



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS
MATERIAIS

Mayara Quagliato Savioli

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM PRÉ POLÍMERO DE
URETANO FUNDIDO CONFECCIONADO COM POLIOL DE ORIGEM
VEGETAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

**Sorocaba
2022**

Mayara Quagliato Savioli

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM PRÉ POLÍMERO DE
URETANO FUNDIDO CONFECCIONADO COM POLIOL DE ORIGEM
VEGETAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, área de concentração Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. José Roberto Bortoleto.

**Sorocaba
2022**

S267s

Savioli, Mayara Quagliato

Síntese e caracterização de um pré polímero de uretano fundido confeccionado com poliálcool de origem vegetal e avaliação das propriedades mecânicas. / Mayara Quagliato Savioli. -- Sorocaba, 2022

69 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba

Orientador: José Roberto Ribeiro Bortoleto

1. Poliuretanos. 2. Pré Polímero de Uretano. 3. Polímeros Vegetais. 4. Óleo de Mamona. 5. Propriedades Mecânicas. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Ciência e Tecnologia, Sorocaba. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



Câmpus Sorocaba

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE MAYARA QUAGLIATO SAVIOLI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS – CÂMPUS SOROCABA.

Aos 05 dias do mês de setembro do ano de 2022, às 09:30 horas, por meio de videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE Mestrado de MAYARA QUAGLIATO SAVIOLI, intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM PRÉ POLÍMERO DE URETANO FUNDIDO CONFECCIONADO COM POLIOL DE ORIGEM VEGETAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**. A comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes: Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO RIBEIRO BORTOLETO (Orientador – Participação Virtual) do departamento de Ciência e Tecnologia / UNESP / Câmpus Sorocaba, Dra. MARIA LUCIA PEREIRA ANTUNES SILVA (Participação Virtual) do departamento de Engenharia Ambiental / UNESP / Câmpus Sorocaba e Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Participação Virtual) do departamento de Engenharia de Produção / UNESP / Câmpus Itapeva. Após a exposição pela mestrandia e arguição pelos membros da Comissão Examinadora, que participaram do ato de forma visual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo Presidente da Comissão Examinadora.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, aos meus pais, pela vida e pelo apoio provido a mim durante todo esse tempo de estudo.

Agradeço especialmente à minha mãe, Cristina Quagliato Savioli, pelo incentivo em iniciar o mestrado em busca de aperfeiçoamento na área que escolhi estudar.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. José Roberto Bortoleto, por aceitar participar deste projeto e a ideia proposta, bem como pelo apoio durante as dúvidas.

Agradeço aos professores Nilson Cruz, Aroldo Geraldo Magdalena, Clarissa de Almeida Olivati, Priscila Alessio, Luiz Carlos da Silva Filho e Luis Augusto Sousa Marques da Rocha por todo o ensinamento durante as aulas.

Agradeço a todo o programa de Pós-graduação POSMAT, em especial à toda seção técnica e todos os funcionários.

Agradeço à UNESP – Campus de Sorocaba, pela disponibilização de toda infraestrutura para uso.

Agradeço à empresa LANXESS, pelas amostras, equipamentos e laboratórios disponibilizados para uso neste estudo e projeto, bem como aos queridos colegas de trabalho, que me incentivaram e apoiaram no desenvolvimento deste estudo.

Agradeço à empresa Azevedo Óleos, pela doação da amostra do óleo de mamona – Resinol Exp 160/10 (nome comercial) para a realização do estudo.

SAVIOLI, Mayara Q. **Síntese e caracterização de um pré polímero de uretano fundido confeccionado com polioliol de origem vegetal e avaliação das propriedades mecânicas.** Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista - UNESP, Faculdade de Ciências, Sorocaba, 2022.

Resumo

Os poliuretanos são polímeros termofixos (termorrígidos) empregados em diversos tipos de aplicações, como espumas rígidas, espumas flexíveis, elastômeros e outros, e tendo como matérias-primas isocianato e polioliol. Cada tipo de poliuretano possui suas determinadas características, modos de reação e aditivos utilizados em sua formulação. Existem diferentes tipos de isocianatos e de polióis para a confecção do pré polímero de uretano. Neste presente trabalho, o tipo de poliuretano utilizado é o pré polímero de poliuretano fundido, que pertence à classe dos elastômeros, conhecido em inglês por “*hot cast*”, pois são os polímeros derramados em moldes e que dão origem a peças sólidas, geralmente peças técnicas de engenharia utilizadas no mercado da mineração, petróleo e gás, rodas de empilhadeiras e outros. O trabalho visa avaliar a possibilidade de substituir o polioliol de origem sintética, por óleo de mamona, um óleo vegetal e renovável amplamente encontrado em solo brasileiro, na qual é obtido a partir da semente da planta cientificamente denominada *Ricinus Communis L.* A substituição do polioliol sintético pelo óleo vegetal de mamona se deu pelas questões de sustentabilidade e para obter-se de um produto natural para a produção de pré polímeros de uretanos. Foram realizados testes pilotos utilizando o tolueno diisocianato (TDI) e o óleo de mamona, em concentrações e níveis de NCO diferentes, além deste, também foi produzido uma mistura entre o óleo de mamona e o politetrametileno éter glicol (PTMEG 2000 – polioliol sintético) com o tolueno diisocianato (TDI), e um padrão de comparação do tolueno diisocianato (TDI) e politetrametileno éter glicol (PTMEG 2000). Após a reação dos pré polímeros de uretanos, foi realizada a quantificação de NCO via titulação, e posteriormente estes materiais foram reagidos com a amina 4,4'-metileno-bis-(orto-cloroanilina) e com o próprio óleo de mamona na devida proporção e cálculo, que são denominados como extensores de cadeia. Após a cura e pós-cura, foi realizada caracterização e a avaliação de propriedades mecânicas com os corpos de prova de poliuretanos, sendo obtido resultados promissores para propriedades mecânicas com a mistura do óleo de mamona e o politetrametileno éter glicol (PTMEG 2000), com 35% de resiliência, 36,22 m³ de resistência a abrasão, 570,12 psi de resistência a tensão, 325,39% de alongamento, 29,53 kJ.m⁻² de resistência ao rasgo e 65 Shore A de dureza.

Palavras-Chave: poliuretanos, pré polímero de uretano, polímeros vegetais, óleo de mamona, propriedades mecânicas.

Abstract

Polyurethanes are thermoset polymers used in various types of applications, such as rigid and flexible foams, elastomers and others, and the raw materials based on isocyanate and polyol. Each type of polyurethane has specific characteristics, reaction modes and additives used in its formulation. There are different types of isocyanates and polyols to produce the urethane. In this work, the type of polyurethane used is the cast polyurethane prepolymer, which belongs to the elastomer types, known as hot cast, as they are the polymers poured into molds and which give rise to solid parts, usually parts engineering tools used in mining, oil and gas, forklift wheels and others. The work has focus on replacing the synthetic polyols with castor oil, a vegetable oil and renewable widely found in Brazilian and obtained from the seed *Ricinus Communis L* plant. The synthetic polyol replacement for vegetable castor oil was decided due sustainability issues and to obtain a natural product to produce urethane prepolymers. Pilot tests were performed using toluene diisocyanate (TDI) and castor oil, in different concentrations and levels of NCO. Besides of this, other sample was designed with a mixture between castor oil and polytetramethylene ether glycol (PTMEG 2000 – synthetic polyol) with toluene diisocyanate (TDI), and a compared with standard systems containing toluene diisocyanate (TDI) and polytetramethylene ether glycol (PTMEG 2000). After the reaction of the urethane prepolymers, the quantification of NCO was performed via titration, and then these materials were reacted with the amine 4,4'-methylene-bis-(ortho-chloroaniline) and with the castor oil itself in the appropriate proportion, which are named as chain extender. After curing and post curing, the characterization and the evaluation of mechanical properties tests of the polyurethane specimens were conducted. Promising results for mechanical properties with castor oil and polytetramethylene ether glycol (PTMEG 2000) mixture, with 35% of rebound resilience, 36,22 m³ of abrasion resistance, 570,12 psi of tensile strength, 325,39% of elongation, 29,53 kJ.m⁻² of tear resistance and 65 Shore A as hardness.

Keywords: polyurethanes, urethane prepolymer, vegetable polymers, castor oil, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação de um grupo uretano.....	16
Figura 2 - Aplicações recorrentes de poliuretanos na América Latina em 2008.	17
Figura 3 - Reação entre um polioli e um isocianato formando o pré polímero de uretano.....	19
Figura 4 - Domínios dos segmentos rígidos e flexíveis do poliuretano.....	19
Figura 5 - Fórmula estrutural do poliuretano com seus segmentos flexível e rígido.....	20
Figura 6 - Reações de formação do pré polímero e poliuretano.	22
Figura 7 - Reação molecular de formação do poliuretano.	23
Figura 8 - Equipamentos usados para o processamento das formulações.	23
Figura 9 - Estruturas químicas dos principais tipos de isocianatos.....	24
Figura 10 – Possíveis composições do tolueno diisocianato.	26
Figura 11 - Fórmulas estruturais dos toluenos diisocianatos.	27
Figura 12 - Fórmulas estruturais dos metilenos diisocianatos.	28
Figura 13 - Três grupos funcionais reativos do ácido graxo ricinoleico.....	35
Figura 14 - Grupo carbonila correspondente no espectro do infravermelho.	36
Figura 15 - Espectro usual obtido de poliuretanos elastômeros.....	37
Figura 16 - Dados do processamento para formação de um poliuretano.....	39
Figura 17 - Escala Shore A e Shore D de dureza para poliuretano.....	45
Figura 18 - Durômetro Zwick & Roell Shore A.	46
Figura 19 - Resiliômetro de elastômero e polímero.....	47
Figura 20 - Alongamento: variação do comprimento inicial x final.....	48
Figura 21 - Curva típica de tensão x deformação.	48
Figura 22 - Tipos de corpos de prova de resistência ao rasgo.	49
Figura 23 – Dimensões dos corpos de prova segundo as normas.....	49
Figura 24 - Dinamômetro Instron.	50
Figura 25 - Modelos das facas para a obtenção dos corpos de prova.	50
Figura 26 - Modelo I com a presença de sulcos.....	51
Figura 27 - Modelo II sem a presença se sulcos.	51
Figura 28 - Abrasímetro de elastômero.	52
Figura 29 - Espectrofotômetro do infravermelho.	53
Figura 30 - Espectros do infravermelho.....	57
Figura 31 - Análise de termogravimetria das amostras.	58
Figura 32 - Média da resiliência obtida por amostra.	61
Figura 33 - Média da resistência a abrasão obtida por amostra.....	61
Figura 34 - Média da tensão obtida por amostra.....	61
Figura 35 - Média do alongamento obtido por amostra.....	62
Figura 36 - Média da resistência ao rasgo obtido por amostra.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia coesiva molar possível num poliuretano em seus grupos funcionais.	20
Tabela 2 - Isocianatos presentes no mercado e suas características.....	25
Tabela 3 - Propriedades comuns aos tipos de poliois sintéticos disponíveis.	30
Tabela 4 - Extensores de cadeias mais usuais para os pré polímeros considerando sua base química do isocianato.	31
Tabela 5 - Composição óleo de mamona.	34
Tabela 6 - Dados usuais para poliuretanos no infravermelho.	36
Tabela 7 - Reações realizadas em reator piloto 20 L.	41
Tabela 8 - Dados para a obtenção da equivalência NCO:OH de cada reação.....	41
Tabela 9 – Extensores de cadeia utilizados na reação com os pré polímeros.	43
Tabela 10 – Obtenção do equivalente amínico através da titulação	54
Tabela 11 - Resultados de NCO alcançados após a reação, calculados através do Aeq obtido na Tabela 10.....	55
Tabela 12 - Massa (g) adicionada do extensor de cadeia a cada 100 g do pré polímero.	55
Tabela 13 - Resultados do tempo de trabalho para cada pré polímero e seu extensor de cadeia durante a reação de cura.....	56
Tabela 14 - Resultados do teste de resistência a abrasão, considerando a perda de volume em mm ³	59
Tabela 15 - Resultados das propriedades mecânicas de alongamento, tensão na ruptura e resistência ao rasgo.	60

LISTA DE SIGLAS

- ASTM:** *American Society for testing and materials* – Sociedade Americana para Testes e Materiais
- ATR:** *Attenuated total reflection* - reflexão total atenuada
- CETESB:** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- FTIR:** *Fourier-transform infrared spectroscopy* – espectrofotometria do infravermelho de transformada de Fourier
- HCl:** ácido clorídrico
- HDI:** hexametileno diisocianato
- HDMI:** dicitlohexilmetano diisocianato
- HQEE:** éter bis(2-hidroxietil) de hidroquinona
- IPDI:** isoforona diisocianato
- KOH:** hidróxido de potássio
- MDI:** metileno diisocianato
- MEK:** metil etil cetona
- MDA:** 4,4'-metilenodianilina
- MOCA:** 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)
- NCO:** grupo cianeto
- NDI:** 1,5-naftaleno diisocianato
- OH:** grupo hidroxila
- PPDI:** p-fenileno diisocianato
- PPG:** polipropilenoglicol
- PTMEG:** politetrametileno éter glicol
- RIM:** *Reaction Injection Molding* – moldagem por injeção de reação
- SBR:** borracha de butadieno estireno
- STD:** amostra padrão TDI e PTMEG 2000
- TC3.5:** amostra TDI e Óleo de Mamona com 3,5% de NCO
- TC6*:** amostra TDI e Óleo de Mamona com 6,0% de NCO
- TC6:** amostra TDI e Óleo de Mamona com 6,0% de NCO
- TCP3.5:** amostra TDI e blenda Óleo de Mamona e PTMEG 2000 com 3,5% de NCO
- TIPA:** triisopropanolamina
- TMP:** trimetilpropano
- TDI:** tolueno diisocianato
- TODI:** bitolieno diisocianato
- TPU's:** poliuretano termoplástico
- π :** ligação “PI”
- σ :** ligação “sigma”

Sumário

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 Poliuretanos.....	15
3.1.1 Mercado dos Poliuretanos na América Latina e Brasil.....	16
3.2 Pré Polímeros de Uretanos Fundidos.....	18
3.2.1 Reação de formação de um pré polímero.....	22
3.3 Isocianatos.....	24
3.3.1 Tolueno Diisocianato (TDI).....	25
3.3.2 Metileno Diisocianato (MDI).....	27
3.3.3 Isocianatos alifáticos.....	28
3.4 Poliois Sintéticos.....	28
3.5 Extensores de Cadeia.....	30
3.5.1 Aplicações dos Óleos Vegetais em Poliuretanos.....	32
3.5.2 Óleo de Mamona.....	33
3.6 Caracterização do Pré Polímero em Espectrofotômetro do Infravermelho e via Análise Termogravimétrica.....	35
3.7 Análise de Quantificação do NCO.....	37
3.8 Processamento do Pré Polímero e Curativo.....	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Materiais	39
4.2 Métodos	39
4.2.1 Produção do pré polímero com óleo de mamona.....	39
4.2.2 Determinação do NCO.....	42
4.2.3 Produção dos Corpos de Prova	43
4.3 Equipamentos e Normas para os Testes Mecânicos	44
4.3.1 Dureza.....	44
4.3.2 Resiliência.....	46
4.3.3 Resistência ao Rasgo, Tensão e Alongamento.....	47
4.3.4 Resistência a Abrasão	50
4.3.5 Caracterização em FTIR	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
6. CONCLUSÃO	63

REFERÊNCIAS 64

1. INTRODUÇÃO

Há uma crescente demanda por produtos advindos de matérias-primas renováveis e naturais, devido a sustentabilidade, preocupação com o meio ambiente, redução de custos e escassez de produtos não-renováveis. Os óleos vegetais são naturais e devido a sua disponibilidade e baixo custo de venda, tem atraído novos desenvolvimentos com polímeros e compósitos em pesquisas [1].

A estrutura de um óleo vegetal é constituída por basicamente ácidos graxos e glicerina. Na estrutura do óleo de mamona há posições potenciais que podem ser reagidas e modificadas com componentes químicos, que podem dar a forma a poliois, biodiesel e surfactantes. Isso é possível devido as ligações duplas e ligações éster presentes nas principais moléculas do óleo de mamona. Essa característica pode ocorrer em outros óleos vegetais também, como exemplo o óleo de soja e óleo de canola [1].

A produção de poliuretanos a base de poliois de origem sintética, oriundos do petróleo, aumenta a preocupação ambiental. Segundo Hussain, o processo de extração do polioliol via processo petroquímico, causou poluição ambiental devido ao lançamento de resíduos para o meio ambiente durante o processo de extração. Além da preocupação ambiental, o petróleo é um recurso não-renovável, portanto é necessário desenvolvimentos e estudos para produtos substituíveis, e de preferência de origem vegetal e renovável [2].

Os poliuretanos, desenvolvidos inicialmente por Otto Bayer em 1937, são produzidos pela reação entre as matérias-primas isocianato e polioliol. Esta composição pode conter aditivos, a depender da necessidade da aplicação, como plastificantes, silicones, cargas, catalisadores e outros. Este polímero é muito flexível com relação às matérias-primas empregadas em sua reação, pois podem apresentar várias estruturas e origens químicas. Essa flexibilidade traz a vantagem se obter poliuretanos de diferentes estruturas químicas, com uma gama muito ampla de propriedades mecânicas, fazendo com que o poliuretano seja um dos polímeros em posição extremamente importante no mercado global e para a sociedade [3].

Colchões e estofados, que são do grupo das espumas flexíveis, definem a maior proporção de mercado de uso de poliuretanos, porém as espumas rígidas vêm ganhando destaque nos mercados da construção civil, isolamento térmico e refrigeração. De acordo com Villar, os poliuretanos em aplicações de elastômeros, representavam em 2010 cerca de somente 7% em volume do *ranking* brasileiro [3].

