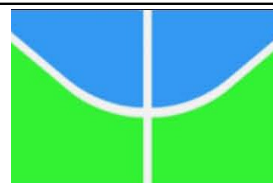


Universidade de Brasília - UnB  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Laboratório de Pesquisa em Polímeros



**Estudo da influência da razão molar  $[NCO]/[OH]$   
nas propriedades de poliuretanas originadas do  
óleo de maracujá (*Passiflora edulis Sims f.*  
*flavicarpa Degener*)**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**BRENO CUNHA PINTO COELHO**

**Orientadora: Prof. Dra. Maria José Araújo Sales**

**Brasília – 2011**

Universidade de Brasília – UnB  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Laboratório de Pesquisa em Polímeros – LabPol

**Estudo da influência da razão molar  $[NCO]/[OH]$   
nas propriedades de poliuretanas originadas do  
óleo de maracujá (*Passiflora edulis* Sims *f.*  
*flavicarpa* Degener)**

***Conhece-te a ti mesmo***

***Femonoe***

***À Kenia e Maria Eduarda, os maiores e mais belos desafios de  
minha vida, capazes de me fazer entender e compreender a alegria de  
viver.***

## Agradecimentos

Os agradecimentos aqui feitos são uma maneira singela de demonstrar a importância de cada pessoa para culminar neste trabalho.

Inicialmente agradeço à minha família e esposa, pelos momentos de privação e dedicação em frente ao computador, fora de casa e de pouca paciência. Pelo apoio, pressão, incentivo e motivação, obrigado meu amor.

Obrigado à minha família, pela torcida e consideração.

Obrigado ilustríssima e incomparável professora doutora Maria José Araújo Sales, pela paciência, apoio, força, alegria, sorrisos, auxílio, preocupação. Obrigado professora, a senhora foi excelente em tudo.

Aos professores Dra. Inês Sabione Resk e ao professor José Alves Dias pelos RMN, ao professor Peter Bakuzis pelas dúvidas e ensinamentos orgânicos.

Ao LabCat pelas análises de raios X.

À coordenação do IQ, em especial ao professor Carlos Kleber Zago de Andrade.

À Rose que com seu brilhante trabalho e cooperação tornou este trabalho muito mais apto a se realizar.

Agora, um agradecimento ao glorioso grupo LabPol, pela alegria constante, conversas, apoio e receptividade. Niza pela preocupação e ansiedade constante, com prestatividade plena; Dani com a transparência e objetividade; Drica com sua visão alternativa do mundo e conhecimentos da vida; Vivi companheira de mestrado e disciplinas; Cayssa e Leandro, ótimos ICs que se dedicaram verdadeiramente ao apoiar os trabalhos; Luiz Felipe, Carol, Tamillis assim como os mais recentes membros Saulo e Thiago, muito obrigado a todos, pelo tempo que trabalhamos juntos.

## RESUMO

A síntese de poliuretanas (PUs) é alvo de grande interesse comercial há um bom tempo, porém um possível problema será o fato da sua produção principal ser a partir somente de material petroquímico. Sua possível produção a partir de recursos renováveis como óleos vegetais é de grande interesse acadêmico e industrial. Nessa dissertação é relatado um trabalho focado na produção de PUs de óleo da semente de maracujá, por meio de seu respectivo polioliol. A produção do polioliol se baseia em uma reação de 5 h em que reage ácido fórmico (HCOOH) e peróxido de hidrogênio, na proporção de 3 e 1,5 mol, respectivamente, para cada mol de ligações duplas existentes no composto. Esta reação produz no meio reacional o ácido perfórmico, capaz de epoxidar a dupla ligação, com posterior abertura no anel epóxido em meio ácido, tudo em uma única etapa. O óleo e o polioliol foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$ , FTIR e TG/DTG. O aparecimento da banda na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  no IV confirmou a síntese do polioliol, bem como outras bandas de absorção e estudos de RMN. A produção das PUs foi realizada em uma reação rápida e eficiente, pela simples adição do isocianato metileno difenil diisocianato (MDI), sob agitação vigorosa durante 2,5 minutos. A quantidade de MDI adicionada foi dependente da razão molar  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  desejada, que nesse estudo foram 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2. Em seguida, as PUs foram colocadas na estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24h para cura. A análise térmica é um dos principais focos desse trabalho e relata a estabilidade térmica desses materiais por meio de análises TG/DTG, em diversas taxas de aquecimento, 5, 10, 20 e  $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , assim como seu estudo cinético, sendo capaz de dar informações da decomposição térmica como, energia de ativação, ordem de reação, frequência de choques, número de etapas presentes na decomposição térmica, massa perdida em cada intervalo de tempo, dentre outras. A caracterização morfológica foi realizada por DRX, indicando uma relativa cristalinidade das diversas PUs obtidas.

## ABSTRACT

The polyurethanes (PUs) synthesis is subject of great commercial interest for a long time; however, one problem encountered is its production from petrochemical material, non-renewable. The possible production of PUs from renewable resources like vegetable oils is of great academic and industrial interest. This dissertation reports a study focused on the production of PUs from seed passion fruit oil, through their respective polyol. The production of polyol is based in a reaction of 300 minutes, reacting formic acid (HCOOH) and hydrogen peroxide at a ratio of 3 and 1.5 mol respectively, for each mol of double bonds that exists in the compound. This reaction produces the performic acid *in situ*, able to epoxidize the double bond with subsequent opening of epoxide ring in acidic medium, all in a single step. The oil and the polyol were characterized by  $^1\text{H}$  NMR, FTIR and TG/DTG. The appearance of the band at  $3500\text{ cm}^{-1}$  in IR confirms the formation of polyol, as well as other peaks and NMR studies. The production of PUs was performed in a rapid and efficient reaction, by the simple addition of the isocyanate MDI under vigorous stirring for 2.5 minutes. The amount of MDI added depends on the molar ratio  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  desired; in this study they were 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 and 1.2. Then the PUs were placed in an oven at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 hours to cure. Thermal analysis is a major focus of this work and reports the thermal stability of these materials by TG/DTG at different heating rates, 5, 10, 20 and  $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , as well as their study kinetic, being able to reveal information such as thermal decomposition, activation energy, reaction order, frequency of shocks, number of steps in this heat decomposition, mass lost in each time interval, among other more. Morphological characterization was done by XRD, indicating the relative crystallinity of the PUs obtained.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	2
<b>1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO</b> .....	2
<b>1.2. OBJETIVOS</b> .....	3
<b>1.2.1. Objetivo Geral</b> .....	3
<b>1.2.2. Objetivos Específicos</b> .....	3
<b>1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO</b> .....	3
<b>2. REVISÃO TEÓRICA</b> .....	5
2.1. ÓLEOS VEGETAIS E POLIURETANAS .....	5
2.2. DEGRADAÇÃO TÉRMICA.....	16
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	24
<b>3.1. MATERIAIS</b> .....	24
<b>3.2. METODOLOGIA</b> .....	24
<b>3.2.1. Síntese do Polioli-Formiato via Reação de Hidroxilação <i>in situ</i></b> .....	24
3.2.2. Produção das Poliuretanas (PUs).....	25
3.2.3. Caracterização.....	26
3.2.3.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C)	27
.....	27
3.2.3.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV). 27	
3.2.3.3. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG).....	27
3.2.3.4. Estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não isotérmico	
de Ozawa.....	27
3.2.3.5. Difração de raios X (DRX) .....	28
<b>4. RESULTDOS E DISCUSSÕES</b> .....	30
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MARACUJÁ (OM), DO POLIOL (POM) E DAS	
POLIURETANAS (PUs).....	30
4.1.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN <sup>1</sup> H E <sup>13</sup> C).....	30
4.1.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) .....	35
4.1.3. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) do OM, POM e	
PUs.....	40
4.1.4. Difração de Raio x (DRX).....	59
<b>5. Conclusões e perspecivas</b> .....	65
5.1. Conclusões.....	65



5.2. Perspectivas.....	66
<b>6. Referências bibliográficas .....</b>	<b>67</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura geral dos triglicerídeos e principais ácidos graxos .....	6
Tabela 2. Características físicas do fruto do maracujá amarelo.....	12
Tabela 3. Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo da semente de maracujá. ....	13
Tabela 4. Viscosidade relativa dos polióis, em relação a sua massa molecular. .	14
Tabela 5. Deslocamentos químicos do espectro de RMN <sup>1</sup> H típico de um óleo vegetal.....	31
Tabela 6. Atribuições das principais absorções no FTIR das PUs. ....	39
Tabela 7. Dados obtidos através de análise TG e DTG da PU 0,2. ....	45
Tabela 8. Dados obtidos através de análise TG e DTG da PU 0,4. ....	46
Tabela 9. Dados obtidos através de análise TG e DTG da PU 0,6. ....	46
Tabela 10. Dados obtidos através de análise TG e DTG da PU 0,8 .....	47
Tabela 11. Dados obtidos através de análise TG e DTG da PU 1,0 .....	48
Tabela 12. Dados obtidos através de análise TG e DTG da PU 1,2 .....	48
Tabela 13. Dados obtidos a partir do estudo cinético do OM nas etapas 1 e 2....	51
Tabela 14. Dados obtidos a partir do estudo cinético do POM nas etapas 1 e 2.....	52
Tabela 15. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 0,2 nas etapas 1 e 2.....	53
Tabela 16. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 0,4 nas etapas 1 e 2 .....	54
Tabela 17. Dados obtidos a partir da cinética do PU 0,6 na etapa 1 e etapa 2....	55
Tabela 18. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 0,8 nas etapas 1 e 2 .....	56
Tabela 19. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 1,0 nas etapas 1 e 2 .....	57
Tabela 20. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 1,2 nas etapas 1 e 2 .....	58
Tabela 21. Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais estudados nas etapas 1 e 2.....	59

