** 13–19 (2004).

123. Novák, I., Krupa, I. & Choda, I. Investigation of the correlation between electrical conductivity and elongation at break in polyurethane-based adhesives. *Synth. Met.* **131,** 93–98 (2002).

124. Lu, Y., Xia, Y. & Larock, R. C. Surfactant-free core–shell hybrid latexes from soybean oil-based waterborne polyurethanes and poly(styrene-butyl acrylate). *Prog. Org. Coatings* **71,** 336–342 (2011).

125. Lu, Y. & Larock, R. C. Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: Synthesis and properties. *Prog. Org. Coatings* **69,** 31–37 (2010).

126. Mahapatra, S. S., Yadav, S. K., Yoo, H. J., Ramasamy, M. S. & Cho, J. W. Tailored and strong electro-responsive shape memory actuation in carbon nanotube-reinforced hyperbranched polyurethane composites. *Sensors Actuators B Chem.* **193,** 384–390 (2014).

127. Mishra, A. K., Narayan, R., Raju, K. V. S. N. & Aminabhavi, T. M. Hyperbranched polyurethane (HBPU)-urea and HBPU-imide coatings: Effect of chain extender and NCO/OH ratio on their properties. *Prog. Org. Coatings* **74,** 134–141 (2012).

128. Mamiński, M. Ł., Parzuchowski, P. G., Trojanowska, A. & Dziewulski, S. Fast-curing polyurethane adhesives derived from environmentally friendly hyperbranched polyglycerols – The effect of macromonomer structure. *Biomass and Bioenergy* **35,** 4461–4468 (2011).

129. Deka, H., Karak, N., Kalita, R. D. & Buragohain, A. K. Bio-based thermostable, biodegradable and biocompatible hyperbranched polyurethane/Ag nanocomposites with antimicrobial activity. *Polym. Degrad. Stab.* **95,** 1509–1517 (2010).

130. Deka, H., Karak, N., Kalita, R. D. & Buragohain, A. K. Biocompatible hyperbranched polyurethane/multi-walled carbon nanotube composites as shape memory materials. *Carbon N. Y.* **48,** 2013–2022 (2010).

131. Deka, H. & Karak, N. Influence of highly branched poly(amido amine) on the properties of hyperbranched polyurethane/clay nanocomposites. *Mater. Chem. Phys.* **124,** 120–128 (2010).

132. Deka, H. & Karak, N. Bio-based hyperbranched polyurethanes for surface coating applications. *Prog. Org. Coatings* **66,** 192–198 (2009).

133. Song, J., Batra, A., Rego, J. M. & Macosko, C. W. Polyethylene/polyurethane blends for improved paint adhesion. *Prog. Org. Coatings* **72,** 492–497 (2011).

134. Narine, S. S., Kong, X., Bouzidi, L. & Sporns, P. Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: I. Elastomers. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **84,** 55–63 (2007).

135. Yeganeh, H. & Hojati-Talemi, P. Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol). *Polym. Degrad. Stab.* **92,** 480–489 (2007).

136. Zlatanić, A., Petrović, Z. S. & Dusek, K. Structure and properties of triolein-based polyurethane networks. *Biomacromolecules* **3,** 1048–56 (2002).

137. Zhang, W., Zlatanic, A., Lava, C. C., Ilavsky, M. & Petrovic, Z. S. Effect of OH / NCO Molar Ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks. *J. Polym. Enviroment* **10,** 5– 12 (2002).

138. Saralegi, A., Gonzalez, M. L., Valea, A., Eceiza, A. & Corcuera, M. A. The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes. *Compos. Sci. Technol.* **92,** 27–33 (2013).

139. Chen, H. *et al.* Study on thermal properties of polyurethane nanocomposites based on organo-sepiolite. *Polym. Degrad. Stab.* **97,** 242–247 (2012).

140. Kaushik, A., Ahuja, D. & Salwani, V. Synthesis and characterization of organically modified clay/castor oil based chain extended polyurethane nanocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **42,** 1534–1541 (2011).

141. Tsujimoto, T., Uyama, H. & Kobayashi, S. Synthesis of high-performance green nanocomposites from renewable natural oils. *Polym. Degrad. Stab.* **95,** 1399–1405 (2010).

142. Xia, Y., Lu, Y. & Larock, R. C. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornenyl-functionalized fatty alcohols. *Polymer (Guildf).* **51,** 53–61 (2010).