Os poliuretanos elastômeros podem ser conformados em peças sólidas, sendo empregados em peças de engenharia e de alta performance. Ter variedade de aplicações só é possível devido a versatilidade do poliuretano elastômero e, em especial, da vasta gama de propriedades que podem ser alcançadas e devido ser um material altamente substituível a outros com vantagens em propriedades mecânicas. Atualmente muitas aplicações voltadas para a mineração utilizam o poliuretano em substituição a borracha, devido sua resistência a abrasão em torno de 20 mm³, que é necessária devido ao contato agressivo dos minerais com os equipamentos do processo produtivo [4].

Além de focar na redução do uso de produto sintético de origem petrolífera, outro ponto focal de interesse do presente projeto é a responsabilidade social corporativa para o carbono neutro, a qual está cada vez mais em evidência nas grandes corporações globais. Dessa forma, as empresas estão buscando reduções de emissão de gás carbônico, através da melhoria dos processos produtivos, tanto por meio da substituição de materiais emissores, como pela adequação de novos equipamentos com tecnologia de ponta para a melhoria dos processos produtivos e conseqüentemente redução de gases lançados à atmosfera [5].

Neste contexto a presente dissertação buscou-se sintetizar e de um pré polímero de uretano a base de óleo vegetal, utilizando o óleo de mamona como precursor. Posteriormente, a caracterização deste polímero e a produção de corpos de prova de poliuretanos elastoméricos a análise das propriedades mecânicas a fim de validar o processo de substituição dos políeis sintéticos nas formulações de uretanos fundidos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um pré polímero de uretano com base vegetal a partir do óleo de mamona, com as características físico-químicas e propriedades mecânicas compatíveis com de poliuretanos aplicados em peças de engenharia.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a síntese do pré polímero de uretano com o óleo de mamona como polioliol.
- Realizar a reação do pré polímero com extensor de cadeia e transformá-lo em corpos de prova para os testes de propriedades mecânicas.
- Caracterizar o pré polímero via espectrofotômetro do infravermelho e termogravimetria.
- Avaliar o poliuretano em relação as propriedades mecânicas obtidas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliuretanos

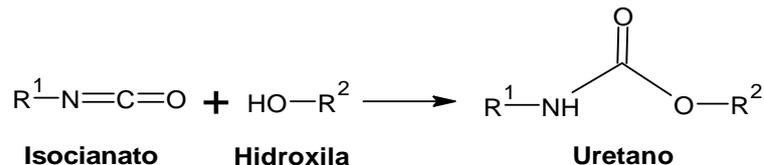
Poliuretanos são parte de um versátil grupo de materiais que são usados em a grande gama de aplicações, tanto para uso doméstico quanto para uso industrial. As aplicações usualmente conhecidas são em espumas, tintas e revestimentos, adesivos, implantes médicos, componentes industriais, solas de sapatos, encapsulação elétrica, rolos e em componentes de engenharia [4].

O poliuretano comercial foi desenvolvido em 1937 por Otto Bayer e patentado pela empresa Bayer AG (Alemanha). Antes deste desenvolvimento, em 1849 Wurtz realizou uma síntese que denominou de uretano, na qual foi possível obter este material por meio de uma reação entre os produtos isocianato e uma hidroxila [8]. Em 1942, durante a Segunda Guerra Mundial, William Hanford e Donald Holmes da empresa DuPont desenvolveram o poliuretano fundido e patentaram o desenvolvimento. Em 1952, os poliuretanos fundidos começaram a ser comercialmente disponíveis [4].

Os grupos uretanos estão presentes no poliuretano, que é um polímero orgânico, sintetizado através de uma reação química entre um polioliol e um diisocianato. A depender da

aplicação do poliuretano e seu tipo, alguns aditivos podem ser requeridos na sua formulação, como catalisadores, plastificantes, ácidos, aditivos para melhorar a resistência a abrasão, aditivos anti chama, entre outros [4]. A Figura 1 ilustra a síntese de um grupo uretano, na qual a reação de formação do uretano ocorre pela quebra da ligação dupla N=C e incorporação do grupo -OH [6].

Figura 1 - Formação de um grupo uretano.



Fonte: Adaptado de [7].

A estrutura química e a funcionalidade das matérias-primas devem ser escolhidas de acordo com as características finais desejadas do poliuretano. Assim, o poliuretano permite ter diferentes aplicações e propriedades físicas finais e por conta disso, são considerados polímeros de engenharia de alta performance e variados segmentos [7].

Na reação de polimerização, há a formação de copolímeros, que são compostos por segmentos rígidos e segmentos flexíveis. Os segmentos rígidos, são formados pelos isocianatos e os extensores de cadeia, já a parte macia (flexível) é formada pelo polioliol presente na formulação [8].

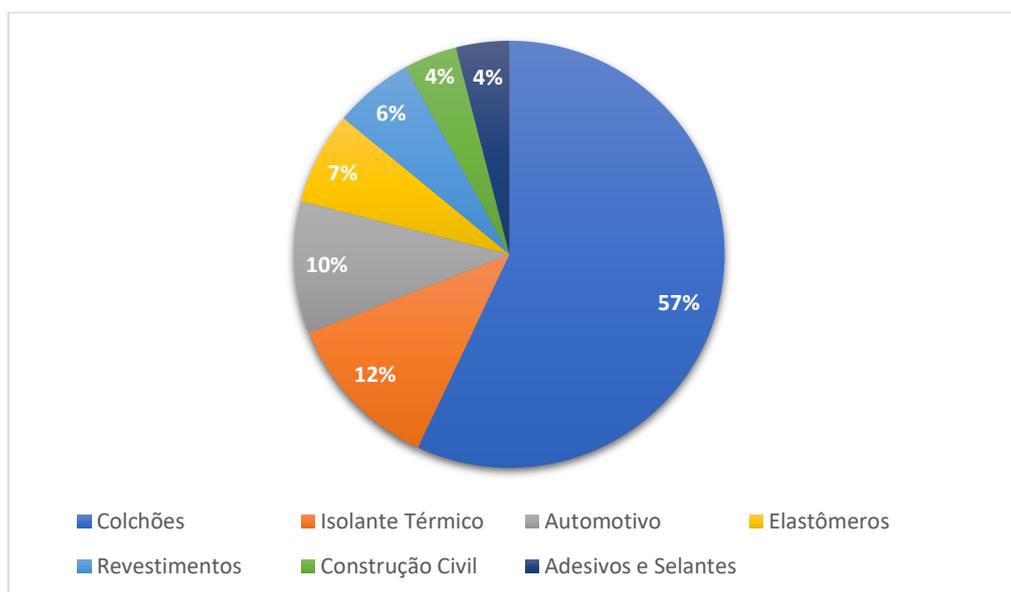
As diferentes estruturas baseados em poliuretano se encaixam em mercados diferentes, como as espumas flexíveis utilizadas em aplicações de colchões; espumas flexíveis moldadas utilizadas em assentos nas indústrias automotiva e moveleira; espumas rígidas, utilizadas em aplicações como isolamento térmico e em placas e blocos para a construção civil; elastômero de poliuretano que englobam os poliuretanos termoplásticos (TPU's), poliuretanos fundidos e moldagem por reação e injeção (RIM) para as aplicações de mineração, petróleo e gás, peças de engenharia, peças para o setor automotivo e outros. Além destes segmentos levantados, o poliuretano também pode ser utilizado em formulações de adesivos, tintas e revestimentos, poliuretano silanizados, fibras, encapsulantes e outros [7].

3.1.1 Mercado dos Poliuretanos na América Latina e Brasil

O mercado de poliuretano começou a se desenvolver em 1970 no país e devido ao crescimento de novas pequenas empresas consumidoras deste material, o consumo interno no Brasil cresceu desde então. Na América Latina, de um modo geral, seguiu-se a mesma

tendência de desenvoltura. Na Figura 2 são ilustrados os dados da divisão do mercado da América Latina de consumíveis de poliuretano no ano de 2008.

Figura 2 - Aplicações recorrentes de poliuretanos na América Latina em 2008.



Fonte: Adaptado de [7].

O consumo do material na América Latina cresceu na década de 1990 de 240 mil toneladas para 600 mil toneladas, isso foi devido principalmente às possibilidades que existem na substituição de outros materiais por poliuretanos. De fato, muitas vezes, é possível substituir borrachas, outros polímeros, composições em tintas e vernizes por esse composto, e esta versatilidade que o material poliuretano possui é o que faz ter uma taxa de crescimento anual aproximadamente 4% ao ano nos países latinos americanos [9].

O consumo no Brasil corresponde a cerca de 50% do consumo total da América Latina, sendo considerada uma demanda alta [9].

Em 2008 o mercado de poliuretanos na América Latina era em torno de 7% para os elastômeros, em comparação ao mercado de espumas flexíveis de colchões em 57%, justificando a falta de pesquisas e estudos voltados para elastômeros e o maior foco em espumas flexíveis [7].

3.2 Pré Polímeros de Uretanos Fundidos

A cadeia de produção de poliuretanos envolve três segmentos, iniciando com os produtores das matérias-primas, ou seja, produtores químicos de isocianatos, poliois sintéticos e extensores de cadeia. Subsequente, os produtores dos pré polímeros de uretanos, nesta etapa o produtor realiza uma reação entre o isocianato e polioliol, formando um pré polímero, ou seja, em sua forma não reagida e sob estado líquido viscoso. E por fim, os produtores de peças de poliuretanos, utilizando-se de matérias-primas como os pré polímeros de uretanos e seus extensores de cadeia e catalisadores, fazem a reação de formação do poliuretano final, formando-se peças sólidas [10].

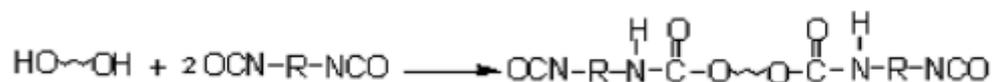
Existem diversas aplicações envolvendo o poliuretano fundido globalmente. Sendo os mais comuns [11]:

- Mineração: produção de telas/peneiras, raspadores em lâminas e revestimento de tubulações;
- Petróleo e Gás: protetores de cabos, revestimento de mangueiras, *clamps*, *pigs* para limpeza das tubulações, *bend restrictors* e *bend stiffeners*.
- Agricultura: Peças técnicas utilizadas em maquinário de colheita, como: peças para colheita de algodão, colheita de soja, etc) e descascadores de arroz (rolos utilizados no maquinário).
- Segmento Industrial: gaxetas, tarugos, selos de bombas, rodas de empilhadeiras, rodas para máquinas em geral, revestimento de cilindros, rolos para processos industriais de papel e celulose, entre outras peças técnicas voltadas para as indústrias.
- Energia eólica *off-shore*: Assim como são utilizadas as peças no segmento de petróleo e gás, na energia eólica em alto mar também serão necessárias estas peças de engenharia.

Os pré polímeros de uretanos fundidos são produzidos conforme ilustrado na Figura 1. Para tanto, são necessárias as matérias-primas isocianato e um diol de alto peso molecular, comumente chamado de polioliol (muitas moléculas de diol). Para sua cura e formação do poliuretano, é necessária a adição de um extensor de cadeia, geralmente de baixo peso molecular, e este pode ser um diol ou uma amina [7]. Na Figura 3 é ilustrada a fórmula estrutural e reação entre o isocianato e polioliol, formando o pré polímero de uretano com as terminações em NCO. É chamado de “pré-polímero” porque ainda não foi formado o

poliuretano por completo, mas contém grande parte da estrutura final que o elastômero terá quando a reação de polimerização for completada pela extensão de cadeia [11].

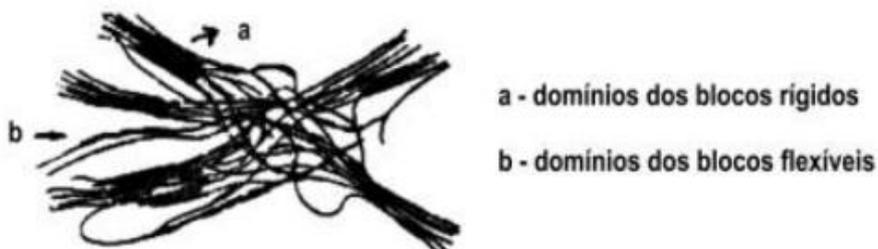
Figura 3 - Reação entre um polioli e um isocianato formando o pré polímero de uretano.



Fonte: [6].

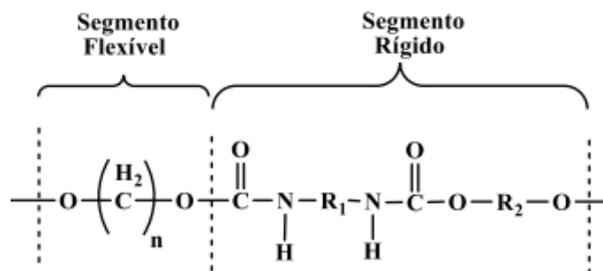
O poliuretano possui segmentos flexíveis e rígidos. O segmento flexível confere elasticidade ao poliuretano, enquanto que o segmento rígido é responsável sua rigidez através de pontos de reticulação física [8]. A reticulação polimérica está associada ao processo de *crosslinking* ou formação de ligação cruzada, provinda das ligações covalentes entre as moléculas do polímero, que resulta em produto de alto peso molar. O segmento rígido, tende a se aglomerar em domínios, devido ao travamento na ligação das cadeias poliméricas, conforme ilustra a Figura 4 [6].

Figura 4 - Domínios dos segmentos rígidos e flexíveis do poliuretano.



Fonte: Adaptado de [6].

Na Figura 5 é ilustrada a fórmula estrutural de um poliuretano, onde são evidenciados os segmentos flexível e rígido, proporcionados pelo polioli e isocianato, respectivamente. Em geral, poliois de cadeias longas ($1000\text{-}6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) com baixo número de hidroxilas (1,8 – 3) resultam em poliuretanos mais flexíveis [12].

Figura 5 - Fórmula estrutural do poliuretano com seus segmentos flexível e rígido.

Fonte: [9].

Reações indesejadas podem ocorrer durante a formação do pré polímero de uretano, conhecidas por ligações cruzadas. Nestes casos, os grupos NCO em excesso irão reagir com os átomos de hidrogênio ativos dos grupos uretanos, formando a ligação do alofanato. Já a presença de água no meio reacional, pode acarretar na formação da ureia e gás carbônico, tornando-se também uma reação indesejada para o processo em questão. A ureia após formada no meio reacional, pode reagir com o grupo uretano com terminação em NCO e formar o biureto, produto também indesejado ao processo produtivo de pré polímeros fundidos [7]. Portanto é essencial evitar a presença de água ao se trabalhar com reações de pré polímeros de uretanos, pois a formação do gás carbônico pode prejudicar o processo e a operação.

Os poliuretanos podem apresentar diversas interações moleculares por meio de suas cadeias poliméricas, as quais podem abranger forças fortes e fracas, conforme sumarizado na Tabela 1.

Tabela 1 - Energia coesiva molar possível num poliuretano em seus grupos funcionais.

Grupo	Energia Coesiva (kcal.mol ⁻¹)
-CH2- (hidrocarboneto)	0,68
-O- (éter)	1,00
-COO- (éster)	2,90
-C4H6- (hidrocarboneto aromático)	3,80
-CONH- (amida)	8,50
-OCONH- (uretano)	8,74

Fonte: Adaptado de [9].

As interações moleculares mais relevantes no poliuretano são: i) Forças de London, ligações fracas entre as moléculas apolares, usualmente prevalecentes em hidrocarbonetos,

com energia coesiva entre 1 a 2 kcal.mol⁻¹. ii) Dipolos permanentes, interações de força média, que ocorrem principalmente entre os grupos C-O, C-N, C=O, O-H e N-H, as quais possuem energia coesiva aproximadamente em 3 kcal.mol⁻¹. E por fim, as ligações de hidrogênio, que são ligações de caráter mais forte, possui uma magnitude de força na ordem de 1,5 a 6 kcal.mol⁻¹ [9].

As limitações do poliuretano consistem na resistência a elevadas temperaturas, resistência a alguns químicos e solventes agressivos e a depender da química do poliuretano, também pode possuir limitações na resistência a hidrólise.

Quanto a temperatura, a faixa ideal de trabalho de uma peça em poliuretano é em torno de 70°C. Temperaturas aplicadas em campo de maneira constante acima de 100°C já podem trazer limitações ao poliuretano, principalmente a depender da química utilizada na fabricação do pré polímero [4].

Em relação a resistência a hidrólise, pré polímeros de uretanos com base de polioli poliéster possuem melhor resistência a hidrólise do que pré polímeros de uretanos com base de polioli poliéster [4]. A ligação do grupo éster do segmento macio do poliuretano é atacado pelo oxigênio do ar atmosférico enquanto há a influência da temperatura. O átomo de hidrogênio próximo à ligação éster é atacada. Este radical reage com o oxigênio do ar atmosférico e forma um radical peróxido, o qual se liga a outro átomo de hidrogênio da molécula para formar hidroperóxido. Por conta disso, o hidroperóxido fica presente na ligação uretânica, tornando a peça mais frágil e menos resistente a hidrólise [4].

Alguns produtos químicos podem afetar as peças produzidas em poliuretano, como ácidos agressivos e concentrados, acetona, MEK e outros solventes polares. Neste caso, não há aditivos capazes de melhorar a resistência aos químicos agressivos, o ideal é avaliar um material caso haja o contato constante com essas substâncias [4].

Da mesma forma que o poliuretano possui desvantagens em determinados campos, ele também possui vantagens frente à alguns materiais, como por exemplo a borracha. Existem inúmeros tipos de borracha, como neoprene, natural, silicones, SBR, nitrila, cloroprene, etc, e geralmente o formulador precisa atingir algumas propriedades mecânicas na produção de peças de borracha, e cada tipo de borracha tem uma característica de destaque. Dessa forma, o uso do poliuretano elastomérico em substituição à borracha apresenta vantagens visto que este pode apresentar várias propriedades comuns num mesmo material [4].