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração de duplas ligações alílicas e bisalílica. ....	7
Figura 2. Estrutura do ácido ricinoleico e do óleo de mamona.....	8
Figura 3. Estrutura do ácido lesquerólico .....	11
Figura 4. Estrutura do ácido vernólico.....	11
Figura 5. Fruto do maracujá amarelo. ....	11
Figura 6. Sementes do maracujá amarelo. ....	12
Figura 7. Representação da rede polimérica de uma PU formada por um polioliol e isocianato, neste caso o isocianurato.....	16
Figura 8. Processos de variação de massa que podem ser estudados por TG. ...	17
Figura 9. Ilustração da influência da natureza da amostra e do tipo de gás de purga na análise por TG.....	18
Figura 10. Ilustração da influência da taxa de aquecimento e da quantidade de amostra na análise por TG.....	18
Figura 11. Curvas TG de PUs obtidas a partir de diferentes óleos vegetais. ....	19
Figura 12. Curvas TG de PUs obtidas de polióis halogenados e não halogenados do óleo de soja. ....	20
Figura 13. Curvas DTG para PUs originadas dos óleos de soja, mamona e do PPO.....	20
Figura 14. Curvas do estudo da cinética de degradação do ácido ascórbico.....	21
Figura 15. Ilustração da montagem do sistema para a reação de hiroxilação do óleo de maracujá.....	25
Figura 16: Representação da estrutura da molécula de MDI .....	26
Figura 17. Analisador termogravimétrico TGA-50/Shimadzu. ....	27
Figura 18. Espectro de RMN de $^1\text{H}$ típico de óleos vegetais.....	31
Figura 19. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do OM. ....	32
Figura 20. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do polioliol originado do OM. ....	32
Figura 21. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da PU 0,2.....	34
Figura 22. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da PU 0,4.....	34
Figura 23. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da PU 0,6.....	35
Figura 24. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da PU 0,8.....	35
Figura 25. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da PU 1,0.....	35
Figura 26. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ da PU 1,2.....	35

Figura 27. Espectro vibracional FTIR do OM. ....	36
Figura 28. Comparação entre os espectros FTIR do OM e POM. ....	37
Figura 29. FTIR das PUs nas razões molares 0,2 (a); 0,4 (b); 0,6 (c), 0,8 (d); 1,0 (e) e 1,2 (f). ....	38
Figura 30. FTIR das PUs em suas diversas razões molares. ....	40
Figura 31. Curvas TG/DTG do (a) OM e (b) POM. Taxa de aquecimento: 10 °C min <sup>-1</sup> . ....	42
Figura 32. Imagens das PUMA em suas diferentes razões molares. ....	43
Fig.33 Curva TG/DTG PUMA 0,2 a uma taxa de aquecimento 10°C/min. ....	44
Fig.34 Curva TG/DTG PUMA 0,4 a uma taxa de aquecimento 10°C/min. ....	45
Fig.35 Curva TG/DTG PUMA 0,6 a uma taxa de aquecimento 10°C/min. ....	46
Fig.36 Curva TG/DTG PUMA 0,8 a uma taxa de aquecimento 10°C/min. ....	47
Fig.37 Curva TG/DTG PUMA 1,0 a uma taxa de aquecimento 10°C/min. ....	47
Fig.38 Curva TG/DTG PUMA 1,2 a uma taxa de aquecimento 10°C/min. ....	48
Fig. 39. Curvas TG das PUs nas diferentes razões molares a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min <sup>-1</sup> sob atmosfera inerte. ....	49
Figura 40. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do OM etapa 1, respectivamente. ....	50
Figura 41. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do OM etapa 2, respectivamente. ....	50
Figura 42. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do POM etapa 1, respectivamente. ....	51
Figura 43. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do POM etapa 2, respectivamente. ....	53
Figura 44. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do PU 0,2 etapa 1, respectivamente. ....	53
Figura 45. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do PU 0,2 etapa 2, respectivamente. ....	53
Figura 46. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do PU 0,4 etapa 1, respectivamente. ....	54
Figura 47. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do PU 0,4 etapa 2, respectivamente. ....	54
Figura 48. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do PU 0,6 etapa 1, respectivamente. ....	55
Figura 49. Gráfico cinético e gráfico de log β versus 1/T do PU 0,6 etapa 2, respectivamente. ....	55

Figura 50. Gráfico cinético e gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ do PU 0,8 etapa 1, respectivamente.....	56
Figura 51. Gráfico cinético e gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ do PU 0,8 etapa 2, respectivamente.....	56
Figura 52. Gráfico cinético e gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ do PU 1,0 etapa 1, respectivamente.....	57
Figura 53. Gráfico cinético e gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ do PU 1,0 etapa 2, respectivamente.....	57
Figura 54. Gráfico cinético e gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ do PU 1,2 etapa 1, respectivamente.....	57
Figura 55. Gráfico cinético e gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$ do PU 1,2 etapa 2 respectivamente.....	58
Figura 56. Difratoograma da PU 0,2.....	61
Figura 57. Difratoograma da PU 0,4.....	61
Figura 58. Difratoograma da PU 0,6.....	61
Figura 59. Difratoograma da PU 0,8.....	62
Figura 60. Difratoograma da PU 1,0.....	62
Figura 61. Difratoograma da PU 1,2.....	62

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Produtos da reação de triglicerídeos com ozônio seguido de oxidação, redução ou aminação redutiva.....	9
Esquema 2. Mecanismo da ozonólise.....	9
Esquema 3. Representação do mecanismo de hidroformilação de ácidos graxos.....	10
Esquema 4. Representação da reação de hidroformilação do óleo vegetal para formar o polioli.....	10
Esquema 5. Representação da reação da hidroformilação do óleo vegetal para formação do polioli, com posterior proteção dos grupos OH. ....	13
Esquema 6. Representação da reação de epoxidação do polioli.....	15
Esquema 7. Representação da abertura do anel epóxido para formação do polioli.....	15
Esquema 8. Reação de um polioli com um isocianato para formação de PU.....	15
Esquema 9. Representação do mecanismo de formação das poliuretanas.....	16
Esquema 10. Dissociação das ligações uretanas em isocianato e álcool e reassociação de ligações uretanas.....	50
Esquema 11. Decomposição das ligações uretanas para formar aminas primárias e olefinas.....	50
Esquema 12. Decomposição das ligações uretanas para formar aminas secundárias.....	50

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDCl<sub>3</sub> – clorofórmio deuterado  
CFC – clorofluorcarbonetos  
CG – cromatografia gasosa  
Da - Dalton  
DRX – difração de raios X  
DSC – calorimetria exploratória diferencial  
DTG – termogravimetria derivada  
FTIR – espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier  
HMB – hexametilbenzeno  
HPLC – cromatografia líquida de alta performance  
ICTAC – Confederação internacional de análises térmica e calorimetria  
IV- infravermelho  
LabPol – Laboratório de Pesquisa em Polímeros  
MDI – 4,4-difenilmetanodiisocianato  
MEV – microscopia eletrônica de varredura  
OM – óleo da semente de maracujá  
PPO – propileno glicol  
PU – poliuretana  
POM – polioli do óleo de maracujá  
PUMA – poliuretana do óleo de maracujá  
PVC – poli(cloreto de vinila)  
rf – radiofreqüência  
RMN – ressonância magnética nuclear  
T<sub>d</sub> – temperatura de decomposição  
TG – termogravimetria

***CAPÍTULO 1***  
***INTRODUÇÃO E OBJETIVOS***



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DO TRABALHO

A síntese de poliuretanas (PUs) é alvo de diversas pesquisas tanto no âmbito acadêmico como industrial. Esse fato é comprovado pelo elevado número de publicações e patentes ao longo de cada ano. Originalmente, as PUs são sintetizadas a partir de derivados petroquímicos, porém o alto consumo desses derivados e possível escassez nas próximas décadas têm forçado as indústrias a encontrar outras prováveis fontes de matéria prima.