143. Rajput, S. D., Mahulikar, P. P. & Gite, V. V. Biobased dimer fatty acid containing two pack polyurethane for wood finished coatings. *Prog. Org. Coatings* **77,** 38–46 (2014).

144. Fu, C., Zheng, Z., Yang, Z., Chen, Y. & Shen, L. A fully bio-based waterborne polyurethane dispersion from vegetable oils: From synthesis of precursors by thiol-ene reaction to study of final material. *Prog. Org. Coatings* **77,** 53–60 (2014).

145. Kong, X., Liu, G., Qi, H. & Curtis, J. M. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Prog. Org. Coatings* **76,** 1151–1160 (2013).

146. Fang, C. *et al.* Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder. *Prog. Org. Coatings* **77,** 61–71 (2014).

147. Wu, G., Kong, Z., Chen, J., Huo, S. & Liu, G. Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion. *Prog. Org. Coatings* **77,** 315–321 (2014).

148. García-Pacios, V., Colera, M., Iwata, Y. & Martín-Martínez, J. M. Incidence of the polyol nature in waterborne polyurethane dispersions on their performance as coatings on stainless steel. *Prog. Org. Coatings* **76,** 1726–1729 (2013).

149. Boloori Zadeh, P., Corbett, S. C. & Nayeb-Hashemi, H. In-vitro calcification study of polyurethane heart valves. *Mater. Sci. Eng. C* **35,** 335–340 (2014).

150. Alves, P. *et al.* Surface modification of polyurethane films by plasma and ultraviolet light to improve haemocompatibility for artificial heart valves. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **113,** 25–32 (2014).

151. Butruk, B., Bąbik, P., Marczak, B. & Ciach, T. Surface Endothelialization of Polyurethanes. *Procedia Eng.* **59,** 126–132 (2013).

152. Morral-Ruíz, G., Melgar-Lesmes, P., García, M. L., Solans, C. & García-Celma, M. J. Polyurethane and polyurea nanoparticles based on polyoxyethylene castor oil derivative surfactant suitable for endovascular applications. *Int. J. Pharm.* **461,** 1–13 (2013).

153. Monteavaro, L. Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja. (2005).

154. Saad, E. B. Etanólise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos. 115 (2005).

155. Zawadzki, S. F. Poliésteres Oligoméricos como Plastificantes para PVC - Dissertação de Mestrado; 1989 ; UFRJ. 100 (1989).

156. Pavia, D., Lampman, G. & Kriz, G. *Introduction to Spectroscopy*. 680 (2001).

157. Miyake, Y., Yokomizo, K. & Matsuzaki, N. Rapid determination of iodine value by 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **75,** 15–19 (1998).

158. Orata, F. in *Adv. Gas Chromatogr. - Prog. Agric. Biomed. Ind. Appl.* (2012). doi:10.5772/33098

159. Melo, M. A. M. F. Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel, 118 (2010).

160. Brock, J. *et al.* Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. *Ciência e Tecnol. Aliment.* **28,** 564–570 (2008).

161. Pye, K. & Blott, S. J. Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Sci. Int.* **144,** 19–27 (2004).

162. Corcione, C. E. & Maffezzoli, a. Glass transition in thermosetting clay-nanocomposite polyurethanes. *Thermochim. Acta* **485,** 43–48 (2009).

163. Fasina, O. O., Craig-Schmidt, M., Colley, Z. & Hallman, H. Predicting melting characteristics of vegetable oils from fatty acid composition. *LWT - Food Sci. Technol.* **41,** 1501–1505 (2008).

164. Sebastião Canevarolo Jr. *Técnicas de caracterização de polímeros . Artliber 2007*. 448 (Artliber, 2007).

165. Jiao, L., Xiao, H., Wang, Q. & Sun, J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS. *Polym. Degrad. Stab.* **98,** 2687–2696 (2013).

166. Tanaka, R., Hirose, S. & Hatakeyama, H. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. *Bioresour. Technol.* **99,** 3810–6 (2008).

167. Kloss, J. R. Síntese e Caracterização de Poliuretanos. 201 (2007). at

168. Munson, B. R., Young, D. F. & Okiishi, T. H. *Fundamentos da Mecânica dos Fluidos - Munson*. 584

169. Callister, W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais- Uma Introdução*. 624 (2002).