3.2.1 Reação de formação de um pré polímero

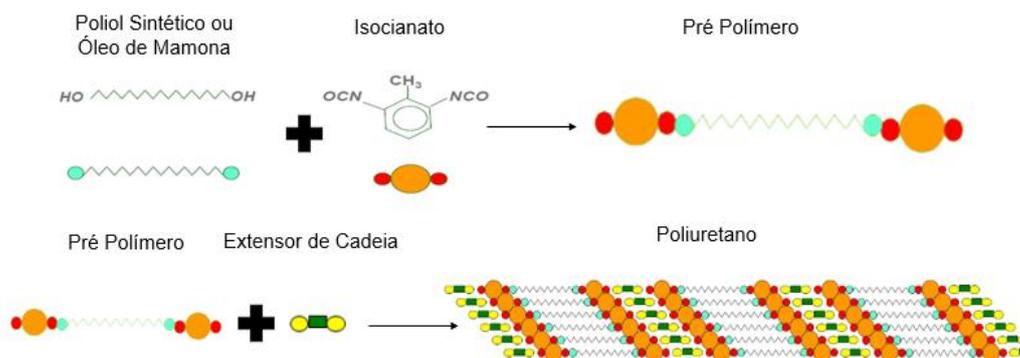
O pré polímero de uretano forma-se através da reação entre poliol e isocianato. Inicialmente deve ser adotada uma relação entre os grupos NCO:OH. Usualmente, é adotada a relação 2NCO:OH e para estimar as quantidades de materiais que satisfaçam essa relação, deve-se saber o peso equivalente do poliol e do isocianato utilizados na reação, bem como a quantidade de KOH ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) presente no poliol e NCO (%) presente no isocianato [13].

Para a reação se iniciar, é adicionado primeiramente o isocianato no reator de batelada e posteriormente o poliol. O isocianato é, de modo geral, adicionado com uma temperatura em torno de 35 a 40 °C, pois é um produto químico que pode se solidificar a temperatura ambiente. Já o poliol é adicionado a temperatura ambiente, pois é líquido nesta temperatura apresentando uma viscosidade baixa. A temperatura usual do reator deve ser mantida em 80°C e a reação pode levar de 3 a 4 horas.

A Figura 6 ilustra uma representação esquemática das reações que ocorrem para a obtenção do poliuretano, na qual o grupo -NCO presente no isocianato se liga ao grupo -OH presente no poliol sintético ou óleo de mamona. Como se pode notar, um pré polímero de uretano consiste em várias ligações moleculares de grupos -NCO ligados aos grupos -OH. Estes grupos do pré polímero precisam de um agente extensor de cadeia para realizar a cura do produto e, desta forma se obter o poliuretano sólido. Para tanto, grupos -OH ou -NH devem ser adicionados ao pré polímero, na proporção correta e calculada mediante NCO presente e peso equivalente médio do agente extensor, formando um polímero curado [11].

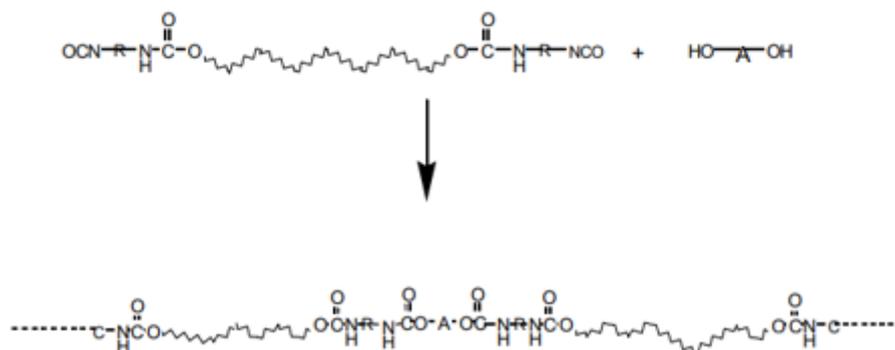
Para fins de ilustração, a Figura 7 exibe a formação molecular do poliuretano, considerando um diol como extensor de cadeia.

Figura 6 - Reações de formação do pré polímero e poliuretano.



Fonte: Autor.

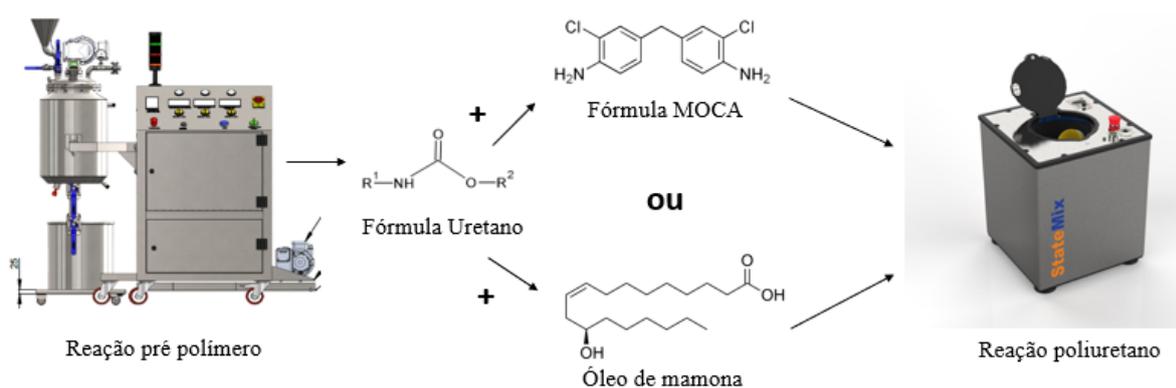
Figura 7 - Reação molecular de formação do poliuretano.



Fonte: [11].

A Figura 8 exibe os equipamentos que devem ser utilizados para as formulações do pré polímero e poliuretano, e também, as fórmulas moleculares dos compostos. Os pré polímeros de uretanos devem ser formulados em reator, via reação química entre um isocianato e um polioliol (podendo ser sintético ou vegetal). Por outro lado, a formação do poliuretano, ou seja, do polímero curado é realizada misturadores, utilizando-se do pré polímero de uretano feito em reator e do extensor de cadeia, que pode ser 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina), popularmente conhecido como MOCA, e no caso do presente trabalho, do óleo de mamona.

Figura 8 - Equipamentos usados para o processamento das formulações.



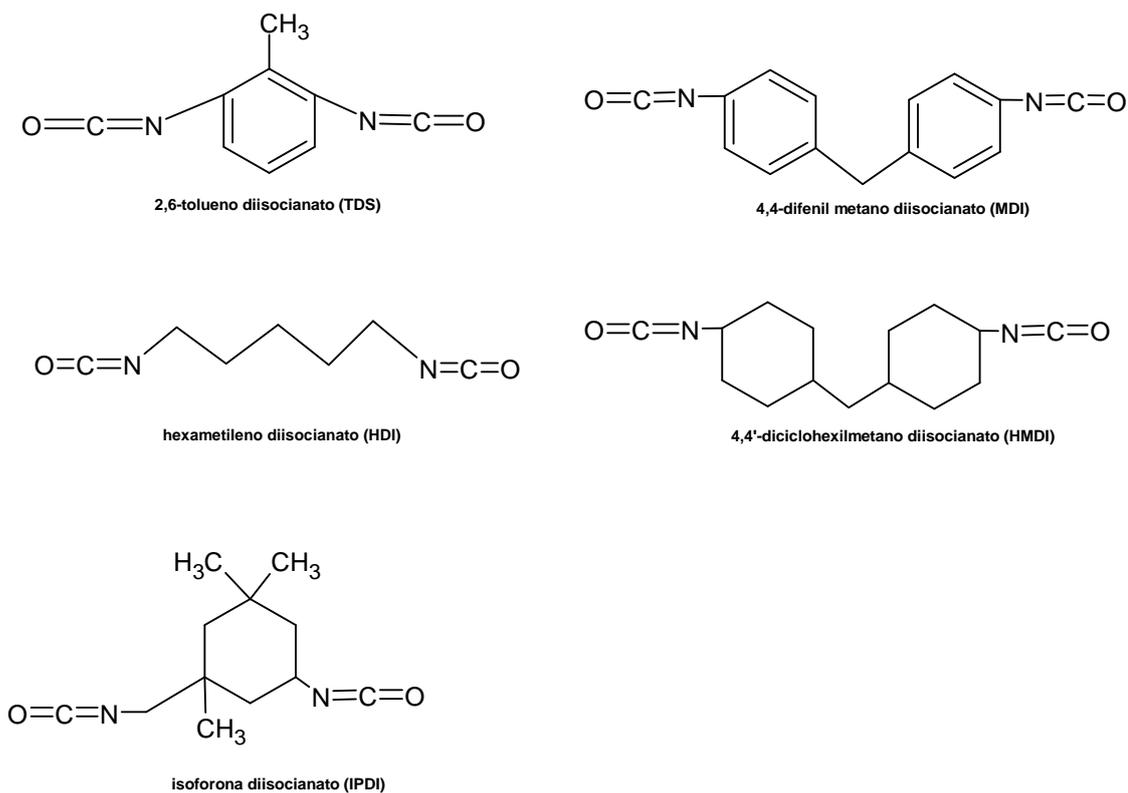
Fonte: Autor.

3.3 Isocianatos

Os isocianatos são produtos orgânicos de boa reatividade e são responsáveis pelo segmento rígido do poliuretano. Tais compostos definem-se como a matéria-prima principal devido a sua funcionalidade maior que 1. Em sua fórmula química, há a presença dos átomos de N (nitrogênio), C (carbono) e O (oxigênio), em duplicata, pois tratam-se de diisocianatos, ou seja, compostos do tipo OCN-R1-NCO.

Os três principais tipos de isocianatos utilizados para a síntese de pré polímeros fundidos são: tolueno diisocianato (TDI), difenil metano diisocianato (MDI) e 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), este último menos presente nas formulações. Os três diferentes tipos de isocianatos são de caráter aromáticos [4]. Na Figura 9, são apresentadas as estruturas químicas dos principais tipos de isocianatos utilizados [4].

Figura 9 - Estruturas químicas dos principais tipos de isocianatos.



Fonte: [4].

A reatividade de um isocianato é extremamente influenciada pelo caráter positivo do átomo de carbono entre as duas ligações π , isso é evidenciado quando se observa a ressonância dos diisocianatos, o que comprova que os substituintes ligados ao grupo influenciam a sua reatividade [12]. Os isocianatos aromáticos são os mais reativos devido à presença do anel

aromático na estrutura, os quais apresentam ligações do tipo π , mais fortes do que as σ , além de possuir em propriedades mecânicas resultados melhores quando comparados ao de origem alifática [4].

A Tabela 2 mostra as principais características dos isocianatos presentes no mercado dos poliuretanos.

Tabela 2 - Isocianatos presentes no mercado e suas características.

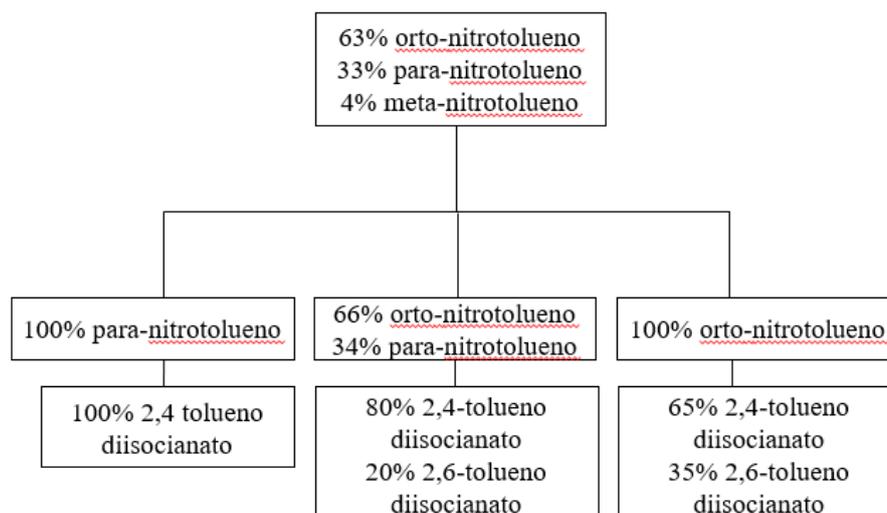
Diisocianato	Tipo	Peso molecular (g.mol⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Pressão de vapor a 25°C (hPa)	Concentração de saturação a 25°C (ppm)
1,6-hexametileno diisocianato HDI	Alifático	168,2	-67	$1,4 \times 10^{-2}$	13,6
Isoforona diisocianato IPDI	Cicloalifático	222,3	aprox. -60	$1,2 \times 10^{-3}$	1,2
Tolueno diisocianato TDI (mistura de isômeros)	Aromático	174,1	< 14	$2,5 \times 10^{-2}$	24,3
4,4'-diifenilmetano diisocianato MDI	Aromático	250,3	39 - 43	$< 1,0 \times 10^{-5}$	< 0,01
4,4'-díciclohexilmetano diisocianato H12MDI	Cicloalifático	262,4	aprox. 25	$2,1 \times 10^{-5}$	0,02

Fonte: Adaptado de [7].

3.3.1 Tolueno Diisocianato (TDI)

Dentre os compostos de isocianatos, o TDI é o mais utilizado tanto por indústrias como em pesquisas. O TDI é sintetizado através de uma mistura dos isômeros 2,4-tolueno diisocianato e 2,6-tolueno diisocianato, conforme mostrado na Figura 10.

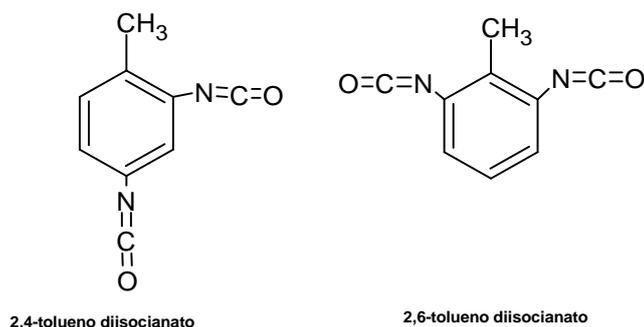
Figura 10 – Possíveis composições do tolueno diisocianato.



Fonte: Adaptado de [4].

O TDI é de caráter orgânico aromático. Este tipo de isocianato é mais reativo devido às suas cadeias aromáticas. Além disso, ele tende a tornar o produto final mais amarelado, já que os isocianatos tipo aromáticos possuem a tendência de absorver mais no visível e possuem baixa resistência a luz, justamente devido às ligações π conjugadas que estão presentes entre suas moléculas. Além disso, podem perder propriedades mecânicas ao decorrer do tempo. Mesmo com estas características, os isocianatos tipo TDI são os mais utilizados pelas indústrias do poliuretano, devido ao seu baixo custo e a sua boa compatibilidade com alguns extensores de cadeia, além de excelente reatividade [4].

No tolueno diisocianato, a posição do NCO “*para*” da estrutura orgânica reage muito mais rapidamente que a posição “*orto*”, pois está livre de impedimento estérico do grupo metila na posição 1. Sendo assim, os grupos NCO anexados à posição “*orto*” não reagirão até que os grupos “*para*” tenham sido totalmente reagidos. A Figura 11 representam os tipos 2,4-tolueno diisocianato e 2,6-tolueno diisocianato [7]. Na discussão anterior fica claro que o isocianato tipo 2,4-tolueno diisocianato tende a reagir mais rapidamente que o 2,6-tolueno diisocianato. Na prática, no entanto, isso é pouco notado, pois a diferença de reatividade pode estar na casa de segundos e irá depender do polioliol utilizado em conjunto com o isocianato [4].

Figura 11 - Fórmulas estruturais dos toluenos diisocianatos.

Fonte: Adaptado de [7].

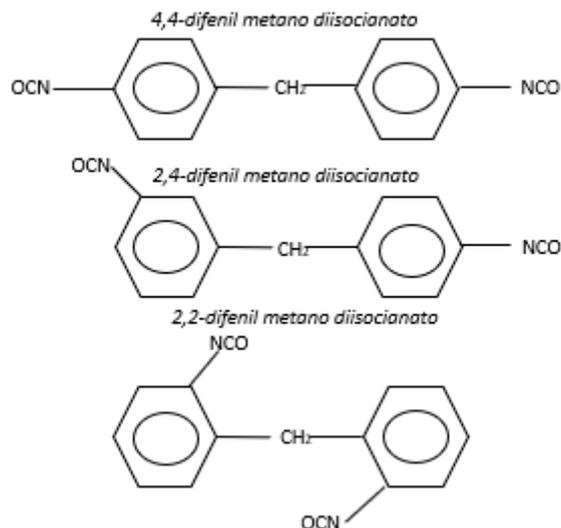
O TDI é mais usualmente utilizado nas formas de 100% e 80%/20% mostrados na Tabela 2. O tipo 65%/35% é menos utilizado, devido também à sua menor reatividade. Segundo fichas de segurança de produtos químicos dos produtores do TDI e, também, a ficha de informação de produto químico da CETESB, os toluenos diisocianatos apresentam certa toxicidade, e possuem um limite médio de tolerância no Brasil num período de 48 horas de 0,016 ppm. Portanto, para a manipulação de qualquer tipo de TDI, é importante seguir apropriadamente as recomendações da ficha de informação segurança de produtos químicos [7].

3.3.2 Metileno Diisocianato (MDI)

O metileno diisocianato, conhecido por MDI, também é de caráter aromático. Sua reatividade geralmente é menor que a do TDI. O 4,4-difenil metano diisocianato, é uma molécula simétrica possuindo grupos NCO's com a mesma reatividade. Existem ainda os derivados 2,2-difenil metano diisocianato e 2,4-difenil metano diisocianato, neste, os grupos NCO presentes na posição 4 do anel aromático possui, em reatividade aproximadamente 4 vezes superior à dos NCOs presentes na posição 2 do anel. Já no caso do 2,2-MDI, ambas posições dos NCO's possuem a mesma reatividade, pois são simétricos [7].

A Figura 12 refere-se aos tipos de MDI discutidos acima. O mais usualmente utilizado pelas indústrias é o 4,4-difenil metano diisocianato.

Figura 12 - Fórmulas estruturais dos metileno diisocianatos.



Fonte: Adaptado de [4].