Uma alternativa interessante para a produção de PUs tem sido a utilização de óleos vegetais, que apresentam uma alta diversidade de estruturas e reatividade, fato que é refletido nas suas diversas propriedades, assim como nos materiais obtidos a partir deles.

As PUs, neste trabalho, foram originadas de um poliol (OH)<sub>n</sub> obtido a partir de uma reação de epoxidação, seguida de abertura desse anel em meio ácido. A reação de obtenção do poliol ocorreu em presença de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico a uma temperatura de 65 °C, por 5 horas. Para a obtenção das PUs, o poliol foi misturado com um isocianato (NCO) de interesse, nas proporções desejadas. Essa reação se processou em minutos, com posterior cura por 24 horas. A proporção entre a quantidade de isocianato e poliol foi de acordo com a razão molar desejada [NCO]/[OH].

Neste trabalho, as PUs foram sintetizadas nas razões molares 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2, possuindo cada uma delas características distintas, até mesmo visualmente, observando-se que quando a quantidade de isocianato era diminuída, no meio reacional, maior o número de grupos OH livres, provocando menor rigidez e aumento nas propriedades adesivas das PUs.

Estudos com o óleo de maracujá e seu poliol foram previamente realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol) do IQ-UnB. Este fato estabeleceu um procedimento experimental padrão para este trabalho, auxiliando em vários aspectos para o desenvolvimento das atividades. As PUs foram caracterizadas por meio de espectroscopia por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C), no estado sólido; na região do infravermelho (IV); termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG); estudo

cinético da degradação térmica, utilizando o método não-isotérmico de Ozawa e difração de raios X (DRX).

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

Este trabalho tem como objetivo geral a preparação de PUs sintetizadas a partir do polioliol do óleo das sementes do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener), em diferentes razões molares e suas caracterizações usando diferentes técnicas, para uma melhor compreensão da influência da proporção [isocianato]/[poliol] nas características desse material. Este conhecimento poderá viabilizar uma possível produção industrial de um material originado parcialmente de recursos renováveis, diminuindo assim o impacto ambiental e contribuindo para um desenvolvimento sustentável do meio em que vivemos.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- caracterização do óleo de maracujá por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , FTIR, TG/DTG e estudo cinético da degradação térmica pelo método não isotérmico de Ozawa;
- síntese do polioliol por meio da reação de hidroxilação, pelo método de geração de perácido *in situ*;
- caracterização do polioliol por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , FTIR, TG/DTG e estudo cinético da degradação térmica pelo método não isotérmico de Ozawa;
- síntese das PUs, nas razões molares  $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$  e  $1,2$ ;
- caracterização das PUs por RMN  $^{13}\text{C}$ , FTIR, TG/DTG, estudo cinético da degradação térmica pelo método não isotérmico de Ozawa e DRX.

## **1.3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Este é o primeiro dos cinco capítulos desta dissertação onde são apresentados a contextualização do trabalho e os objetivos geral e específicos.

O segundo capítulo consiste na revisão teórica que tange assuntos como óleos vegetais, no que diz respeito à sua reatividade, espécies mais utilizadas, reatividades dos mesmos, principais componentes, histórico da sua utilização, forma de obtenção, formas mais convencionais de transformá-los em poliols, polímeros de origem natural, análise termogravimétrica e cinética de degradação térmica, citando as formas mais comumente abordadas para interpretar os resultados obtidos.

O terceiro capítulo se refere à parte experimental, em que serão descritos os materiais utilizados, metodologias e formas de caracterização. Também serão descritos os procedimentos detalhados de síntese dos materiais.

O quarto capítulo se refere aos resultados obtidos e às discussões a esse respeito, de maneira a interpretar os dados adquiridos.

No quinto e último capítulo, as conclusões finais serão apresentadas, seguidas de possíveis sugestões para trabalhos subseqüentes.

***CAPÍTULO 2***  
***REVISÃO TEÓRICA***

## 2. REVISÃO TEÓRICA

### 2.1. ÓLEOS VEGETAIS E POLIURETANAS


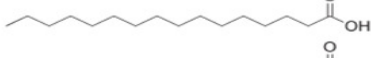
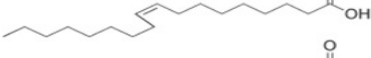
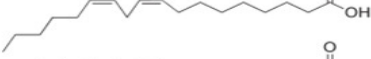
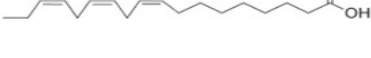
A utilização de combustíveis fósseis na manufatura de plásticos consome em torno de 7% da produção mundial de óleo e gás. Estas fontes poderão ser reduzidas drasticamente nos próximos cem anos e o pico na produção mundial de óleo, segundo autores irão ocorrer nas próximas décadas. Desta maneira é urgente a necessidade de se desenvolver novas rotas sintéticas utilizando materiais renováveis.<sup>1</sup>

Desde sua descoberta (1934), início do século passado, o desenvolvimento de novas PUs tem sido intenso, e elas se situam como um dos principais tipos de polímeros, devido à sua numerosa aplicação tecnológica.<sup>1</sup> Em função da sua versatilidade, as PUs têm sido aplicadas com sucesso em vários campos como biomateriais, construção civil, adesivos, fibras e vestimentas.<sup>2-8</sup>

PUs obtidas a partir de óleos vegetais adquiriram popularidade, devido às propriedades atrativas relacionadas às características específicas dos óleos, tais como reatividade, viscosidade, estabilidade, assim como fatores ambientais e de sustentabilidade.

Óleos vegetais são materiais abundantes e baratos, oferecendo assim algumas vantagens econômicas. Os óleos vegetais são materiais heterogêneos com uma vasta distribuição de diferentes triglicerídeos, variando com a posição e o número de duplas ligações (Tabela 1).

Tabela 1. Estrutura geral dos triglicerídeos e principais ácidos graxos.<sup>1</sup>

Estrutura química do ácido graxo	Nome
	Estearico
	Palmitico
	Oleico
	Linoleico
	Linolênico

Esta heterogeneidade é refletida nas propriedades dos polióis resultantes e sua reatividade assim como nas características das PUs originadas desses polióis.<sup>9,10</sup>

As ligações duplas internas nos triglicerídeos dos óleos vegetais não são muito reativas para serem polimerizadas diretamente via polimerização radicalar, devido à presença de hidrogênios alílicos, que são boas armadilhas radiculares.

Os óleos vegetais têm sido polimerizados pelo aquecimento a altas temperaturas (~ 330 °C) para produzir os chamados óleos encorpados. As altas temperaturas as duplas ligações podem migrar ao longo da cadeia e formar ligações duplas conjugadas, que facilitam condensações de Diels-Alder. Polimerização por oxidação é aplicada para se obter alta viscosidade, “óleo queimado”, formado ao passar ar através do óleo aquecido. Compostos ricos em duplas ligações são utilizados em revestimento, em polimerização oxidativa (secagem) na presença de sais metálicos. Duplas ligações alílicas e, especificamente, bisalílica em ácidos carboxílicos (Figura 1) são potenciais locais para reações oxidativas.<sup>11,</sup>

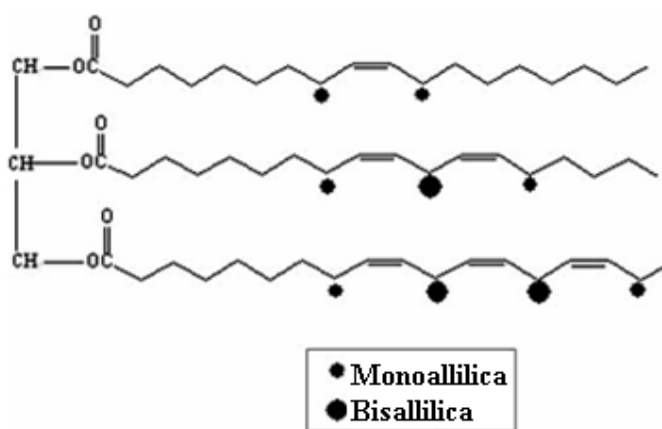


Figura 1. Ilustração de duplas ligações alílicas e bisalílica.<sup>11</sup>

A polimerização catiônica de óleos foi desenvolvida na presença de trifluoreto de boro para serem obtidos oligômeros. Oligômeros sólidos (borracha artificial) foram produzidos por vulcanização de óleos com monocloreto de enxofre.<sup>12</sup>

Novos materiais poliméricos, variando de elastômeros a plásticos rígidos, têm sido preparados pela copolimerização catiônica do estireno e do divinilbenzeno com uma variedade de óleos vegetais, incluindo, soja, milho,

dentre outros.<sup>13</sup> Utilizando uma composição apropriada e condições reacionais, 70-100% do divinilbenzeno é covalentemente incorporado na cadeia cruzada, contribuindo de forma significativa para o cruzamento das cadeias durante a copolimerização. O novo produto dependerá da constituição do estireno e, particularmente, do divinilbenzeno.<sup>13</sup>