O metileno difenil diisocianato também apresenta certo grau de toxicidade ao usuário, porém comparando-o com os tipos de TDI, os MDI's possuem uma toxicidade aguda em um grau inferior.

3.3.3 Isocianatos alifáticos

Os isocianatos alifáticos são menos usuais nas indústrias devido ao seu custo mais elevado e menor reatividade por não possuírem anéis aromáticos em sua estrutura. A reatividade é importante para viabilizar o *crosslinking* que irá surgir entre as cadeias devido ao uso dos extensores de cadeia. Porém, para determinadas aplicações, os isocianatos alifáticos são requeridos, como por exemplo para se evitar o amarelamento da aplicação, como em tintas e vernizes, colas para sapatos e outros. Os isocianatos alifáticos podem ser: hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDI), dicitlohexilmetano diisocianato (HDMI) usados na forma de isocianatos modificados. Além destes, mais usualmente conhecidos, há ainda os tipos 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), bitolieno diisocianato (TODI) e o p-fenileno diisocianato (PPDI) [4].

3.4 Poliois Sintéticos

Os poliois estão associados à formação do segmento flexível e macio do poliuretano e são providos de ao menos um grupo hidroxila (OH). Os poliois são compostos lineares de peso molecular aproximadamente entre 400 a 7000 g.mol⁻¹. De maneira geral, o peso

molecular do segmento flexível e macio controla a frequência de repetição do segmento rígido e, conseqüentemente, a dureza, resiliência e a rigidez do produto final. Quanto menor o peso molecular do polioliol, maior a ocorrência de fases rígidas no poliuretano [11]. Poliois de cadeia curta ($250 - 1000 \text{ g.mol}^{-1}$) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas [7], as quais, por sua vez, tendem a conferir melhores propriedades mecânicas ao poliuretano final.

O polioliol pode interferir no grau de reticulação do pré polímero do uretano, que é formado com a reação ao isocianato, portanto a escolha deste componente deve levar em consideração o tamanho da molécula, flexibilidade da estrutura e funcionalidade [14].

Os compostos mais comuns utilizados pela indústria e que são sintéticos e oriundos do petróleo, são os poliéteres, poliésteres, policarbonatos e policaprolactonas, sendo estes dois últimos são os menos usuais. Estes materiais sintéticos, apresentam estruturas lineares com ramificações do grupo metila e hidroxilas terminais, que são três vezes mais reativas do que as secundárias [9].

Devido às questões de sustentabilidade e pelo fato de o petróleo ser um recurso não renovável presente na natureza, iniciaram-se pesquisas para possíveis substituição deste componente sintético por produtos de origem natural [16].

Os poliéteres são os mais utilizados pela indústria, sendo os principais o polipropileno glicol e o politetrametileno glicol. Estes poliéteres não produzem os poliuretanos de propriedades mecânicas melhores, mas estes possuem estabilidade à hidrólise superior aos poliésteres. Dentre os dois poliéteres citados, o politetrametileno glicol resulta em poliuretanos com propriedades físicas e mecânicas superiores aos produzidos com polipropileno glicol [4]. Elastômeros de poliuretano à base de poliéter são particularmente resistentes a bolores, fungos e outros microrganismos, tornando-os úteis na agricultura, tratamento de esgoto e aplicações tropicais. Enquanto a resistência ultravioleta dos poliuretanos em geral é boa, nota-se o escurecimento do material com a exposição ao ar livre. Portanto, para exposição contínua ao ar livre, cores escuras ou pigmentos são frequentemente usados nas formulações às vezes em combinação com pacotes estabilizadores de UV [11].

Os poliésteres produzem materiais fortes, resistentes e com boa resistência ao óleo. A maior desvantagem do uso do poliéster para o poliuretano é a sua baixa resistência a hidrólise.

Isso pode impactar algumas aplicações que exigem resistência ao intemperismo ou que requerem contato com a água [4].

A Tabela 3 exibe de maneira resumida as principais diferenças em propriedades dos poliois sintéticos, sendo o poliéter, poliéster ou policarbonato.

Tabela 3 - Propriedades comuns aos tipos de poliois sintéticos disponíveis.

Propriedade	Poliéter	Poliéster	Policarbonato
Resistência a Hidrólise	Ótima	Regular/Ruim	Boa
Resistência a Oxidação	Regular	Boa	Ótima
Resistência a Abrasão	Regular	Boa	Boa
Resistência a Solvente / Óleo	Ruim	Boa	Ótima
Resistência ao Aquecimento	Regular	Boa	Ótima

Fonte: Adaptado de [7].

3.5 Extensores de Cadeia

Os termos “extensor de cadeia” e “curativo” são frequentemente usados de forma intercambiável no poliuretano fundido. Outros termos, como “reticulador” ou mesmo “catalisador” às vezes também são usados neste contexto. O reticulador, embora não seja totalmente incorreto, não fornece uma descrição precisa da reação química, pois frequentemente ocorre pouca ou nenhuma reticulação real entre as cadeias de polímeros. O uso do termo catalisador para se referir ao curativo é impreciso e enganoso. Catalisadores são usados no processamento de poliuretano fundido, mas são usados para acelerar a taxa de cura e não se tornar parte da estrutura do elastômero final [15].

Os extensores de cadeia principais utilizados são diaminas ou compostos hidroxílicos. A escolha do extensor de cadeia depende das propriedades físicas e aplicação final exigida. De maneira geral, os dióis e trióis (grupos hidroxilas) são utilizados e possuem melhores propriedades físicas finais com o pré polímero de uretano a base de difenil metileno

diisocianato (MDI). Já as diaminas possuem melhores ligações e reticulações com os pré polímeros de uretanos a base de tolueno diisocianato (TDI), em geral, a melhoria das propriedades físicas pode ser experimentalmente observada [4].

O extensor de cadeia, ou agente de cura, deve ser suficientemente nucleofílico para estabilizar por ressonância o grupo isocianato. Sendo assim, o extensor de cadeia deve conter um grupo -OH ou -NH em sua composição, para que estes reajam com o grupo -NCO do pré polímero. Os extensores de cadeia representam de 6 a 30% do peso total do elastômero final e desempenham um papel importante papel na determinação da estrutura da molécula do polímero e suas propriedades. Alguns dos mais comuns curativos são mostrados na Tabela 4 [11].

Tabela 4 - Extensores de cadeias mais usuais para os pré polímeros considerando sua base química do isocianato.

Extensor de cadeia	Base química do isocianato do pré polímero
4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)	Mais comum com TDI
1,4-butanodiol	Mais comum com MDI
Trimetilpropano (TMP)	Mais comum para TDI de baixas durezas
Triisopropanolamina (TIPA)	Mais comum para TDI de baixas durezas
Hidroquinonabis (2-hidroxietyl) (HQEE)	Mais comum para MDI de altas durezas

Fonte: Adaptado de [11].

Na prática, os extensores de cadeia mais utilizados para a cura com o difenil metileno diisocianato é o 1,4-butanodiol, que é um diol de cadeia linear saturada e possui peso equivalente de 45 g.mol^{-1} . Este extensor de cadeia, também pode ser usado para a confecção de pré polímeros de uretanos em quantidades extremamente baixas. Outros dióis também podem ser usados para curar o pré polímero de uretano, como poliéter glicol de peso equivalente entre 1000 g.mol^{-1} e 2000 g.mol^{-1} [11].

Em relação ao tolueno diisocianatos, o extensor de cadeia mais usualmente utilizado é o 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina), conhecido popularmente por MOCA, que é uma amina aromática tóxica que confere excelentes propriedades mecânicas ao poliuretano [11].

O uso de trióis como extensores de cadeia na cura de pré polímeros de uretanos resulta geralmente em um poliuretano de maior maciez, ou seja, a dureza da peça final tende a ser menor do que comparado a uma cura com diamina ou dióis. Isso se deve ao fato de que os pré-polímeros contendo trióis apresentam um segmento de maior dureza no ponto em que o

triol reage com o diisocianato. Neste ponto, as cadeias não estão totalmente desenvolvidas e os segmentos rígidos terão a cadeia unida em comprimentos aleatórios na estrutura, afetando inclusive a velocidade de reação (“*pot life*”), a qual tende a ser maior das observadas em pré polímeros curados com uma diamina ou um diol [4].

O uso de aminas ou diaminas como extensores de cadeia na cura de pré polímeros de uretanos resultará na formação de grupos uréia via ligação dos grupos NH_2 com os grupos do isocianato. Os demais grupos amina irão reagir com o restante dos grupos isocianatos disponíveis para ampliar a cadeia e iniciar a polimerização. As diaminas mais comumente utilizadas como extensores de cadeia para o poliuretano é o 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina) (MOCA) e o 4,4'-metilenodianilina (MDA) [4].

Um diol, como PPG ou PTMEG, possuem de 5 a 28 unidades de repetição. Numa reação com o diisocianato, uma ligação de uretano é formada. Um diol adicional pode ainda reagir com um segundo grupo de isocianato, alongando a cadeia polimérica [7].

O isocianato e a molécula do extensor de cadeia, geralmente formam uma ligação de hidrogênio entre si. As moléculas devem estar aptas a ficarem próximas umas das outras para que a ligação de hidrogênio seja formada, ou seja, é ideal que não haja nenhum impedimento estérico entre as duas cadeias. O segmento rígido do poliuretano, exibido na Figura 5, é referente a ligação entre o isocianato do pré polímero (NCO) e o grupo do extensor de cadeia (NH_2 ou OH), já o segmento flexível é formado pelo polioliol com cadeia longa presente no pré polímero de uretano [7].

As propriedades finais e otimizadas do poliuretano são formadas durante a pós-cura da peça, na qual as moléculas se alinham entre si e as ligações de hidrogênio são maximizadas. Segundo Clemitson [2008], há alguns estudos que mostram que o uso do isômero do 2,6-tolueno diisocianato em poliuretanos resulta numa ligação de hidrogênio maior do que o 2,4-tolueno diisocianato [4].

3.5.1 Aplicações dos Óleos Vegetais em Poliuretanos

O mercado globalizado traz a necessidade de busca por novas alternativas em materiais que sejam renováveis na natureza, além da geração de resíduos que está cada vez mais preocupante ao planeta. Com isso, a escassez do petróleo e as crescentes preocupações ambientais, é necessário buscar alternativas em produtos vegetais [14].

De fato, há um grande interesse no estudo de poliois à base de óleos vegetais, como o de soja por exemplo, uma vez que o mesmo é proveniente de uma fonte renovável de grande abundância (70 milhões de toneladas nos EUA e aproximadamente 50 milhões de toneladas no Brasil) e de baixo custo relativo [12].

Os poliois vegetais são, de maneira geral, oligômeros com alto grau de ramificação e ampla variação em peso molecular [14]. Há literaturas de aplicações de poliois de origem vegetal em poliuretanos, principalmente para espumas e adesivos, aplicações que já são existentes no Brasil e no mundo [9].

Já para os poliuretanos elastômeros, há pouca informação de trabalhos científicos disponíveis utilizando óleo vegetal em substituição ao polioli sintético. Tal fato pode estar associado à baixa participação relativa destes compostos no mercado (vide Figura 2), onde nota-se que o mercado de elastômeros preenche somente 7%, enquanto que aplicações envolvendo espumas (flexíveis e rígidas), como colchões e isolantes térmicos, respondem por cerca de 69%.

Porém o mercado de poliuretanos elastômeros é muito importante para o Brasil, pois as aplicações mais importantes e convencionais estão alocadas na área da mineração. As peças técnicas principais utilizadas para a mineração englobando telas e peneiras do minério, raspadores, régua e outras peças que são utilizadas no processo do minério. Muitas dessas peças podem ser substituídas pela borracha, porém o poliuretano tem suas vantagens como a excelente resistência a abrasão [5].

Dentre as possíveis alternativas de poliois vegetais, destaca-se o óleo de mamona, que é conhecido por apresentar grupos hidroxilas em sua composição, pode vir a ser utilizado em reações com isocianatos para a fabricação de pré polímeros de uretanos [12].

3.5.2 Óleo de Mamona

O óleo de mamona, conhecido também por óleo de rícino, é extraído de uma planta proveniente do solo brasileiro, a *Ricinus Communis*, da família Euforbíces. Possui como ácido graxo majoritário 90% ricinoleico e o restante de ácidos não hidroxilados, conforme apresentado na Tabela 5.

O ácido graxo ricinoleico apresenta funcionalidade média em 2,7, ou seja, possui 2,7 hidroxilas por triglicéride. Ele possui massa molar em aproximadamente 950 g.mol^{-1} e ligações duplas, apresentando os grupos carbonilas e hidroxilas como grupos funcionais

reativos [17]. Devido aos seus grupos funcionais presentes em na composição, o óleo de mamona pode ser considerado um triol de base éster, sendo líquido à temperatura ambiente, apresentando uma viscosidade de 700 mPa.s a 25°C e cerca de 1000-1500 mPa.s a 20°C [18].

A análise de cromatografia gasosa dos ésteres graxos metílicos que compõem o óleo de mamona, mostram que o óleo possui 87 a 90% do ácido ricinoleico (ácido cis-12-hidroxiocetadeca-9-enóico), o restante de ácidos não hidroxilados incluem o ácido linoleico (ácido 9,12-octadecanodioico), ácido oleico (ácido 9-octadecanoico), ácido esteárico (ácido octadecanoico) e ácido linolênico (ácido 9,012,15 octadecanotrienoico) [12].

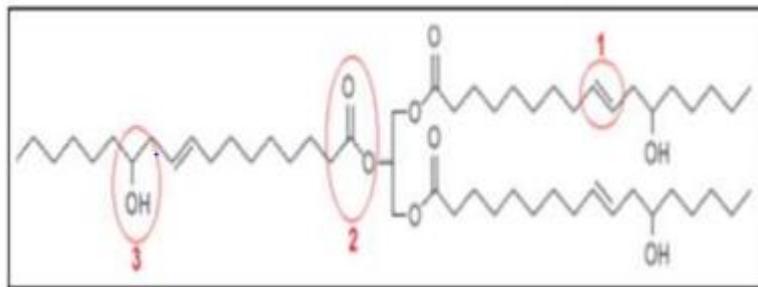
Tabela 5 - Composição óleo de mamona.

Ácido Graxo	Fórmula Molecular	Percentual (%)
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	89,50
Linoléico	$C_{18}H_{32}O_2$	4,20
Oléico	$C_{18}H_{34}O_2$	3,00
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	1,00
Esteárico	$C_{18}H_{32}O_2$	1,00
Diidroxiesteárico	-	0,70
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	0,30
Licosanóico	-	0,30

Fonte: Adaptado de [17].

Devido a presença dos grupos reativos na composição do ácido graxo ricinoleico (Figura 13), que é possível realizar processos químicos de transformação variados, como reações de epoxidação, polimerização, sulfonação, esterificação, entre outras, possibilitando a formação de produtos variados [17].

Figura 13 - Três grupos funcionais reativos do ácido graxo ricinoleico.



Fonte: [17].

Segundo Cardoso [2007], o índice de hidroxilas do óleo de mamona é estimado em 163 mg de KOH.g⁻¹ e trata-se de um produto obtido com alto grau de pureza, o que evidencia a potencialidade do seu uso para emprego como matéria-prima dos poliuretanos [14].

A Índia é o maior produtor e exportador mundial de óleo de mamona, sendo a China e o Brasil outros grandes produtores [12].

O óleo de mamona não é comestível, porém é extremamente versátil, devido à sua utilização em produtos químicos industriais. Pode também ser usado como matéria-prima para tintas, revestimentos, lubrificantes e uma gama de outros produtos químicos [12].

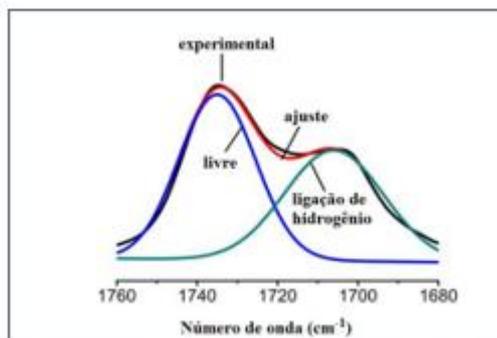
3.6 Caracterização do Pré Polímero em Espectrofotômetro do Infravermelho e via Análise Termogravimétrica

É possível identificar os grupos orgânicos pertencentes ao polímero, como a carbonila, através da espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – *Fourier Transformation Infrared*. Em especial pode-se identificar no gráfico obtido grupos de carbonila livres e grupos de carbonila influenciados pelas ligações de hidrogênio. De acordo com Ourique [2016], Yang Ti e colaboradores fizeram ajustes do espectrofotômetro do infravermelho na região de 1760-1680 cm⁻¹, utilizando-se de funções gaussianas para saber a área de carbonila livre e a área de carbonila ligada com o hidrogênio, sendo possível quantificar que a adição de cargas com grupos de hidroxila num uretano aumenta a fração de ligações de hidrogênio presentes entre as moléculas [14].

As propriedades mecânicas obtidas nos poliuretanos (produto final) são resultantes das ligações ocorridas entre as moléculas, porque as unidades de repetição têm diversas contribuições de energia coesivas entre os grupos funcionais. A temperatura de reação

também influencia nessas ligações e na tensão resultante do produto [14]. A Figura 14 exhibe o espectro de um grupo carbonila com sua parte livre e parte com a ligação de hidrogênio.

Figura 14 - Grupo carbonila correspondente no espectro do infravermelho.



Fonte: Adaptado de [14].

A Tabela 6 exhibe os picos, estrutura química e o modo vibracional usualmente obtido nos poliuretanos via FTIR.