Óleos vegetais são uma fonte rica de monômeros para polímeros.<sup>14</sup> Monômeros são geralmente diácidos ou poliácidos, dióis ou polióis, aminas ou diaminas, hidroxiácidos, aminoácidos, polialdeídos, ou vinilcompostos. Um excelente exemplo é o óleo de mamona, uma fonte de ácido ricinoleico (Figura 2)

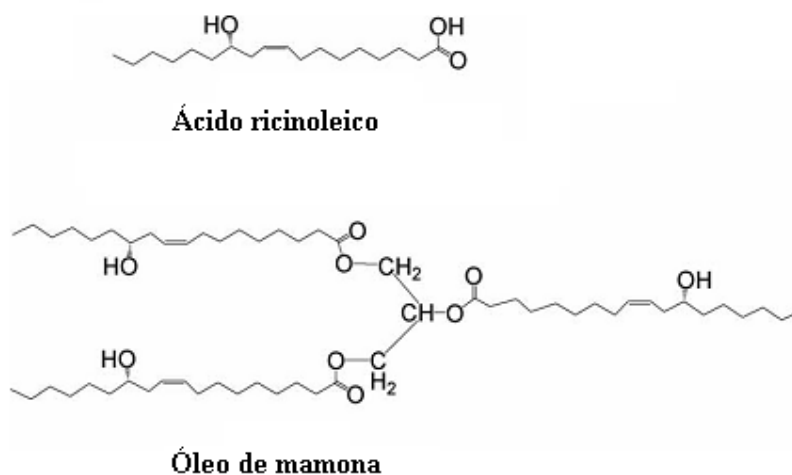
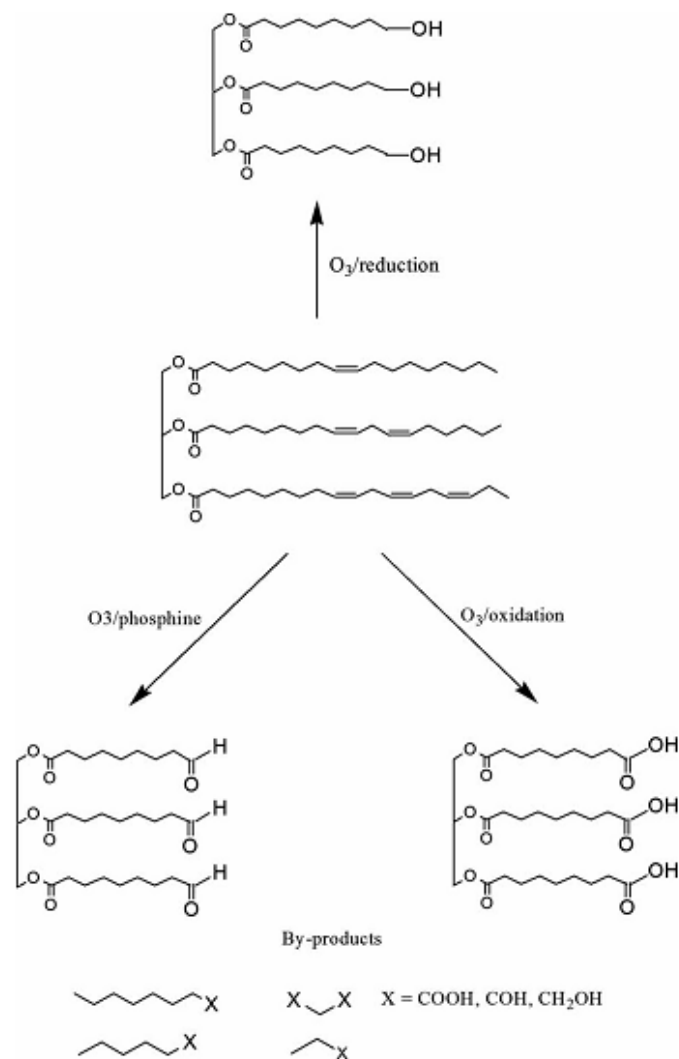


Figura 2. Estrutura do ácido ricinoleico e do óleo de mamona.

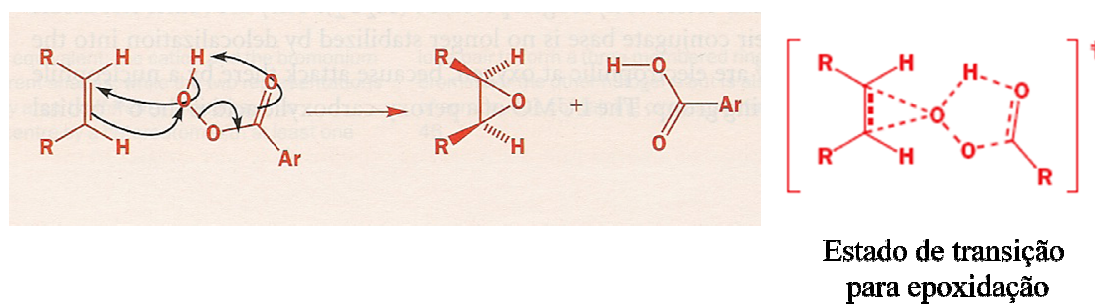
Quando o ácido ricinoleico é pirolisado, produz ácido undecilênico<sup>15</sup> que é então convertido por cloração e aminação a ácido  $\omega$ -aminoundecanóico, um monômero para a poliamida.<sup>16</sup> Ácido ricinoleico pode também se auto-polimerizar para se transformar em poliésteres.<sup>16</sup>

Ozonólise de óleos e ácidos graxos produzem uma faixa de interessantes monômeros bifuncionalizados e co-produtos como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1. Produtos da reação de triglicerídeos com ozônio seguido de oxidação, redução ou aminação redutiva.<sup>11</sup>

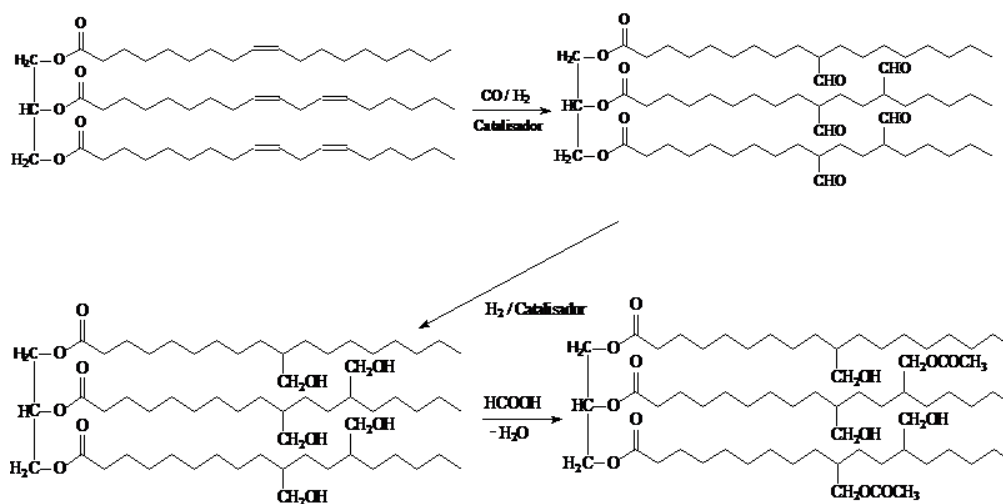
A epoxidação ocorre via mecanismo de adição [3 + 2], como apresentado no Esquema 2.



Esquema 2. Representação do mecanismo epoxidação.



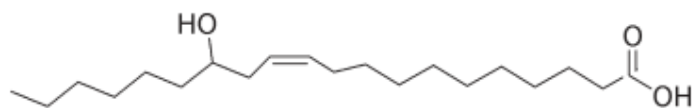
Triglicérides trióis e triácidos ou trialdeídos podem ser transesterificados com metanol para dar C9 dióis, diácidos (azelaico), hidroxil ácidos, ou aminoácidos, ou aldeídos podem ser transesterificados com metanol para dar metil ésteres de hidroxil-ácido graxo ou diácido (azelaico). Metatesis cruzada com etileno poderia produzir dupla ligação terminal que poderia ser convertido em epóxido ou polioli.<sup>17</sup> Hidroformilação de ácido graxo têm sido utilizadas para produzir aldeídos e alcoóis (Esquema 3).<sup>18</sup>



Esquema 3. Representação do mecanismo de hidroformilação de ácidos graxos.<sup>18</sup>

Reações químicas para funcionalizar ácidos graxos incluem oxidações (epoxidação), quebra oxidativa, preparação de aziridinas e episulfetos, síntese de aromáticos, reações pericíclicas, metatesis, adições redicalares, térmicas e catiônicas, reações enzimáticas e transformações microbióticas são revisadas por Biermann *et al.*<sup>19</sup>

Alguns óleos vegetais possuem uma ocorrência natural de grupos funcionais, como hidroxila [óleo de mamona e óleo lesquerella (um membro da família da mostarda)], ou grupo epóxido (óleo de vernônia). Ácido lesquerólico (Figura 3) é interessante, pois além de possuir uma longa cadeia carbônica (C20), possui um grupo hidroxila no carbono 14.

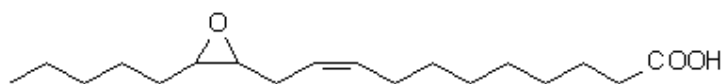


**Ácido lesquerólico**

Figura 3. Estrutura do ácido lesquerólico

A distribuição dos grupos acila nos triglicerídeos do óleo de lesquerella é 10% de não hidroxiaçílico, 15% monoidroxiaçílico e 73% dihidroxiaçílico, o que indica que o óleo de lesquerella, um triglicerídeo difuncionalizado, em termos da funcionalidade hidroxila. O óleo de lesquerella é tido como um potencial substituto para o óleo de mamona.<sup>20</sup>

Ácido vernólico (Figura 4) é um ácido graxo de dezoito carbonos com um grupo epóxido entre os carbonos doze e treze, e uma ligação dupla entre os carbonos nove e dez. Este é presente no óleo de vernônia (conhecido popularmente como alecrim do campo) com valores em torno de 75% em massa.<sup>20</sup>



**Ácido vernólico**

Figura 4. Estrutura do ácido vernólico

O fruto do maracujá amarelo (Figura 5) possui casca coriácea, quebradiça e lisa e pode conter de 200 a 300 sementes que são recobertas com arilo, a camada que contém um suco amarelo-alaranjado, muito aromático e nutritivo (Cunha *et al.*, 2004 citado por Castro 2008).<sup>21</sup>



Figura 51. Fruto do maracujá amarelo.

As características físicas do fruto do maracujá amarelo estão apresentadas na Tabela 2. As cascas do maracujá representam cerca de 50 a 53% da massa do fruto e têm grande potencial de mercado. Muitas propriedades funcionais da casca do maracujá têm sido estudadas nos últimos anos, principalmente, aquelas relacionadas com o teor e tipo de fibras presentes. As cascas do maracujá apresentam propriedades funcionais e já são utilizadas para o desenvolvimento de novos produtos.<sup>22-26</sup>

Tabela 2. Características físicas do fruto do maracujá amarelo\*.

Material analisado	Percentual (%) <sup>25</sup>	Peso (g) <sup>26</sup>	Percentual (%) <sup>26</sup>
Frutos inteiros	-	173,1 ± 28,5	100,0
Cascas	50,3	97,5 ± 29,8	53,0
Sementes	26,2	36,1 ± 8,3	20,9
Suco	23,2	39,5 ± 10,1	26,1

\*Média de trinta determinações

As sementes do maracujá (Figura 6) apresentam forma oval, sendo comprimidas lateralmente, numerosas, com testa endurecida, reticulada e verrugosa.<sup>21,24-26</sup> São tolerantes à perda de umidade e representam até 26% do peso total do fruto, sendo fonte de óleo, carboidratos, proteínas e minerais.<sup>24,25</sup>



Figura 6. Sementes do maracujá amarelo.<sup>27</sup>

O óleo de maracujá apresenta sabor agradável e é comparado ao óleo de algodão, em valor nutritivo e digestibilidade. Apresenta coloração amarela,

levemente esverdeada e em sua composição química destaca-se a presença de ácido ascórbico, flavonóides,  $\beta$ -caroteno, cálcio, fósforo e potássio.<sup>24,28</sup>

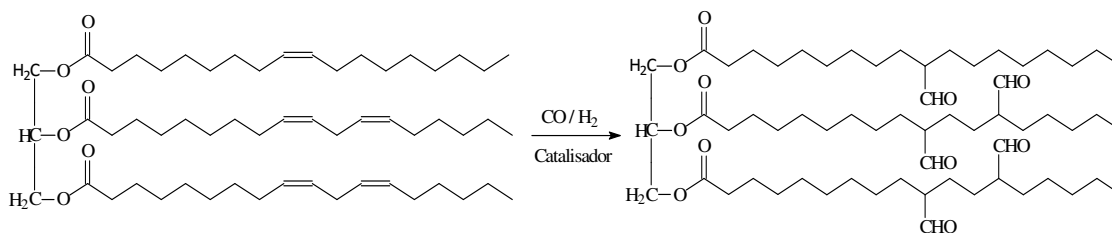
Para obtenção do óleo de maracujá, as sementes são prensadas a frio e o rendimento é de aproximadamente 25%. Após a prensagem, o óleo obtido é filtrado e refinado, dando uma qualidade única em relação à cor e ao odor.<sup>29</sup> Em relação à composição em ácidos graxos, os componentes insaturados estão presentes em maior quantidade (Tabela 3).<sup>24,25,28,30</sup>

Tabela 3. Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo da semente de maracujá.

Ácido graxo (C <sub>x,y</sub> )*	Ferrari <i>et al.</i> <sup>24</sup>	Kobori e Jorge <sup>30</sup>	Sant'anna <i>et al.</i> <sup>28</sup>
Mirístico (C <sub>14:0</sub> ) 	0,08	-	0,08
Palmítico (C <sub>16:0</sub> ) 	12,04	10-14	11,24
Palmitoléico (C <sub>16:1</sub> ) 	-	-	0,38
Oléico (C <sub>18:1</sub> ) 	18,06	18-20	15,35
Linoléico (C <sub>18:2</sub> ) 	68,79	55-66	68,68
Linolênico (C <sub>18:3</sub> ) 	0,69	0,8-1,1	0,39

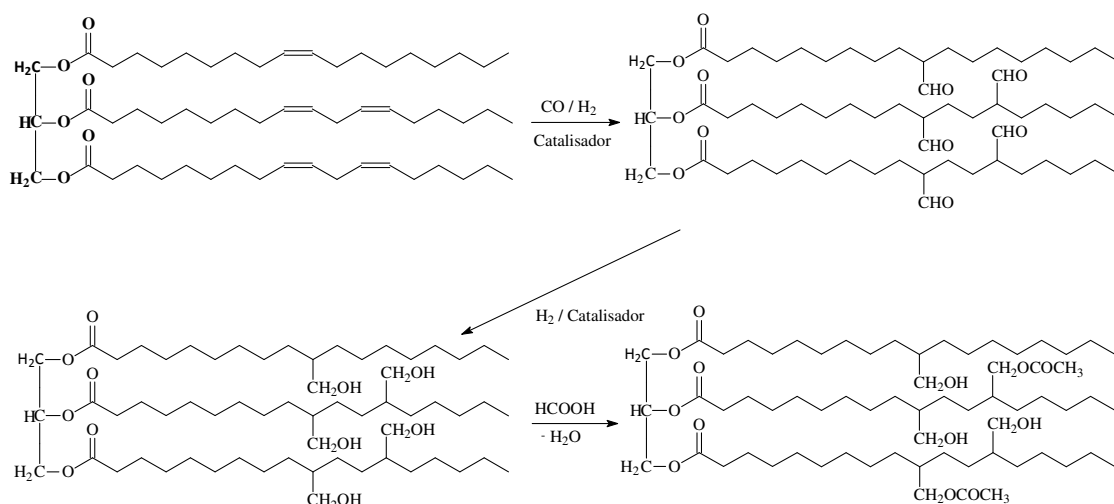
\*C número de átomos de carbono; número de ligações duplas

O caminho mais utilizado para sintetizar polióis a partir de óleos vegetais é pela hidroformilação do óleo vegetal com posterior hidrogenação catalítica e formação do epóxido no óleo vegetal, com posterior abertura do anel em meio ácido (Esquema 4).



Esquema 4. Representação da reação de hidroformilação do óleo vegetal para formar o poliol.<sup>11</sup>

A reatividade do poliol está diretamente ligada ao número de hidroxilas livres em sua estrutura. Por isso, algumas vezes a proteção de algumas dessas ligações se faz necessário (Esquema 5).



Esquema 5. Representação da reação da hidroformilação do óleo vegetal para formação do polioli, com posterior proteção dos grupos OH.<sup>11</sup>

A quantidade de hidroxilas livres no polioli é determinada pela formação de ésteres e a reação desses com alguma base forte, geralmente, KOH. A proteção ou não dos grupos hidroxilas no polioli altera diretamente suas propriedades, tais como viscosidade, como apresentado pela Tabela 4.