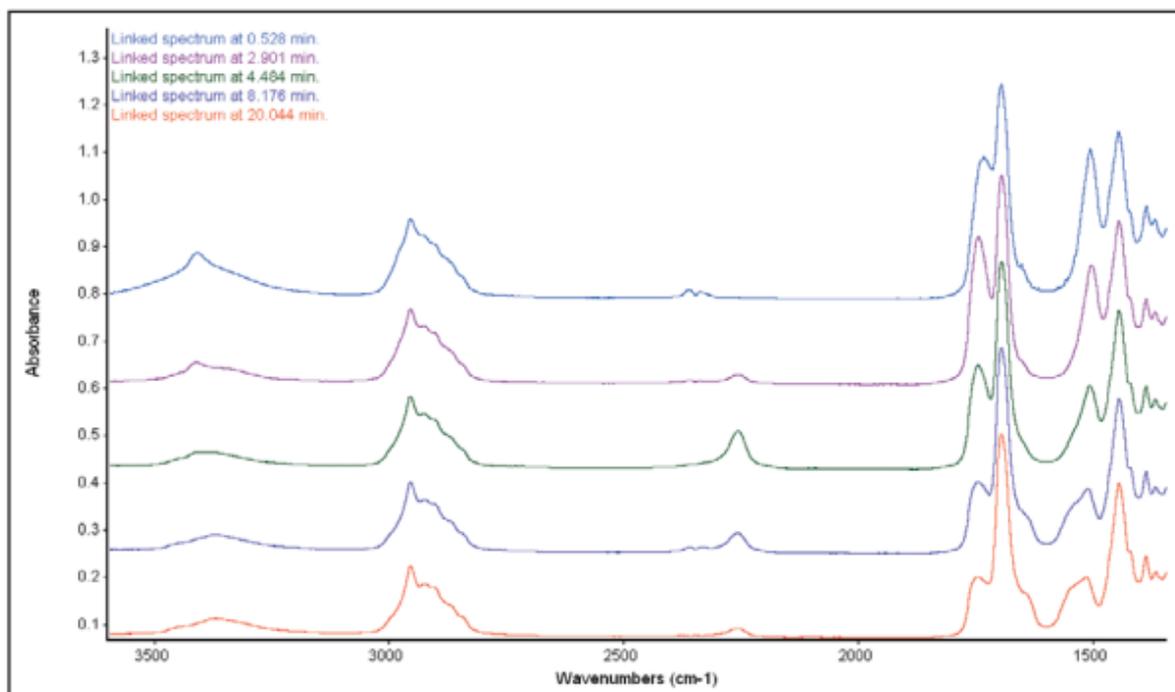
Tabela 6 - Dados usuais para poliuretanos no infravermelho.

Pico (cm ⁻¹)	Estrutura Química	Modo Vibracional
3420 – 3200	N-H	Alongamento
3000 – 2800	CH ₂ e CH ₃	Alongamento
2260	NCO	Alongamento
1740	C=O	Alongamento de Uretano Não Ligado
1690	C=O	Estiramento do Anel de Uretano
1510	H-N-C=O	Movimento Combinado

Fonte: Adaptado de [19].

A Figura 15, retirada do documento do fornecedor *Thermo Fischer*, representante do equipamento espectrofotômetro do infravermelho, mostra os picos usuais obtidos dos poliuretanos elastoméricos.

Figura 15 - Espectro usual obtido de poliuretanos elastômeros.



Fonte: [19].

A análise termogravimétrica, uma importante técnica analítica, é amplamente utilizada para um melhor entendimento da relação de estrutura e propriedade. Em especial, permite avaliar a estabilidade térmica de polímeros e compósitos, fornecendo dados como limite máximo de temperatura que o material apresenta para sua aplicação e faixas de temperatura onde se iniciam os processos de degradação térmica (decomposição). Esse dado é importante em uma pesquisa e desenvolvimento de novas matérias-primas, principalmente para a validação da temperatura ideal de trabalho da aplicação em campo, evitando que o material se degrade [11].

3.7 Análise de Quantificação do NCO

Durante a reação de formação do pré polímero de uretano, é ideal coletar alíquotas de amostras para análise de quantificação do NCO presente no meio reacional. Tradicionalmente este teste pode ser realizado pela análise instrumental de titulação [24]. Geralmente o pré polímero é dissolvido em uma solução de tetrahydrofurano (60%) e n-dibutilamina (40%), o indicador azul de bromofenol e a mistura é titulada numa solução de 0,1N de ácido clorídrico até a viragem da cor azul para amarelo [14].

Inicialmente é realizada a titulação do branco e posteriormente deve ser feita a titulação do pré polímero de uretano.

Após o teste, é calculado o equivalente amínico, através da Equação 1. Onde o A_{eq} é referente ao equivalente amínico, W é o peso da amostra em gramas, V_{std} é o volume obtido na titulação do padrão em ml, V é o volume obtido na titulação da amostra em ml e C é o valor da concentração do ácido clorídrico usado na titulação.

$$A_{eq} = \frac{10^3}{c} \frac{W}{V_{std} - V} \quad \text{Equação 1}$$

Posteriormente ao obter o valor encontrado do equivalente amínico, é calculado o NCO presente no pré polímero através da Equação 2.

$$NCO = \frac{4202}{A_{eq}} \quad \text{Equação 2}$$

Esta quantificação de NCO determina o quanto de nitrogênio, carbono e oxigênio estão presentes no pré polímero de uretano, e com este valor obtido é possível saber qual é a quantidade de extensor de cadeia a ser adicionado no pré polímero para reagir, curar e formar o poliuretano sólido. Os extensores de cadeia podem ser tanto de origem aminas (-NH) ou dióis (-OH).

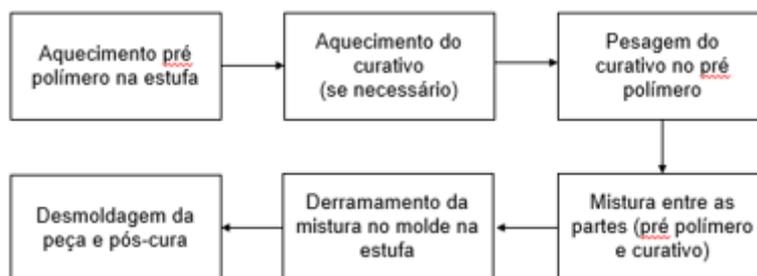
3.8 Processamento do Pré Polímero e Curativo

O processamento dos elastômeros fundidos dá ao usuário a capacidade de fabricar artigos de alto desempenho com capital mínimo investimento em instalações, equipamentos ou ferramentas, uma vez que a maioria das operações de fundição são realizadas em temperaturas relativamente baixas (por exemplo, 25 a 120 °C) e pressão ambiente ou menor. Comparado ao processo de produção de borrachas, os elastômeros fundidos possuem essa vantagem. Outra vantagem no processamento é que geralmente os pré polímeros são líquidos, e caso sua viscosidade seja muito alta, é possível aquecer o material em torno de 70 °C para que a mesma possa ser reduzida [11].

A Figura 16 exhibe o processamento simplificado de um poliuretano elastômero fundido. Os moldes utilizados para a fabricação das peças de engenharia podem ser feitos de diversos materiais, sendo os mais comuns os de alumínio e aço. Os moldes de alumínio são de maneira

geral mais baratos que os moldes de aço, entretanto sua durabilidade é menor. Existe também a possibilidade de utilizar moldes do próprio poliuretano, mas a depender a aplicação e peça a ser formada, pode prejudicar na obtenção das propriedades mecânicas desejadas [4].

Figura 16 - Dados do processamento para formação de um poliuretano.



Fonte: Adaptado de [4].

Para a fabricação de peças industriais em poliuretano, pode-se adicionar em torno de 1% de pigmento em relação ao peso do polímero. Outros aditivos como plastificantes para redução da dureza ou auxiliares da resistência a abrasão, também podem ser adicionados, contudo neste caso, geralmente o formulador do pré polímero de uretano produz o produto final já contendo os aditivos [4].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os precursores usados para se obter os pré polímeros de uretanos e os poliuretanos curados foram: Desmodur T-100 (2,4-tolueno diisocianato, Covestro), Resinol Exp PU 160/10 (óleo de mamona, Azevedo Óleos), Terathane 2000 (politetrametileno éter glicol – PTMEG 2000, Lanxess), WACKER AK 1000 (silicone, Wacker AG) e 4,4'-metilenodis(2-cloroanilina) (MOCA, Sigma-Aldrich).

4.2 Métodos

4.2.1 Produção do pré polímero com óleo de mamona

Inicialmente, para um pré-cálculo antes da reação do isocianato com o óleo de mamona, foi considerado uma proporção de 2NCO:OH. Para saber a quantidade de materiais para a reação, é necessário ter o conhecimento do peso equivalente do óleo de mamona e do polioliol utilizado, assim como o valor de KOH (mg.g^{-1}) presente nas substâncias.

Considerando o conteúdo de KOH presente no óleo de mamona como 160 mg.g^{-1} . Estimou-se o peso equivalente do óleo de mamona, através da Equação 3.

$$W_e = k[KOH]^{-1}$$

Equação 3

Onde W_{eq} é o peso equivalente do polioliol (mg.g^{-1}), $k=56106$ (g.mol^{-1}) é a soma dos pesos moleculares do potássio ($39,0983$ g.mol^{-1}), oxigênio ($15,9999$ g.mol^{-1}) e hidrogênio ($1,00784$ g.mol^{-1}) multiplicado por 1000 e $[KOH]$ é o conteúdo de hidroxilas presente no polioliol expresso em mg.g^{-1} . Ao final do cálculo, é obtido o valor de peso equivalente para o óleo de mamona de 350 g.eq^{-1} .

Da mesma forma que é possível realizar o cálculo do peso equivalente do polioliol, é possível encontrar o peso equivalente do isocianato. A Equação 4 exibe esta equação, na qual possui o resultado expresso em (mg.g^{-1}), onde Y_{eq} é o resultado obtido do peso equivalente, $w=42102$ (g.mol^{-1}) e é a soma dos pesos moleculares do nitrogênio ($14,0067$ g.mol^{-1}), carbono ($12,0110$ g.mol^{-1}) e oxigênio ($15,9999$ g.mol^{-1}) multiplicados por 1000 e $[NCO]$ é o conteúdo de NCO presente no isocianato. Este valor de $[NCO]$ é possível encontrar na ficha técnica do produto comercial. O valor de NCO presente no Desmodur T-100 utilizado nos testes é de 48%.

$$Y_{eq} = w[NCO]^{-1}$$

Equação 4

Para encontrar o mol de NCO e OH utilizados nas reações, são utilizadas as Equações 5 e 6, respectivamente, na qual *Mol Isocianato* é o valor do mol de NCO (adimensional), m é a massa da amostra de isocianato pesado em balança analítica de precisão 0,001g e Y_{eq} é o peso equivalente para o isocianato. Já a Equação 6 é encontrado o *Mol de Polioliol* que é o valor do mol de OH (adimensional), n é a massa da amostra do polioliol sintético ou óleo de mamona pesados em balança analítica de precisão 0,001g e W_{eq} é o peso equivalente para o polioliol sintético ou óleo de mamona.

$$Mol\ Isocianato = m[Y_{eq}]^{-1}$$

Equação 5

$$Mol\ Polioliol = n[W_{eq}]^{-1}$$

Equação 6

A relação de equivalência de NCO:OH é encontrada pela Equação 7, na qual é uma divisão entre os resultados obtidos na Equação 5 e Equação 6.

$$Index\ NCO:OH = \frac{Mol\ Isocianato}{Mol\ Polioliol}$$

Equação 7

Seis reações foram realizadas. A Tabela 7 apresenta as matérias-primas utilizadas e a quantidade pré-calculada para a reação em um reator piloto de capacidade máxima 20L do fornecedor *Grown Inox*.

Tabela 7 - Reações realizadas em reator piloto 20 L.

Reação	TDI-100 (%)	Óleo de Mamona (%)	PTMEG 2000 (%)	Foco do NCO (%)
TC6	30,54	69,45	0,00	6,00
TC3.5	24,25	75,75	0,00	3,50
TC6*	30,54	69,45	0,00	6,00
TCP3.5	17,36	16,53	66,11	3,50
STD	14,00	0,00	86,00	3,50

A Tabela 8 exibe a relação de equivalência de NCO:OH para cada reação realizada. O peso equivalente do polioli sintético ou óleo de mamona é calculado conforme Equação 3 e do isocianato é calculado através da Equação 4. Quanto ao mol de NCO e OH, este é calculado através da Equação 5 e 6, respectivamente. A obtenção da relação equivalente de NCO:OH se dá pela Equação 7.

Tabela 8 - Dados para a obtenção da equivalência NCO:OH de cada reação.

Reação	Material	Peso Equivalente	Massa (g)	Mol NCO ou OH	NCO/OH Eq.
TC6	Óleo de Mamona	350	61,50	0,18	2,00
	TDI-100	87,1	30,64	0,35	
TC3.5	Óleo de Mamona	350	76,00	0,22	1,28
	TDI-100	87,1	24,25	0,28	
TC6*	Óleo de Mamona	350	61,50	0,18	2,00
	TDI-100	87,1	30,64	0,35	
TCP3.5	Óleo de Mamona	350	16,10	0,05	1,78
	TDI-100	87,1	17,36	0,20	
	PTMEG 2000	1000	66,11	0,07	
STD	PTMEG 2000	1000	85,20	0,09	2,02
	TDI-100	87,1	15,00	0,17	

Foram produzidos 3 kg de pré polímero de uretano para cada reação. O isocianato foi adicionado no reator através de vácuo e com a temperatura de 35 °C. A agitação do reator foi ligada em 20 rpm. Após o isocianato ter sido adicionado, o vácuo foi desligado e o fluxo de gás nitrogênio foi acionado numa pressão de 0,2 bar. O nitrogênio é necessário para isentar o tanque de reação de outros gases, como o oxigênio e a umidade. O óleo de mamona foi adicionado posteriormente, com a temperatura ambiente. Após as adições, ajustou-se a temperatura em 80 °C no *set point*, que era desejada para a reação toda, sendo a agitação do reator alterada para 40 rpm. A reação exotérmica foi monitorada e atingiu 90 °C.

A reação TCP3.5 foi realizada com uma blenda de óleo de mamona e polioliol PTMEG 2000, para tanto, de primeiramente o poliéter sintético foi adicionado, sendo inserido após 10 minutos, o óleo de mamona.

Todas as reações duraram em média de 3 horas, sendo que a reação TC3.5 polimerizou durante o processo. Para fazer a limpeza do reator nesta etapa, foi necessário adicionar monoetanolamina a 80°C durante o período de 8 horas de lavagem até que todo o polímero formado dentro do reator se desincrustasse.

4.2.2 Determinação do NCO

Para se estimar a quantidade de NCO presente em cada pré polímero produzido, as amostras foram dissolvidas separadamente em uma solução de tetrahidrofurano (60%) e n-butilamina (40%), usando o indicador de bromofenol e foram tituladas com 0,1N de ácido clorídrico em solução, até o seu ponto de viragem (azul para amarelo).

Esta análise foi realizada em um titulador da *Methrom* modelo 848 Tritino Plus. Foram pipetados 50 ml da mistura da solução de tetrahidrofurano e n-butilamina num béquer, utilizando-se de uma pipeta volumétrica de 50 ml. Posteriormente 0,500 g do pré polímero foram inseridos no béquer através de uma seringa plástica e 8 gotas do indicador azul de bromofenol foram adicionados. Esta solução ficou em agitação a temperatura ambiente por 20 minutos.

Após a preparação da amostra, foi utilizado o comando do titulador e o ácido HCl, de normalidade 0,1223, gota a gota no processo de titulação, até que a solução de cor azul virasse para a cor amarela. O padrão também foi realizado para este teste, considerando a solução sem o pré polímero. Para a determinação do equivalente amínico e NCO, foram usadas as Equações 1 e 2.

4.2.3 Produção dos Corpos de Prova

Na prática, é bastante usual realizar a cura de pré polímeros a base de isocianato MDI com 1,4-butanodiol de peso equivalente 45 g.eq⁻¹. Outros dióis também podem ser usados para curar o pré polímero, como poliéteres e poliésteres, que possuem peso equivalente entre 1000 e 2000 g.eq⁻¹. Para pré polímeros a base de isocianato TDI, é comum utilizar o extensor de cadeia 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina), popularmente conhecido por MOCA, que é uma amina aromática e possui peso equivalente em 133,5 g.eq⁻¹.

Para se estimar a quantidade de extensor de cadeia a ser adicionado no pré polímero de uretano, foi utilizada a Equação 8.

$$X = \frac{NCO}{4202} W_e S_r \quad \text{Equação 8}$$

Onde X é a quantidade em gramas de extensor de cadeia a ser adicionado em 100 g do pré polímero de uretano, o NCO é o valor obtido na Equação 3, W_e é referente ao peso equivalente do extensor de cadeia mencionados acima em (g.eq⁻¹), S_r é uma constante adimensional de relação estequiométrica e 4202 refere-se à soma do peso molecular dos elementos do grupo NCO, sendo nitrogênio (14,0067 g.mol⁻¹), carbono (12,0107 g.mol⁻¹) e oxigênio (15,9999 g.mol⁻¹), multiplicados por 1000.

A Tabela 9 exhibe o extensor de cadeia que foi adicionado em cada pré polímero das reações realizadas. Esta quantidade foi pré-calculada utilizando a Equação 8.

Tabela 9 – Extensores de cadeia utilizados na reação com os pré polímeros.

Reação No.	Extensor de Cadeia
TC6	4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)
TC3.5	*
TC6*	Óleo de Mamona
TCP3.5	4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)
STD	4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)

Segundo Clemitson [2008], existem estudos que comprovam que pré polímeros a base de isocianato TDI possuem melhores propriedades mecânicas devido aos *crosslinks* formados com o extensor de cadeia considerando a relação estequiométrica em 95, ou seja, 95% do NCO presente no pré polímero irá reagir com o NH₂ ou OH do extensor de cadeia,

permanecendo 5% desses compostos livres no poliuretano, ajudando na obtenção das propriedades mecânicas mais altas [4].

O componente 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina) tem o ponto de fusão em 110 °C. Na temperatura ambiente este químico é sólido, então se faz necessário aquece-lo em uma chapa aquecedora ou microondas antes da mistura com o pré polímero.

Para o aquecimento do MOCA, foi utilizada uma chapa aquecedora modelo Marconi, ajustada a uma temperatura de 150 °C. Após a adição dos curativos nos pré polímeros (pesados em balança analítica *Mettler Toledo*), as amostras foram misturadas em um *mixer* modelo *Flaktek DAC 515-200*.

Após a mistura, o produto obtido foi derramado nos moldes de testes mecânicos que estavam previamente dentro da estufa na temperatura de 100 °C. A partir da mistura entre o pré polímero e o extensor de cadeia, é iniciado o *pot life*, o qual define o tempo necessário para que o produto comece a se tornar pegajoso. Os moldes com a mistura já derramada permaneceram sob estufa num período de 16 horas à 100 °C e posteriormente foram desmoldados.

4.3 Equipamentos e Normas para os Testes Mecânicos

Após a produção dos corpos de prova de poliuretano, estes aguardaram em torno de 7 dias para a realização dos testes mecânicos. Este tempo foi parametrizado para obter-se uma cura completa do poliuretano e não gerar a incerteza dos resultados dos testes. Os testes de propriedades mecânicas mais importantes são: dureza, resiliência, tensão, alongamento, resistência ao rasgo e resistência a abrasão, e estes foram realizados.

4.3.1 Dureza

De acordo com o *American Society for Testing and Materials*, mais precisamente a ASTM D-2240, o teste de dureza Shore A ou Shore D, tem como base a penetração de um tipo específico de indutor, quando forçado a entrar no material sob condições especificadas. A dureza está inversamente relacionada à penetração e depende do módulo de elasticidade e do comportamento viscoelástico do material [20c].

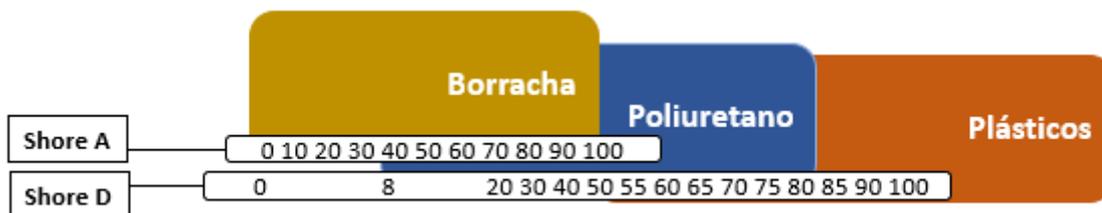
Este teste pode ser realizado com o uso de um equipamento chamado durômetro. Todas as escalas de dureza no ponto 0 é o mais macio e no ponto 100 é o mais duro [21]. Para os poliuretanos, é utilizado a escala Shore A e Shore D para a medição de dureza e os durômetros

possuem o indutor em sua base e através deste é possível penetrá-lo na superfície do poliuretano [22].

Através do teste de dureza não é possível avaliar o comportamento do material final, como resistência ao rasgo, resistência a abrasão e tensão [4]. Porém, se o indutor do durômetro não ficar estacionário no corpo de prova de poliuretano, de modo que o valor obtido cai em direção ao zero, isso pode ser um indicativo de que o elastômero não está com boas propriedades de resistência mecânica.

Existem outras escalas para ser medida a dureza de um material, as mais conhecidas são *Rockwell*, *Vickers*, *Brinell*. Estas escalas são utilizadas para outros tipos de materiais como outros plásticos mais duros, metais e cerâmicas. As borrachas, que também são elastômeros, possuem similaridade em aspecto de dureza com os poliuretanos, porém seu limite inferior de dureza inicia-se em 0 Shore A na teoria, enquanto que o poliuretano fundido consegue chegar em seu limite inferior em 40 Shore A, ou seja, sendo mais duro que a borracha. Após aproximadamente 95 Shore A, deve-se trocar o durômetro para o de Shore D, pois conforme a Figura 17, pode-se verificar a correlação entre as escalas, ela remete as medidas de dureza na escala Shore A e Shore D [22].

Figura 17 - Escala Shore A e Shore D de dureza para poliuretano.



Fonte: Adaptado de [22]

A dureza é uma medida de rigidez, que se remete à relação entre estresse/tensão. As propriedades de tensão do poliuretano, de maneira geral, mostram que ele possui excelentes propriedades de “suporte de carga” [4].

Após a aplicação do pré polímero de uretano com o devido extensor de cadeia, é necessário aguardar sete dias para a realização dos testes físicos. Isso é devido a cura do material, que é processada após as próximas 16 horas após a reação dos componentes, mas, pode sofrer divergência e não estar curado por completo.

Para o teste de dureza foi utilizada a norma ASTM D2240 e o durômetro *Zwick & Roell* de escala Shore A e Shore D, conforme Figura 18. Neste teste, o indutor do durômetro deve perfurar a superfície do batoque do poliuretano. Com o dedo polegar ou indicador da mão, a ponta do durômetro foi pressionada para ter um resultado sem incertezas. Foi medido 5 pontos sob o batoque de poliuretano e através da média aritmética foi obtido o resultado de dureza [20c].

Figura 18 - Durômetro *Zwick & Roell* Shore A.



Fonte: Autor.

4.3.2 Resiliência

A resiliência é fundamentalmente a deformação do material para meio ciclo, ou seja, o quanto o material absorve de energia e retorna ao seu estado inicial. Pode ser expressa como o valor obtido no indutor depois do impacto na peça, expresso em porcentagem [21].

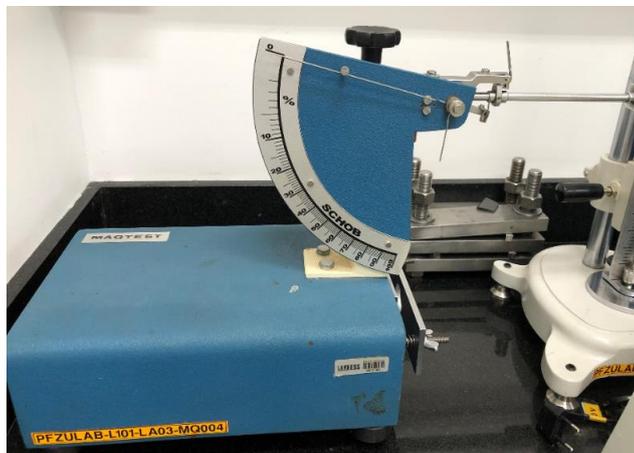
Há várias normas e métodos para a medição da resiliência, conforme descritos abaixo, na qual possuem diferentes condições e apenas resultados do mesmo tipo de teste podem ser comparados [21].

A ISO 4662 é a norma que é referenciada à resiliência de recuperação através do método de pêndulo. Já a norma ASTM D2632 (peso em queda) é referenciada à resiliência por recuperação na vertical [7].

O teste de resiliência foi realizado conforme norma DIN 53512, com o auxílio do resiliômetro de pêndulo modelo *Schob* do fornecedor *Maqtest*, conforme Figura 19. O teste consiste em utilizar um batoque de poliuretano preso no aparato do equipamento, sendo o pêndulo é lançado em sua direção ao batoque do poliuretano, e ao mesmo momento, o indutor do equipamento é direcionado ao resultado em porcentagem da resiliência. Deve ser medido

3 vezes sob o batoque de poliuretano e através da média aritmética pode-se estimar dados de resiliência.

Figura 19 - Resiliômetro de elastômero e polímero.



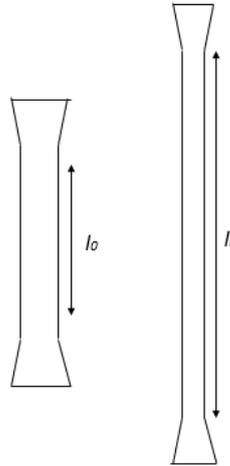
Fonte: Autor.

4.3.3 Resistência ao Rasgo, Tensão e Alongamento

O teste de resistência ao rasgo é realizado através da norma ASTM D624, na qual é medida a força pela distância necessária para rasgar o corpo de prova do poliuretano, na unidade de medida de kN.m^{-1} . Já os testes de tração e alongamento são regidos pela mesma norma, ASTM D412, na qual a tensão está relacionada com a força do poliuretano (dado em psi) e o alongamento está relacionado com a porcentagem em que o corpo de prova é alongado em 500 mm.min^{-1} . O corpo de prova é estendido a uma velocidade padrão constante até a sua ruptura. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada por unidade de área no momento da ruptura (Figura 20). O alongamento representa aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura [4].

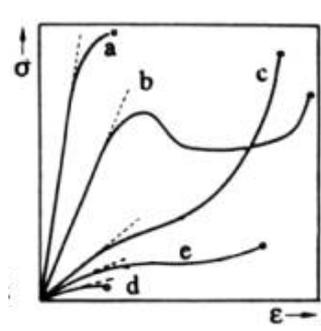
A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Quanto maior o teor de ligações cruzadas, mais resistentes e duros são os poliuretanos, porém mais quebradiços. A parte inicial em linha reta da curva de tensão e deformação, exibida na Figura 21, onde o material demonstra perfeita elasticidade, representa o alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis. Extensão posterior do polímero acarreta deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, resultando em deformações permanentes, sem o poliuretano retornar ao estado inicial [4].

Figura 20 - Alongamento: variação do comprimento inicial x final.



Fonte: [4].

Figura 21 - Curva típica de tensão x deformação.

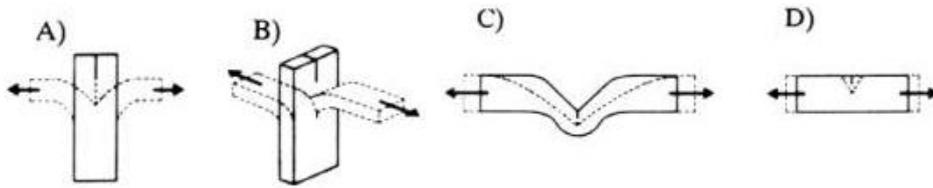


Fonte: [4].

Sendo a: material duro quebradiço; b: material duro e resistente; c: material elástico; d: material macio e fraco; e: material macio e resistente.

Já o teste de resistência ao rasgo, a força aplicada não é distribuída por todo o corpo de prova, somente na posição do corte conforme Figura 22, na qual é medida a energia necessária para rasgar o corpo de prova numa dada velocidade, sendo A: bastão; B: calças; C: angular; D: entalhe. A resistência ao rasgo não é relacionada à resistência a tração de ruptura do poliuretano [4].

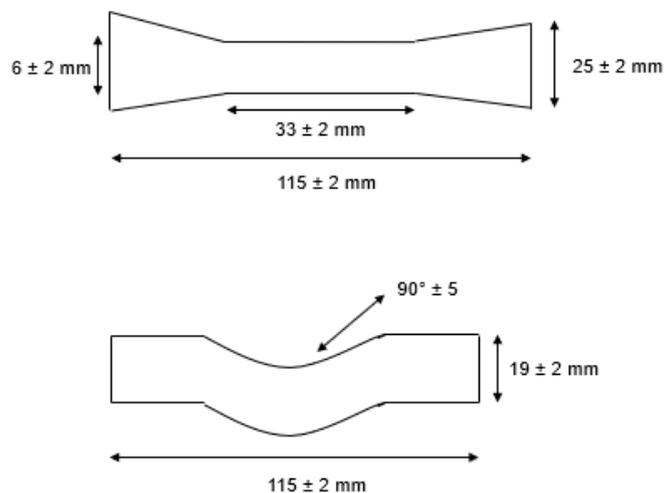
Figura 22 - Tipos de corpos de prova de resistência ao rasgo.



Fonte: [4].

A Figura 23 exibe as dimensões dos corpos de prova segundo as normas ASTM D412 e ASTM D614.

Figura 23 – Dimensões dos corpos de prova segundo as normas.

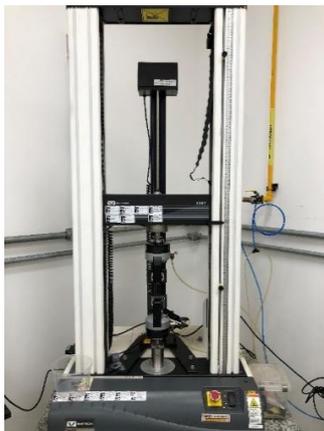


Fonte: Autor (retirado das normas ASTM D412 e ASTM D624 – 20a e 20b).

A Figura 25 apresenta o modelo de corpo de prova a ser utilizado para o teste e a Figura 24 mostra o dinamômetro utilizado, modelo *Instron* série 3367, que é acoplado ao *software Bluehill*. A faca curva se refere à da norma ASTM D624 e a faca alongada com as extremidades volumosas se refere à da norma ASTM D412.

Os testes se baseiam na média das medições, portanto é usualmente utilizado 3 corpos de prova para cada teste, e o *software* calcula automaticamente a média aritmética dos resultados. Os corpos de prova devem ser fixados nos aparatos do equipamento e devem estar com sua estrutura física reta para a obtenção precisa do resultado.

Figura 24 - Dinamômetro Instron.



Fonte: Autor.

Figura 25 - Modelos das facas para a obtenção dos corpos de prova.



Fonte: Autor.

4.3.4 Resistência a Abrasão

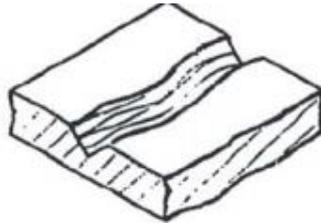
A abrasão é um fenômeno ocorrido em degradação dos materiais. É definido como o desgaste pela remoção de material entre duas superfícies resultante do movimento entre as mesmas. Essa remoção de material, faz com que ocorra a perda de massa na peça do material e posteriormente pode causar danos no processo ou equipamento [23].

O desgaste abrasivo ocorre quando um objeto sólido se movimenta contra as partículas de um material que tem dureza igual ou maior que o da superfície do objeto sólido. Um material cerâmico por exemplo, se possuir trincas em sua estrutura, ocorrerá um rápido desgaste por fratura das camadas superficiais, aumentando a fragilidade com a dureza [23].

Budinski sugeriu modelos para referenciar o desgaste com base no ensaio a risco, utilizando uma ponta de diamante com ângulo de 60° e raio de $200\ \mu\text{m}$ [6].

O modelo I, Figura 26, apresenta a formação de sulcos de largura irregular e ondulado, devido à deformação superficial causada pelo desgaste. É característico de materiais poliméricos sem fibras, como o poliuretano de dureza 75 a 85 Shore D [6].

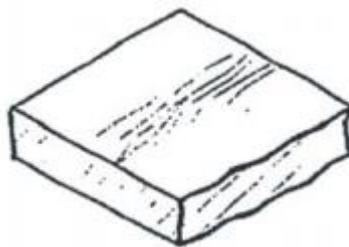
Figura 26 - Modelo I com a presença de sulcos.



Fonte: [11].

O modelo II, Figura 27, apresenta uma marca de atrito, na qual não há formação de sulcos na peça. Essa característica é oriunda dos poliuretanos de 55 a 90 Shore A, na qual possuem boa resistência ao desgaste [6]. Portanto conforme maior a dureza do poliuretano elastomérico, mais possível que sofra ao desgaste, tendo um maior desgaste a abrasão e uma menor resistência.

Figura 27 - Modelo II sem a presença de sulcos.



Fonte: [6].

O teste para medir a resistência a abrasão do corpo de prova de poliuretano foi realizado por meio de uma lixa abrasiva e um cilindro rotativo, que tem o objetivo de medir a perda de massa do corpo de prova durante a passagem pela lixa abrasiva e é regido pela norma ASTM D5963 conforme equipamento exibido na Figura 28.

Figura 28 - Abrasímetro de elastômero.



Fonte: Autor.

Primeiramente foi feito o teste da borracha padrão, que consiste em pesar a borracha em balança analítica de precisão 0,001g, posteriormente acoplá-la no suporte do equipamento e ligá-lo, para que a borracha passe em uma direção contínua e linear pela lixa abrasiva. Ao chegar ao fim do cilindro, a borracha é pesada novamente, e então essa diferença de massa é anotada.

Posteriormente, o mesmo deve ser feito para um corpo de prova de poliuretano em formato de mini batoque, seguindo a norma ASTM D5963. Após feito o teste para o poliuretano e a massa perdida anotada, deve realizar o seguinte cálculo conforme Equação 9, a fim de obter a resistência a abrasão em volume (mm^3). Este teste foi repetido 3 vezes a fim de se obter a média aritmética.

$$ARI = \frac{Vb}{Va} = \frac{\frac{Db}{Da}}{\frac{Mb}{Ma}} \quad \text{Equação 9}$$

Onde ARI é o resultado de resistência a abrasão em mm^3 , Db é o valor da densidade da amostra da borracha padrão após o teste em gramas, Mb é a massa da borracha padrão em g, Da é a densidade da amostra de poliuretano e Ma é a massa da amostra de poliuretano.

4.3.5 Caracterização em FTIR

A caracterização por espectrofotômetro do infravermelho se deu com o uso do espectrofotômetro *Thermo Fisher Nicolet iS20* apresentado na Figura 29. Antes de realizar a medição, foi feita a leitura do padrão, na qual não se colocou nenhum corpo de prova ou produto sob o diamante do equipamento. Posterior à leitura do padrão, foi inserido um pedaço pequeno do corpo de prova do poliuretano sob o diamante e pressioná-lo com o suporte,

montado no modo de reflexão total atenuada ATR (cristal de diamante a 45°). Os espectros foram obtidos na região de 500 a 4000 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} .

Figura 29 - Espectrofotômetro do infravermelho.



Fonte: Autor.

4.3.6 Caracterização em TGA

A caracterização por análise termogravimétrica foi realizada com o auxílio do analisador térmico DTG-60 (*Shimadzu*), em atmosfera de gás nitrogênio num fluxo de 50 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ e utilizando-se de um cadinho de alumina para a colocação das amostras. A faixa de temperatura considerada no teste foi entre 30°C até 300°C à uma taxa de 10°C. min^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Segue abaixo uma breve descrição dos sistemas obtidos:

A reação TC6 possuiu a proporção de 1NCO:2OH e isso providenciou um tempo de trabalho muito curto na reação com o extensor de cadeia. Este tempo de trabalho definido pelo produto que ainda não atingiu sua pegajosidade e pode ser medido através de um cronômetro comum quando o extensor de cadeia é adicionado no pré polímero de uretano.