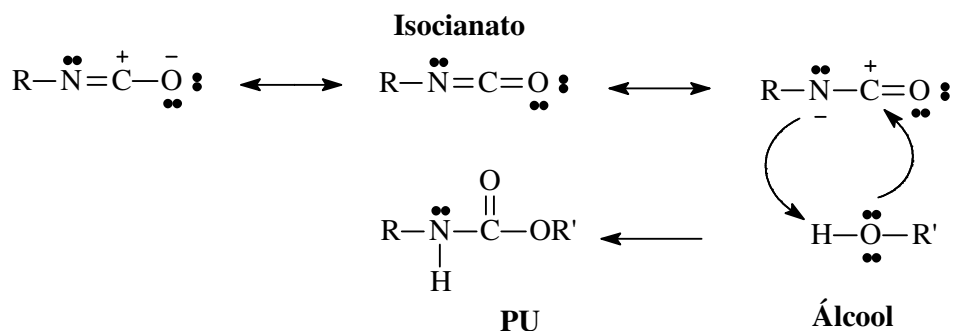
Tabela 4. Viscosidade relativa dos polióis, em relação a sua massa molecular.<sup>11</sup>

Massa molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	Número de OH ( $\text{mg KOH g}^{-1}$ )	Viscosidade (Pa s)
1004	206	12,7
1018	205	7,2
1033	176	4,2
1053	136	2,5
1059	125	2,1
1077	86	1,2

Na síntese do polioli via epoxidação, o processo seguinte é mostrado no Esquema 6.



O mecanismo de formação das PUs pode ser observado no Esquema 9.



Esquema 9. Representação do mecanismo de formação das poliuretanas

É importante salientar que o crescimento da rede polimérica das PUs ocorre de maneira tridimensional, sendo o álcool reagente um diol, sendo que quanto maior for o número de grupamentos OH possíveis para reagir com suficiente isocianatos, maior será entrelaçamento da rede polimérica (Figura 7).

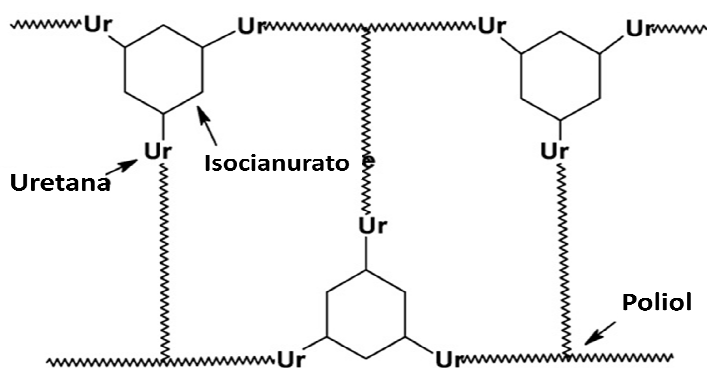


Figura 7. Representação da rede polimérica de uma PU formada por um poliálcool e isocianato, neste caso o isocianurato.<sup>14</sup>

## 2.2. DEGRADAÇÃO TÉRMICA

A termogravimetria (TG) é um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa (perda ou ganho) de uma amostra, resultante de transformações físicas ou químicas, em função da temperatura ou do tempo, em atmosfera controlada.<sup>31</sup>

Muitas são as variações de massa que podem ser detectadas pela TG e estão ilustradas na Figura 8.

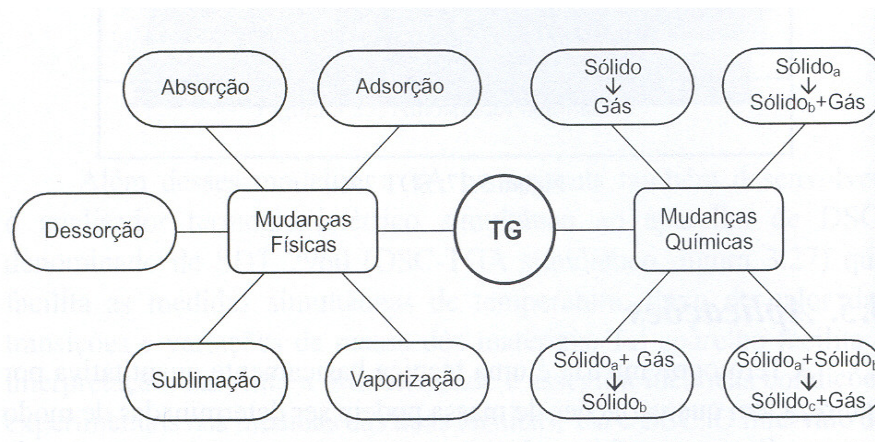


Figura 8. Processos de variação de massa que podem ser estudados por TG.<sup>32</sup>

O monitoramento da variação de massa pode ser feito de três modos: o isotérmico, onde a variação de massa é feita em função do tempo com a temperatura constante; o semi-isotérmico, quando o registro da variação da massa é feito em função do tempo em várias temperaturas constantes; e o dinâmico em que o registro da mudança de massa é feito em função da temperatura a uma razão de aquecimento pré-determinada.<sup>32</sup>

As curvas TG dão informações importantes, como a estabilidade térmica e a composição da amostra original, de intermediários e de resíduos, caso existam. A estabilidade térmica é a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais, sendo necessário considerar o ambiente imposto ao material e as funções que ela deve executar.<sup>32</sup>

Vários são os fatores que influenciam a análise TG. Entre eles, existem os fatores instrumentais, como: razão de aquecimento, atmosfera do forno, posicionamento do sensor (termopar), composição e geometria do recipiente da amostra e sensibilidade do mecanismo de registro; como também os relacionados às características da amostra: calor de reação, quantidade de amostra, solubilidade dos gases desprendidos da amostra, tamanho das partículas, empacotamento da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica. Alguns destes fatores estão ilustrados nas Figuras 9 e 10.



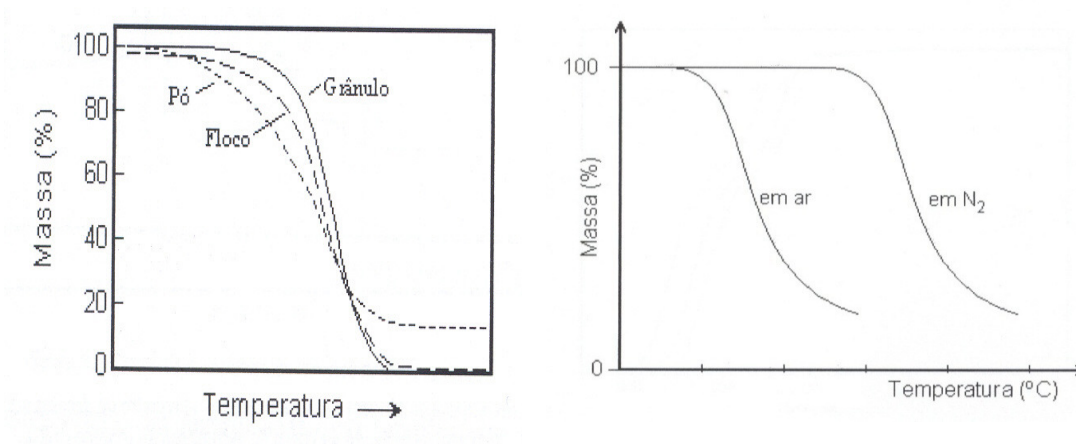


Figura 9. Ilustração da influência da natureza da amostra e do tipo de gás de purga na análise por TG.<sup>31</sup>

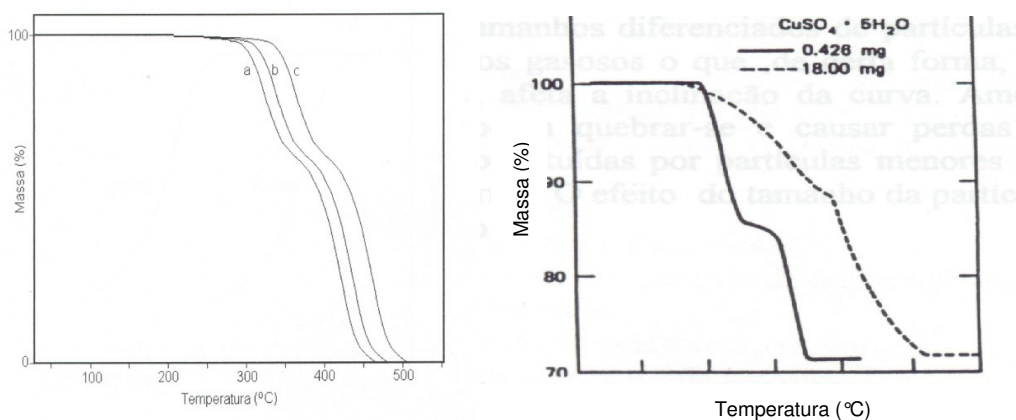


Figura 10. Ilustração da influência da taxa de aquecimento e da quantidade de amostra na análise por TG.<sup>31</sup>