A reação TC3.5 possuiu a proporção 1,28 entre NCO:OH, o que é considerada baixa para uma reação de poliuretano. Usualmente a proporção de NCO:OH é em torno de 1,60 a 2,20. Esta proporção baixa, foi devido ao NCO alvo ser parametrizado em 3%, o que é um valor consideravelmente baixo. Devido a isso, em menos de 3 horas de reação, o pré polímero se polimerizou durante o processo.

O processo envolvido na reação TC3.5 foi repetido na reação TCP3.5, porém incorporando o polioli poliéter sintético, PTMEG 2000, em uma blenda com o óleo de mamona

como extensores de cadeia (proporção de 80% do NCO reagindo com o PTMEG 2000 e 20% reagindo com o óleo de mamona). A proporção equivalente de NCO:OH foi alterada para 1,78.

Na reação TC6*, o óleo de mamona foi usado como extensor de cadeia. Esta reação é a mesma da TC6, porém devido ao curto tempo de trabalho obtido com o uso do 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina) como extensor de cadeia e a alta dureza obtida, decidiu-se por se repetir a reação, curando o pré polímero com óleo de mamona.

A reação STD foi realizada usando-se somente o polioli sintético PTMEG 2000, sendo este o padrão de comparação dos resultados das outras reações realizadas. O objetivo do presente trabalho é avaliar a possibilidade de substituição completa ou parcial do polioli sintético pelo óleo vegetal de mamona.

Após a produção das reações no reator piloto, foi realizada a titulação das amostras para a obtenção dos dados exibidos na Tabela 10 e posterior cálculo do valor de A_{eq} considerando a Equação 1. Além disso, foi calculado o valor de NCO através da Equação 2, exibidos na Tabela 11.

Tabela 10 – Obtenção do equivalente amínico através da titulação

Reação No.	<i>C</i>	<i>W</i>	<i>Vstd</i>	<i>V</i>	<i>Aeq</i>
TC6	0,01	0,50	24,00	16,91	712,27
TC3.5	*	*	*	*	*
TC6*	0,01	0,61	24,00	15,47	712,54
TCP3.5	0,01	0,45	24,00	20,51	1295,41
STD	0,01	0,52	24,00	20,20	1357,89

Tabela 11 - Resultados de NCO alcançados após a reação, calculados através do Aeq obtido na Tabela 10.

Reação No.	NCO Obtido (%)
TC6	5,90
TC3.5	Não foi possível medir*
TC6*	5,90
TCP3.5	3,24
STD	3,09

*Nenhum valor de NCO obtido devido à polimerização durante a reação, impossibilitando realizar a medição do NCO do pré polímero.

Com o valor do NCO obtido, foi possível calcular a quantidade de extensor de cadeia a ser adicionado em cada reação, conforme Tabela 12.

Tabela 12 - Massa (g) adicionada do extensor de cadeia a cada 100 g do pré polímero.

Reação No.	Extensor de Cadeia	NCO (%)	We (g.eq⁻¹)	Sr (adimensional)	Massa (g) curativo
TC6	4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)	5,90	133,50	95,00	17,81
TC3.5	*	*	*	*	*
TC6*	Óleo de Mamona	5,90	350,00	95,00	46,69
TCP3.5	4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)	3,24	133,50	95,00	9,78
STD	4,4'-metilenobis(2-cloroanilina)	3,09	133,50	95,00	9,33

Após a adição do extensor de cadeia em cada pré polímero para a produção dos corpos de prova, foi cronometrado o tempo de trabalho, exibido na Tabela 13. Com base neste tempo foi possível realizar o derramamento nos moldes verticais para os testes físicos. Nenhum catalisador foi adicionado para acelerar o tempo de trabalho para visualização do real *pot life* obtido em cada reação.

Tabela 13 - Resultados do tempo de trabalho para cada pré polímero e seu extensor de cadeia durante a reação de cura.

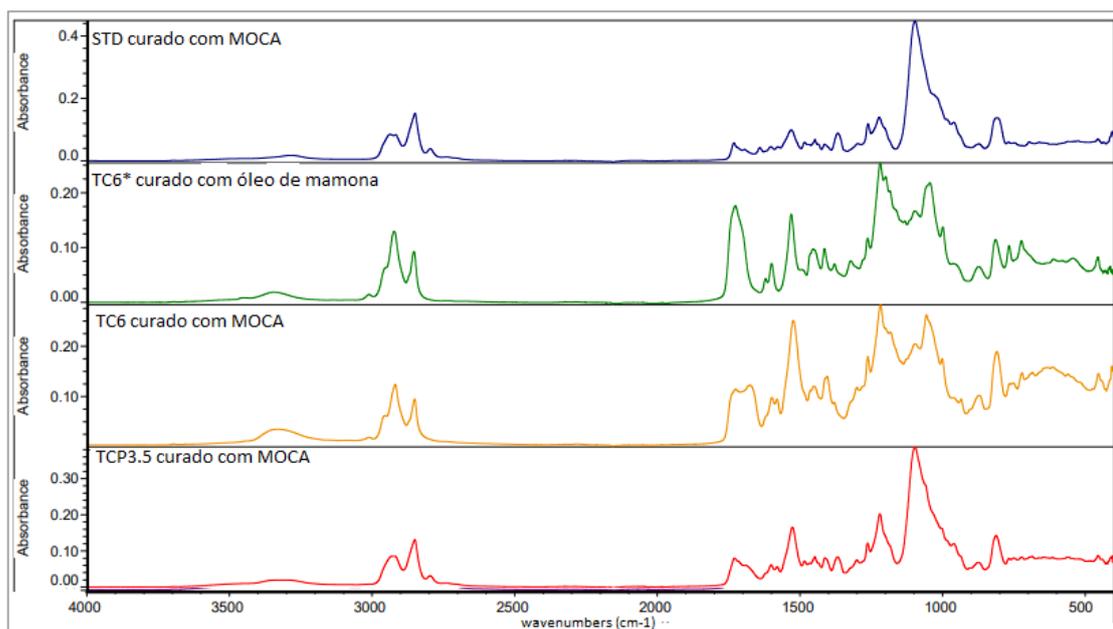
Reação No.	Tempo de Trabalho (min)
TC6	01:50
TC3.5	Não possível medir*
TC6*	15:00
TCP3.5	05:00
STD	15:00

*Nenhum resultado de *pot life* obtido, devido ao pré polímero ter se polimerizado durante a reação, impossibilitando a cura com o extensor de cadeia.

Pode ser observado que a reação TC6*, que possuiu o óleo de mamona como extensor de cadeia, apresentou um tempo de trabalho superior às amostras em que foram utilizadas o 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina). O padrão (reação STD) também apresentou um tempo de trabalho alto, devido ao seu baixo nível de NCO.

Após 16h em 100°C, os moldes foram retirados das estufas e foram armazenados em temperatura ambiente por 7 dias para a realização dos testes físicos. Esse processo é denominado pós-cura e se faz necessário conforme descrito na revisão bibliográfica para aumentar a formação de ligações entre as moléculas e consequentemente obtenção de propriedades mecânicas melhoradas.

Além do derramamento do material para obtenção das propriedades mecânicas, também foi realizada a caracterização via FTIR. A Figura 30 mostra os espectros obtidos dos corpos de prova de poliuretano.

Figura 30 - Espectros do infravermelho.

Fonte: Autor.

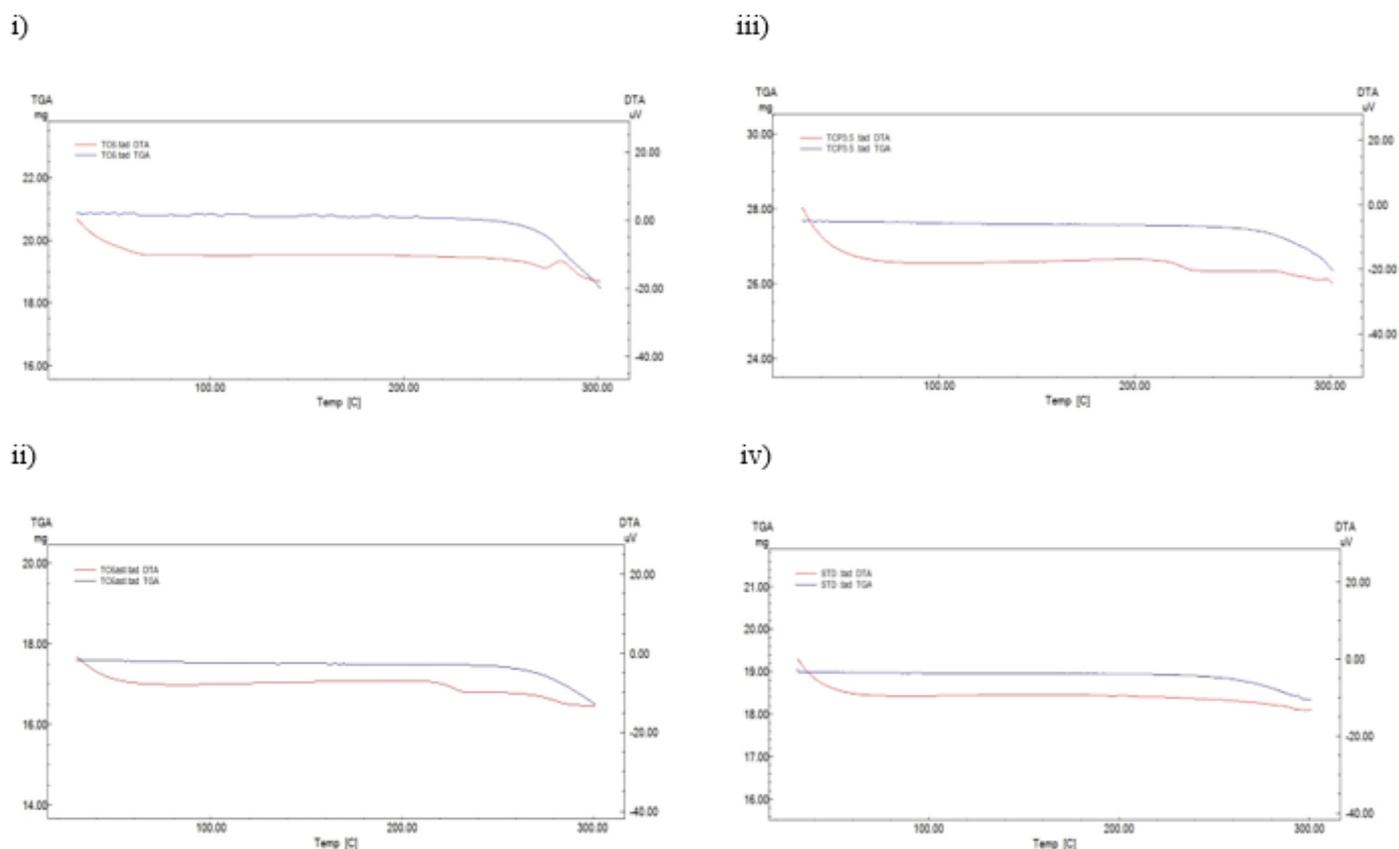
É possível observar as seguintes afirmações abaixo através da Figura 30:

- Números de onda entre 3000 a 2700 cm^{-1} referem-se as ligações de C-H do polímero. Além disso, ondas em 3000 cm^{-1} são oriundos dos anéis aromáticos presentes no poliuretano.
- Bandas localizadas em 3400 cm^{-1} referem-se à ligação N-H do poliuretano (ligação de estiramento).
- Bandas entre 1700 a 1800 cm^{-1} são referentes a compostos ésteres. As amostras TC6 e TC6* tiveram o pico em mais evidência justamente por possuírem o óleo de mamona em maior quantidade na formulação, que possui grupos orgânicos ésteres em sua composição. Já as amostras STD e TCP3.5, que possuem o PTMEG 2000 (éter), ficaram com o pico nesse range de comprimento de onda mais baixo.
- Picos observados em 700 cm^{-1} , referem-se aos cloretos presentes no poliuretano, oriundos do extensor de cadeia MOCA. Essas bandas são mais fracas devido as ligações serem mínimas no poliuretano.
- Bandas em 1000 cm^{-1} , são atribuídas a alcenos presentes no poliuretano. Devido aos vários grupos alcenos que são presentes no polímero, o pico é evidente em todos os espectros. Por fim, outro item, o comprimento de onda

entre 1200 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} referem-se às hidroxilas presentes na composição, sendo a formulação TCP3.5 mais próxima ao STD por conta da similaridade entre as amostras.

A Figura 31 ilustra dados da análise termogravimétrica das amostras. Nota-se que, de maneira geral, os sistemas apresentam propriedades térmicas semelhantes. Entretanto a amostra que apresentou maior perda percentual de massa vs temperatura foi a TC6, com 11,45%; já a amostra TC6* teve a perda de massa em 6,28%; a amostra TCP3.5 teve a perda de massa em 4,79% e o padrão em 3,86%. Esse cálculo percentual foi obtido através do resultado de massa inicial vs a massa final dos testes executados. Dentre os testes realizados, somente a amostra TC6 apresentou um pico exotérmico visível em sua curva DTA, indicando a degradação em aproximadamente 280°C , o que sugere que se trata de uma amostra frágil à altas temperaturas em comparação ao padrão.

Figura 31 - Análise de termogravimetria das amostras.



Fonte: Autor.

Sendo: i) TC6; ii) TC6*; iii) TCP3.5; iv) STD

A respeito dos testes mecânicos realizados nos corpos de prova dos poliuretanos, as reações número TC6 e TC3.5 não puderam ser avaliadas via testes de tensão, alongamento e resistência ao rasgo. A reação TC6, devido ao seu curto tempo de trabalho (*pot life*) de 1 minuto e 50 segundos, não permitiu que o produto fosse derramado no molde vertical para a obtenção dos corpos de prova para uso nos referidos testes, sendo possível, somente, derramar o produto em moldes para os testes de dureza e resistência a abrasão. Além disso, sua alta dureza impediria a realização dos cortes dos corpos de prova. Já a reação TC3.5, se curou durante o processo, o que impossibilitou a realização de qualquer tipo de teste físico posterior.

A Tabela 14 exibe os dados obtidos para o teste de abrasão, na qual exibe-se o valor da perda de volume das amostras.

Tabela 14 - Resultados do teste de resistência a abrasão, considerando a perda de volume em mm³.

Reação No	<i>Da</i> (g.cm ⁻³)	<i>Ma</i> (g)	<i>Va</i> (cm ³)	<i>Mb</i> (g)	<i>Db</i> (g.cm ⁻³)	<i>Vb</i> (cm ³)	ARI (mm ³)
TC6	1,20	0,0418	0,03	0,1800	2,00	0,09	258
	1,20	0,0420	0,04	0,1800	2,00	0,09	257
	1,20	0,0421	0,04	0,1800	2,00	0,09	257
TC3.5	*	*	*	0,1800	*	*	*
TC6*	1,20	0,0147	0,01	0,1800	2,00	0,09	735
	1,20	0,0148	0,01	0,1800	2,00	0,09	730
	1,20	0,0146	0,01	0,1800	2,00	0,09	740
TCP3.5	1,20	0,3000	0,25	0,1800	2,00	0,09	36
	1,20	0,2872	0,24	0,1800	2,00	0,09	38
	1,20	0,3070	0,26	0,1800	2,00	0,09	35
STD	1,20	0,3110	0,26	0,1800	2,00	0,09	35
	1,20	0,2850	0,24	0,1800	2,00	0,09	38
	1,20	0,3419	0,28	0,1800	2,00	0,09	32

Os resultados obtidos na Tabela 15 apresenta os dados parciais e médios obtidos dos testes de propriedades mecânicas das amostras. As Figuras 32-36 ilustram as médias dos resultados das propriedades mecânicas obtidas.

Tabela 15 - Resultados das propriedades mecânicas de alongamento, tensão na ruptura e resistência ao rasgo.

Reação No.	Resiliência, (%)	Resistência Abrasão, (mm ³)	Tensão, (psi)	Alongamento, (%)	Resistência ao Rasgo, (kN.m ⁻¹)	Dureza, (Shore)
TC6	50,00	258,00	*	*	*	76 Shore D
	49,00	256,00	*	*	*	
	50,00	257,00	*	*	*	
Média	50,00	257,00	*	*	*	76 Shore D
Desvio Padrão	0,57	1,00	*	*	*	*
TC6*	11,50	735,00	181,56	89,08	5,80	55 Shore A
	12,50	730,00	245,50	85,32	5,14	
	12,00	740,00	178,52	70,04	5,41	
Média	12,00	735,70	201,46	81,48	5,45	55 Shore A
Desvio Padrão	0,50	5,00	37,82	10,08	0,33	*
TCP3.5	37,00	36,00	475,86	286,14	29,86	65 Shore A
	35,00	37,50	551,41	331,82	31,61	
	35,00	35,16	683,07	358,22	27,11	
Média	35,00	36,22	570,12	325,39	29,53	65 Shore A
Desvio Padrão	1,15	1,18	104,86	36,47	2,27	*
STD	54,00	35,00	1967,08	288,21	66,46	85 Shore A
	55,00	38,00	2611,61	366,35	68,82	
	55,00	32,00	2640,69	427,20	69,67	
Média	54,70	35,00	2406,46	360,59	68,32	85 Shore A
Desvio Padrão	0,57	3,00	380,79	69,67	1,66	*

A reação TC3.5 não houveram resultados de propriedades mecânicas devido a sua polimerização durante a reação, impossibilitando a cura com o extensor de cadeia. *A reação TC6 não houveram resultados devido à alta dureza do polímero, o que impossibilitou a preparação dos corpos de prova e corte com a guilhotina.

Figura 32 - Média da resiliência obtida por amostra.

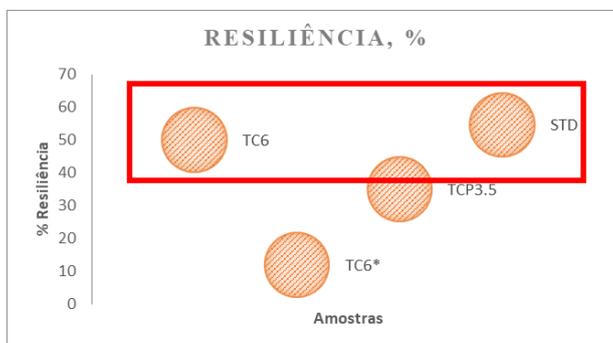


Figura 33 - Média da resistência a abrasão obtida por amostra.

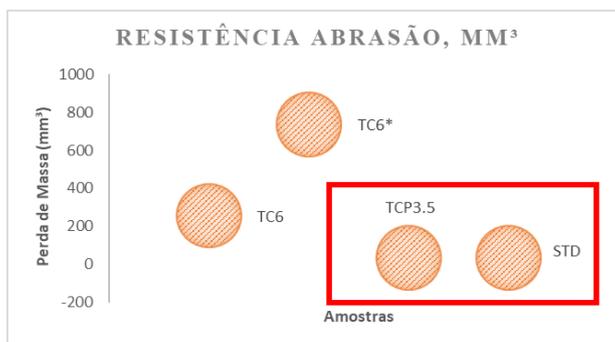


Figura 34 - Média da tensão obtida por amostra.

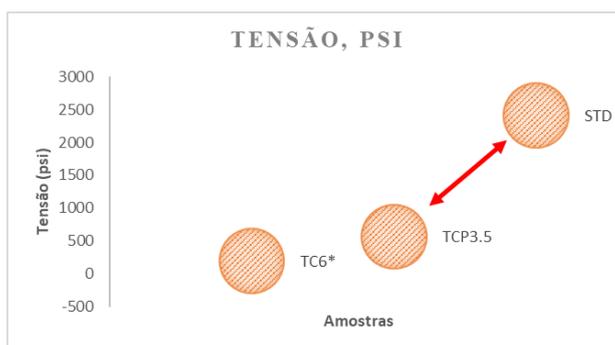
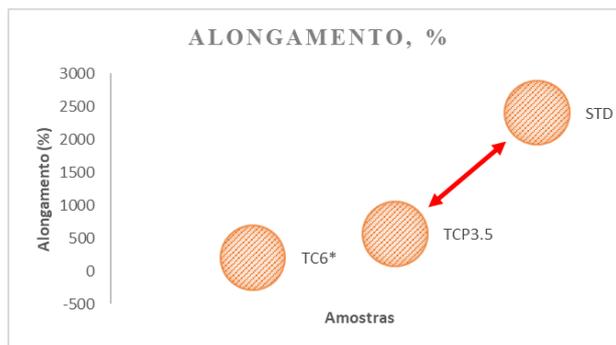
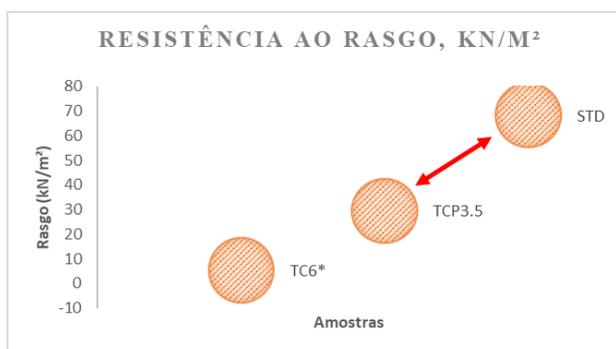


Figura 35 - Média do alongamento obtido por amostra.**Figura 36** - Média da resistência ao rasgo obtido por amostra.

A reação STD foi a considerada como o padrão, pois sua formulação contém o polioli de origem sintética PTMEG 2000 e nenhuma adição do óleo de mamona.

De acordo com os resultados obtidos, a reação TCP3.5 teve resultados mais próximos ao resultado do padrão (reação STD). Isso se deve ao uso da blenda entre o polioli sintético PTMEG 2000 e o óleo vegetal de mamona. Porém, seus resultados de tensão na ruptura e resistência ao rasgo tiveram considerados resultados mais baixos do que o padrão. A dureza e a resiliência obtida, também ficaram relativamente abaixo do padrão. O resultado de alongamento e resistência a abrasão foram similares.

A reação TC6, que teve um tempo de trabalho curto e uma dureza alta de 76 Shore D, é um produto potencial para aplicações que exijam a maior dureza e que sejam processadas com máquinas devido ao *pot life* curto. O processamento manual neste caso é impossibilitado devido ao curto tempo de trabalho. Não foi possível realizar os testes mecânicos exibidos na Tabela 15 devido ao alto valor de dureza obtido, impossibilitando o corte dos corpos de prova na prensa hidráulica.

A reação TC3.5 não pode ser executada, devido a sua relação de NCO:OH ser relativamente baixa, em 1,28. Sendo assim, o pré polímero de uretano não foi formado nesta

reação, pois a cura ocorreu durante a reação. Portanto o isocianato reagiu por completo na reação, e a baixa relação de NCO:OH fez com que o material se curasse no reator, impossibilitando os testes posteriores.

Já a reação TC6* que possuiu a mesma formulação que a TC6, porém curada com o óleo de mamona como extensor de cadeia, não é viável para ser realizada uma vez que apresenta propriedades mecânicas inferiores ao padrão. Os resultados que foram obtidos estão em concordância com a referência bibliográfica a respeito da reação dos pré polímeros de uretanos com trióis (óleo de mamona). Além disso, o uso em excesso do óleo de mamona como poliol e como extensor de cadeia levou a formação de um polímero com ligações fracas entre as moléculas.

6. CONCLUSÃO

Os efeitos do uso do óleo de mamona em substituição parcial ao poliéter sintético é promissor e pode ser validado, visualizando os resultados de propriedades mecânicas obtidas para a reação de 17,36% de TDI-100, 16,53% de óleo de mamona e 66,11% de PTMEG 2000, curando com 4,4'-metilenobis(2-cloroanilina) e obtendo um NCO de 3,32%.

O uso do óleo de mamona como extensor de cadeia, que foi realizado na reação TC6*, não resulta em materiais com boas propriedades mecânicas para o poliuretano, sendo todas elas foram afetadas em queda em comparação a amostra padrão. Assim, conclui-se que não é recomendado fazer a adição do óleo vegetal como poliol e como extensor de cadeia ao mesmo tempo para aplicações em poliuretanos elastoméricos.

A viabilidade técnica obtida através deste trabalho, mostra que o óleo de mamona é um potencial substituto parcial ao poliol sintético para pré polímeros de uretanos em aplicações elastoméricas, reduzindo o uso em até 17% de poliois sintéticos originados do petróleo. Uma avaliação de substituição total se faz necessária, validando a necessidade de realizar a hidroxilação do óleo de mamona, a partir do ácido fórmico gerado “*in situ*”, com adição do peróxido de hidrogênio gota a gota, formando um poliol epóxi-formiato. Além disso, outras verificações de substituição em diferentes proporções podem ser realizadas em futuros trabalhos.

Os resultados são promissores do ponto de vista técnico e de sustentabilidade, justamente pelo petróleo ser um recurso não-renovável, considera-se que tal matéria-prima

precisará de substituição no longo prazo. O uso de óleos vegetais nos plásticos e elastômeros vai ao encontro desta demanda com as questões de inovação para o meio ambiente.

Sugere-se para futuras pesquisas a obtenção de produtos via óleos vegetais através de reações como a epoxidação ou hidroxilação, por exemplo a partir de ácido fórmico com a adição de peróxido de hidrogênio, formando um polioli epóxi-formiato, e posterior uso na reação com o isocianato para a formação de um pré polímero, e novamente a reação com o extensor de cadeia para a validação das propriedades mecânicas obtidas.

REFERÊNCIAS

1. Ourique, H. A. Preparação e caracterização de revestimentos híbridos de poliuretano-ureia a partir de fontes renováveis. 2016. 89f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016
2. Hussain, N. I. A. M.; Hirzin, R. S. F. N.; Ali, E. S.; et al. Effect of NCO/OH ratio on physical and mechanical properties of castor-based polyurethane grouting materials. **Journal of Physics: Conference Series**, doi: 10.1088/1742-6596/1349/1/012113, 2019
3. Vasconcellos K. F.; Pinto M. A.; d’Almeida J. R. M. (2016). Efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento sobre a resistência ao rasgamento de um poliuretano derivado do óleo de mamona. 22° CBECiMat Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais
4. Clemitson, I. R. Castable polyurethane. New York, CRC Press, 2008
5. León, L. Y. O. Obtención de la certificación de “Carbono Neutro” y su impacto en la creación de valor empresarial: resultados de casos reales. 2012. 116f. Dissertação (Mestrado em Administração de Empresas) – Universidad Politécnica Salesiana, Ecuador, 2012.
6. Cruz, D. C. Desgaste por abrasão de poliuretano utilizado na indústria mínero-metalúrgica. 2006. 56f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006
7. Villar, W. D. Química e tecnologia dos poliuretanos. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica Ltda, 2010

8. Jiang, L.; Ren, Z.; Zhao, W.; et al. Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments. **The Royal Society**, doi: 10.1098/rsos.180536, 2018
9. Almeida, E. L.; Goulart, G. A. S.; Neto, S. C. et al. Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.26, n2, p.176-184, 2016
10. Dias, G. T. G. Talcos sintéticos aplicados como cargas em nanocompósitos de poliuretano. 2019. 109f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia dos Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, RS, 2019
11. Sycher, M. Szycher's handbook of polyurethanes, 2nd edn. Boca Raton, FL: CRC Press, 2012
12. Serves, V. Espumas flexíveis de poliuretana à base de poliois de óleo de mamona etoxilato. 2007. 72f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007
13. Ferrer, M. C. C.; Babb, D.; Ryan, A. J. Characterization of polyurethane networks based on vegetable derived polyol. **Polymer**, 49(15), 3279-3287, doi: 10.1016/j.polymer.2008.05.017, 2008
14. Gandolfi, M. Desenvolvimento de um pré-polímero de uretana a base de óleo de mamona e tolueno diisocianato (TDI). 2016. 68f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Ciência e Tecnologia dos Materiais Universidade Tecnológica do Paraná, Londrina, 2016
15. Ghazali, S.; Islam, M.; Akindoyo, J.O.; Beg, M.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. Polyurethane types, synthesis and applications - A review. **RSC Adv.** 2017, 6, 114453–114482
16. Kreye, O.; Mutlu, H.; Meier, M.A.R. Sustainable routes to polyurethane precursors. **Green Chem.** 2013, 15, 1431–1455. <https://doi.org/10.1039/c3gc40440d>
17. Aparicio, R. R. Influências das razões de pré-polímero na matriz poliuretânica de óleo de mamona em compósito com alto teor de fibras de piaçava da Amazônia. 2019. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019

18. Petrović Z.S., Yang L, Zlatanić A, Zhang W, Javni I, Network structure and properties of polyurethanes from soybean oil, **J. Appl. Polym. Sci.** 2007;105(5):2717-27
19. FTIR Basic Organic Functional Group Reference Chart. Disponível em: <https://www.thermofisher.com/blog/materials/a-gift-for-you-an-ftir-basic-organic-functional-group-reference-chart/>. Acesso em: 25 de junho de 2022
20. American Society for Testing and Materials - “Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastics Elastomers – Tension ASTM D 412-98a”; “Standard Test Methods for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastics Elastomers ASTM D 624-98b”; “Standard Test Methods for Rubber Property – Durometer Hardness ASTM D 2240c”; “Standard Test Methods for Rubber Property – Resilience Using Schob Type Rebound Pendulum ASTM D 7121d”; “Standard Test Methods for Rubber Property – Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader) ASTM D 5963e”
21. Cangemi, J. M. Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona. 2006. 142f. Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) – Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006
22. Dureza: Ciência e Tecnologia da Borracha. Disponível em: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/dureza/>. Acesso em: 13 de março de 2022.
23. Artuzo, G. C. Determinação do coeficiente de atrito nos ensaios de abrasão por esfera rotativa. 2014. 81f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) – REDEMAT, Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014
24. Berezina, N. and Martelli, S. M. CHAPTER 1. Bio-based Polymers and Materials. *Microw. Assist. Polym.* 2014, 1, 1–28. <https://doi.org/10.1039/9781782620181-00001>
25. Campani, A. A. Poliuretanos base solvente destinados ao recobrimento de superfícies: estudo da extensão de cadeia. 2009. 69f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009

26. Cangemi, J. M.; Santos, A. M.; Neto, S.; et al. Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.16, n.2, 2006
27. Cheng, D. and Avtar, S.M. Recent Developments on Biobased Curing Agents: A Review of Their Preparation and Use. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** 2014, 2 (10), 2217-2236. <https://doi.org/10.1021/sc500478f>
28. Fortes, A.C.; Bezzon V.N.D.; Araújo, G.B.L.; Santos, O.P.C.; Ferraz, H.G. Preparation and physicochemical characterization of drug loaded in castor oil-based polyurethane. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 2020, 139 (3), 1949-1957. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08607-9>
29. Gandini, A., Polymers from renewable resources: a challenge for the future of macromolecular materials. **Macromolecules**, 2008. 41(24): p. 9491-9504
30. Głowińska, E.; Datta, J. Bio polyetherurethane composites with high content of natural ingredients: Hydroxylated soybean oil-based polyol, bio glycol and microcrystalline cellulose. **Cellulose** 2016, 23, 581–592. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0825-6>
31. Guillame, S.M.; Khalil, H.; Misra, M. Green and sustainable polyurethanes for advanced applications. **J. Appl. Polym. Sci.** 2017, 134, 45646. <https://doi.org/10.1002/app.45646>
32. Lee, Y.J.; Park, C.K.; Kim, S.H. Fabrication of castor-oil/polycaprolactone based bio-polyurethane foam reinforced with nanocellulose. **Polymers Composition.** 2018, 39, 2004–2011. <https://doi.org/10.1002/pc.24160>
33. Lligadas, G.; Ronda, J.C.; Gali, M.; Càdiz, V. Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. **Biomacromolecules** 2010, 11, 2825–2835. <https://doi.org/10.1021/bm100839x>
34. Manali R.S.; Malshe V.C.; Thorat, B.N. Polyols and polyurethanes from renewable sources: past, present and future—part 1: vegetable oils and lignocellulosic biomass. **Journal of Coatings Technology and Research** 2021, 122. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00490-0>
35. Mengmeng R.; Huacheng L.; Guiyou W.; Michael S. Bio-polyols synthesized from bio-based 1,3-propanediol and applications on polyurethane reactive hot melt

- adhesives. **Industrial Crops and Products** 2019, 128, 436-444.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.045>
36. Paiva, G. M. S., Borges, F. D. M., Batista, N. C., et al (2010). Síntese de poliuretana obtida do óleo de mamona (*ricinus communis*) na ausência de solventes. Anais do 62º Congresso Brasileiro para o Progresso da Ciência. Natal: SBPC
37. Parida, D.; Nayak, P.; Mishra, D.K.; Lenka, S.; Nayak, P.L.; Mohanty, S.; Rao, K.K. Polymers from renewable resources. VIII. Thermal properties of the interpenetrating polymer networks derived from castor oil–isophorone diisocyanate–polyacrylamides. **J. Appl. Polym. Sci.** 1995, 56, 1731–1738
<https://doi.org/10.1002/app.1995.070561304>
38. Petrovi, Z.S.; Zhang, W.; Zlatanovic, A.; Lava, C.C. Effect of OH/ NCO molar ratio on properties of soy-based polyurethane networks. **J. Polym. Environ.** 2002, 10, 5–12. <https://doi.org/10.1023/A:1021009821007>
39. Rosa, D. S. & Guedes, C. G. F. Desenvolvimento de processos de reciclagem de resíduos industriais de poliuretano e caracterização dos produtos obtidos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol.13, n.1, 2003
40. Saha, C; Chaki, T. K; Singcha N. K. Synthesis and characterization of elastomeric polyurethane and PU/clay Nanocomposites based on an aliphatic diisocyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, p. 3328-3334, 2013
41. Schneiderman, K.D.; Vanderlaan, E. M.; Mannion, M.A.; Panthani, R.T.; Batiste, C.D. Wang, Z.J.; Bates, S.F.; Macosko, W.C.; Hillmyer, A.M. Chemically Recyclable Biobased Polyurethanes. **ACS Macro Letters** 2016, 5 (4), 515-518.
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00193>
42. Siqueira, H. S. S.; Dutra, C. L. R.; & Diniz, F. M. Determinação por espectroscopia nas regiões MIR/NIR do teor de NCO em adesivos poliuretânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.18, n.1, p.57-62, 2008
43. Sonnenschein, M.F.; Koonce, W.A. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 4th ed. 2011; pp. 26–73. <https://doi.org/10.1002/0471440264>
44. Veronese, B. V. Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais. 2009. 121f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2009
45. Woods, G. The ICI Polyurethanes Book, John Wiley & Sons, New York, 1987

- Yingbin, S.; Jialiang, H.; Zhenxing, X.; Xing, Z.; Changqing, F.; Chaoqun, Z. Synthesis and characterization of vegetable oil-based polyurethanes with tunable thermomechanical performance. **Industrial Crops and Products** 2019, 140, 111711. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111711>
47. Zhang, L.; Jeon, H. K.; Malsam, J.; et al. Substituting soybean oil-based polyol into polyurethane flexible foams. **Polymer**, 48(22), 6656-6667, doi: 10.1016/j.polymer.2007.09.016, 2007
48. Zhang, C.; Madbouly, S.A.; Kessler, M.R. Biobased Polyurethanes Prepared from Different Vegetable Oils. **ACS Appl. Mater. Interfaces** 2015, 7, 1226–1233. <https://doi.org/10.1021/am5071333>
49. Zia, F.; Zia, K.M.; Zuber, M.; Kamal, S.; Aslam, N. Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature. **Carbohydr. Polym.** 2015, 134, 784–798. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.034>