Uma estratégia muito utilizada para elucidar os eventos térmicos, nas curvas TG, é a termogravimetria derivada (DTG), onde as informações são visualmente mais acessíveis. A curva DTG permite a determinação da temperatura em que a velocidade de perda de massa apresenta um máximo, o início e o final da decomposição. Além disso, a área do pico de cada etapa da curva DTG é proporcional à variação de massa da amostra da respectiva etapa e a largura do pico da curva está relacionada à cinética do processo de decomposição térmica.<sup>31</sup>

A TG é uma técnica muito utilizada para caracterizar PUs. É sabido que a estrutura de uma PU pode variar bastante, dependendo do polioli e do isocianato

utilizados. Conseqüentemente, a estabilidade térmica desses materiais será influenciada pelo número das ligações uretanas presentes na PU. Geralmente, estas ligações quebram por volta de 150-200 °C.<sup>15,16</sup>

A Figura 11 apresenta as curvas TG de PUs obtidas a partir de diferentes óleos vegetais, sob atmosfera inerte (nitrogênio), usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.<sup>17</sup>

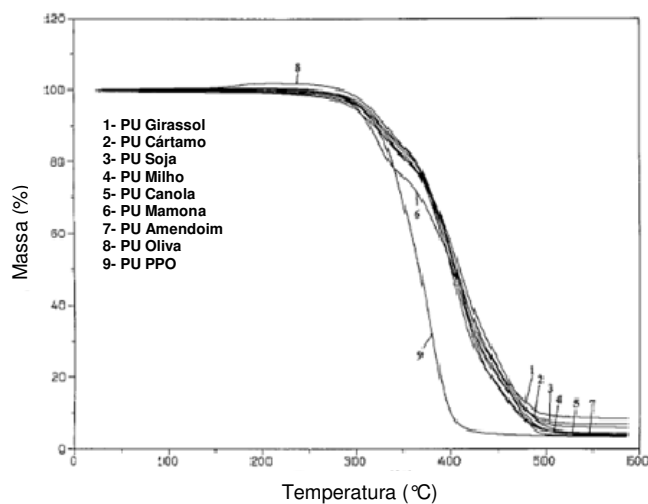


Figura 11. Curvas TG de PUs obtidas a partir de diferentes óleos vegetais.<sup>17</sup>

As curvas TG mostram que a PU obtida de um polímero de origem petroquímica, o óxido de polipropileno (PPO), curva 9, é menos estável termicamente do que as PUs originadas dos óleos vegetais.

Uma comparação entre a estabilidade térmica das PUs obtidas a partir de polióis halogenados e não halogenados do óleo de soja pode ser feita, por meio das curvas TG (Figura 12).<sup>18</sup>

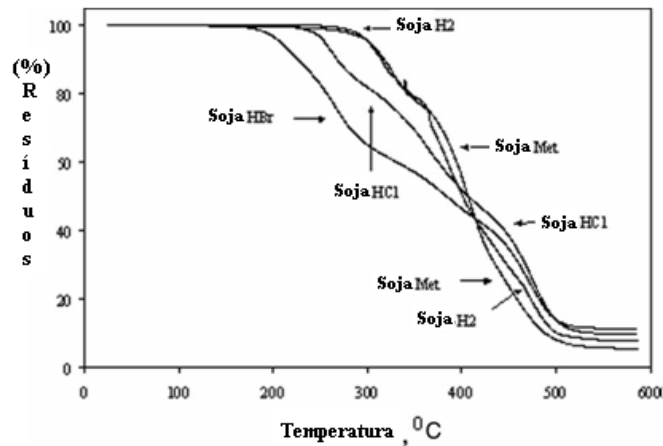


Figura 12. Curvas TG de PUs obtidas de polióis halogenados e não halogenados do óleo de soja.<sup>18</sup>

Os resultados mostraram que as PUs mais estáveis termicamente são as obtidas a partir de polióis não halogenados, e entre os halogenados o poliál com bromo origina PU menos estável, registrando perda de massa a partir de 200 °C. As curvas DTG apresentam um mecanismo de perda de massa das PUs em duas etapas, com 20 e 80% para a primeira e segunda etapa, respectivamente (Figura 13).<sup>17</sup>

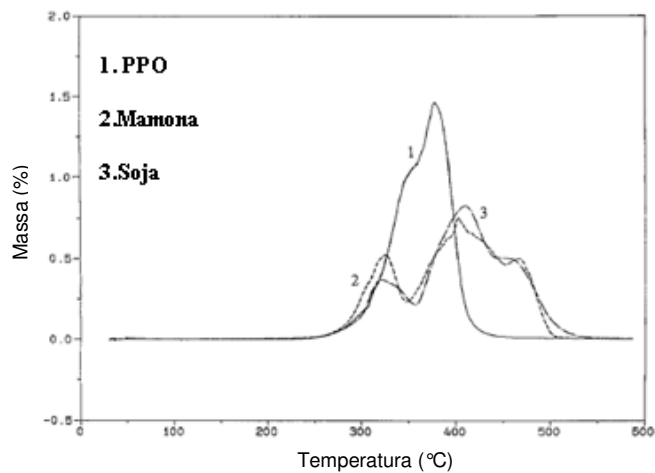


Figura 13. Curvas DTG para PUs originadas dos óleos de soja, mamona e do PPO.<sup>17</sup>

Ao se obter dados sobre a degradação térmica de um mesmo material sob diferentes taxas de aquecimento (mínimo 3), é possível realizar um estudo cinético, para se verificar alguns aspectos do processo de degradação, tais como:

constante cinética da reação ( $k$ ), fator de frequência ( $A$ ), energia de ativação ( $E_{at}$ ) e ordem da reação ( $n$ ). Tais variáveis são obtidas utilizando-se a equação de Arrhenius:  $K = A e^{(-E_{at}/RT)}$ , em que  $R$  e  $T$  se referem à constante universal dos gases e temperatura absoluta, respectivamente (Figura 14). A ordem da reação é obtida através da variação da massa em relação ao tempo, no método não isotérmico (em que se varia a temperatura a uma taxa constante).

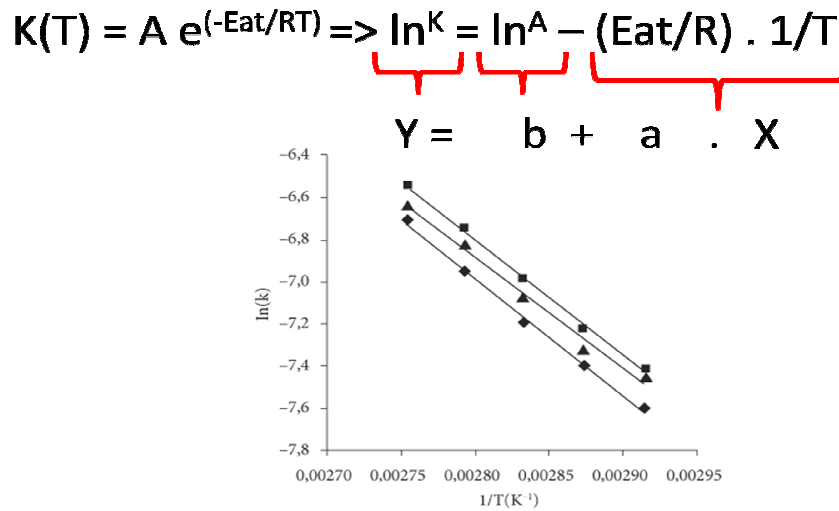


Figura 14. Curvas do estudo da cinética de degradação do ácido ascórbico.<sup>19</sup>

Existem quatro principais metodologias para se realizar o estudo cinético: Kissinger, Ozawa, Samios e Barret, sendo que o método de Osawa será o método aplicado neste estudo.<sup>32</sup>

Os modelos cinéticos apresentados são baseados no método não isotérmico, por que há algumas vantagens, tais como: determinar a temperatura *onset* da reação de forma mais precisa que no método isotérmico; o erro zero é ausente; só há necessidade de uma única amostra para varrer na faixa de temperatura desejada, enquanto que no método isotérmico, cada temperatura requer uma nova amostra, sendo quase impossível medir as mesmas características da amostra em todos os experimentos.<sup>33</sup>

A base de cálculo dos dados cinéticos de uma curva termogravimétrica vem da equação cinética formal (Equação 1):

$$-\frac{dx}{dt} = kX^n \quad (1)$$

onde,  $x$  é a quantidade em massa da amostra a ser submetida à reação,  $n$  = ordem de reação,  $k$  = constante de velocidade de degradação térmica, que é baseada na equação de Arrhenius (Equação 2):

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

Em que,  $A$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência,  $E$  a energia de ativação do processo,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.

A energia de ativação pode ser determinada pelas curvas de análise térmica diferencial (DTA) ou pelas curvas de termogravimetria derivada (DTG) obtidas em diferentes razões de aquecimento.<sup>31-34</sup>

O método descrito por Ozawa<sup>35</sup> é mais aplicado que outros métodos e pode ser usado para estudos de degradação de polímeros de alto peso molecular.

Neste método, o peso ponderal ( $w$ ) do material reagente é expresso como função da fração de quantidade estrutural, tal como um grupo, um constituinte, uma ligação quebrada e outra.

A equação do método de Ozawa utilizada pelos programas de computador é a Equação 3.

$$-\log \beta_1 - 0,4567 \frac{E_a}{RT_1} = -\log \beta_2 - 0,4567 \frac{E_a}{RT_2} = \dots \quad (3)$$

Plotando  $\log \beta$  versus  $1/T$  para um dado valor de  $w$ , tem-se uma reta com coeficiente angular igual a  $E_a$ .<sup>32,33</sup> Onde,  $\beta$  representa a taxa de aquecimento,  $T$  a temperatura absoluta e  $w$  a massa do material.

***CAPÍTULO 3***  
***PARTE EXPERIMENTAL***

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram: óleo da semente de maracujá amarelo, adquirido da empresa Naturais da Amazônia, com 99% de pureza; ácido fórmico a 85% da Isofar; solução de peróxido de hidrogênio 30% em massa da Dinâmica; éter dietílico, carbonato de sódio, sulfato de sódio anidro, bisulfito de sódio, óleo de silicone, adquiridos da Vetec e diisocianato de 4,4'-difetilmetano (MDI) da marca Dow Chemical.

### 3.2. METODOLOGIA

#### 3.2.1. Síntese do Polioli-Formiato via Reação de Hidroxilação *in situ*

A metodologia utilizada para hidroxilação do óleo de maracujá é uma adaptação da técnica descrita por Monteavaro *et al.*<sup>35</sup> Esta estratégia consiste na hidroxilação do óleo em uma única etapa, utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio 30%, com formação do ácido perfórmico *in situ*. As proporções dos reagentes foram as seguintes: para cada mol de ligações duplas foram utilizados 3 mol de ácido fórmico e 1,5 mol de peróxido de hidrogênio.

Em um balão de três bocas, contendo 20g do óleo de maracujá (111,04 mmol), sob agitação mecânica vigorosa, foram adicionados 13,6 g (272,4 mmol) ácido fórmico e, usando funil de adição gota a gota 15,8 g (139 mmol) de solução de águas oxigenada 30% foi adicionada por um período de 30 minutos, processo realizado sob temperatura ambiente. Em seguida, o meio reacional foi aquecido em banho de água à temperatura de 65 °C, sendo mantida por volta desse valor por um período de 5 horas (Figura 15). Passado esse tempo, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, para a adição de 150 mL de solução 10% (m/v) de bissulfito de sódio, com o objetivo de eliminar o excesso de água oxigenada do meio, caso existisse. Este sistema ficou sob agitação por 30 minutos. Em seguida, foi feita a extração do polioli em várias etapas, com um volume total de 250 mL de éter etílico, sendo a fase orgânica lavada com solução saturada de NaCl, para separar melhor as fases e, posteriormente, neutralizada com solução 10% (m/v) de carbonato de sódio. Após este processo, a fase

orgânica foi secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente retirado no rotoevaporador, com posterior submissão ao vácuo por 30 minutos.

Os índices de hidroxilação foram medidos em uma larga faixa de tempo (10 a 30 minutos) para encontrar o melhor tempo da reação.



Figura 15. Ilustração da montagem do sistema para a reação de hiroxilação do óleo de maracujá.

O produto obtido (poliol) apresentou-se como um óleo levemente amarelado.

### 3.2.2. Produção das Poliuretanas (PUs)

As PUs foram sintetizadas nas razões molares isocianato/poliol ( $[NCO]/[OH]$ ) 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2, para se avaliar mais claramente a influência da quantidade de isocianato nas propriedades dos materiais obtidos.

Na produção das PUs foram utilizados 4 g do poliol em um béquer pequeno e em seguida adicionada a massa correspondente do isocianato, no caso o MDI (Figura 16), de maneira a se obter a razão molar desejada. Em seguida, a mistura foi agitada mecanicamente por 2,5 minutos e transferida para uma placa de teflon, previamente untada com graxa de silicone, que ficou por 24 horas na estufa a 100 °C para cura.



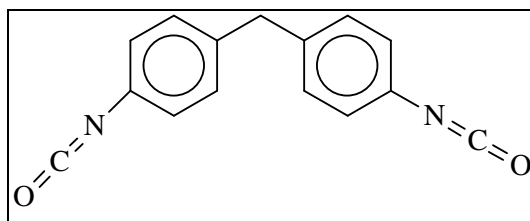


Figura 16: Representação da estrutura da molécula de MDI

### 3.2.3. Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , FTIR, TG/DTG, pelo estudo da cinética de decomposição térmica, utilizando o método não-isotérmico de Ozawa; e a morfologia das PUs foi avaliada por DRX e MEV.

#### 3.2.3.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ )

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz) e  $^{13}\text{C}$  (76,46 MHz) foram realizados na Central analítica do IQ-UnB, usando um espectrômetro Varian 300MHz, modelo Mercury Plus 7,05 a 76,46 MHz de frequência observada e externamente referenciado ao TMS e ao clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta = 77,0$  ppm), respectivamente, e hexametilbenzeno (HMB) ( $\delta = 17,3$  ppm), respectivamente. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em ppm e as multiplicidades definidas de modo usual, s (simpleto), d (duplete), dd (duploduplete), t (triplete), q (quadruplete), m (multiplete). O espectrômetro foi equipado com uma sonda ATB de 5 mm de diâmetro. Os espectros de  $^1\text{H}$  do OL, OM e seus respectivos polióis foram obtidos com intervalo de pulsos de 1,0 s e com 16 transientes. O espectro de carbono quantitativo foi obtido com o pulso de  $90^\circ$  com intervalo de pulsos de 10,0 s e com 6000 transientes. Os FIDs de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  foram processados no programa Mestre C.

#### 3.2.3.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho ( $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Michelson Bomem Hartmann &

Braun, Série B, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na Central Analítica do IQ-UnB. As análises do OM e de seus respectivos polióis foram preparadas na forma de filmes, em pastilhas de NaCl e os das PUs em pastilhas feitas de KBr.

### 3.2.3.3. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG)

A estabilidade térmica de todos os materiais foi avaliada por curvas termogravimétricas obtidas em uma termobalança TGA-50/Shimadzu (Figura 17), no Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol) do IQ-UnB, utilizando célula de platina como porta-amostra. Para esta análise, foram utilizados de 6 a 10mg de amostra, com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $650\text{ °C}$ , em atmosfera inerte de He ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) As temperaturas de decomposição máxima ( $T_d$ ) foram obtidas por meio das curvas DTG.



Figura 17. Analisador termogravimétrico TGA-50/Shimadzu.

### 3.2.3.4. Estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não isotérmico de Ozawa

Para o estudo da cinética de decomposição térmica dos materiais, foram obtidas curvas TG com taxas de aquecimento ( $\beta$ ) de 5, 10, 20 e  $30\text{ °C min}^{-1}$ . As curvas foram realizadas da temperatura ambiente até  $600\text{ °C}$ . A caracterização

cinética foi feita utilizando dados obtidos pelo método não isotérmico de Ozawa. Os parâmetros cinéticos obtidos foram: energia de ativação ( $E_a$ ), ordem de reação ( $n$ ) e fator de frequência ( $A$ ).

#### **3.2.3.5. Difração de raios X (DRX)**

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Bruker modelo D8 Focus com radiação Cu-K $\alpha$  de 1,5418 Å (40 kV e 30 mA). A faixa de varredura do ângulo de Bragg variou de 5 a 40° com taxa de 1° min<sup>-1</sup> e incremento de 0,05°.

***CAPÍTULO 4***  
***RESULTADOS E DISCUSSÕES***

## 4. RESULTDOS E DISCUSSÕES

Os estudos das propriedades de óleos, gorduras e materiais poliméricos são de alta importância para visualizar suas possíveis aplicações, tanto no campo industrial quanto no científico. Determinando propriedades físicas, estruturais, morfológicas e térmicas das matérias primas, assim como dos diversos produtos obtidos, aplicações tecnológicas podem ser sugeridas.

Neste capítulo, serão apresentadas as caracterizações do óleo de maracujá, do seu respectivo polioliol e das PUs obtidas.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MARACUJÁ (OM), DO POLIOL (POM) E DAS POLIURETANAS (PUs)

#### 4.1.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ )

A RMN é uma forma de espectroscopia de absorção que, em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência (rf), uma frequência regida pelas características estruturais da amostra. Dessa maneira, a absorção é uma função de determinados grupos da molécula. Ao se aplicar uma frequência constante, nem todos os grupos do mesmo tipo apresentam ressonância no mesmo campo magnético. Por isso, as variações de campo magnético ressoam a 300 MHz  $^1\text{H}$  e, no caso do carbono 13, a 75,5 MHz.<sup>32,36</sup>

A Figura 18 apresenta um espectro de RMN  $^1\text{H}$  típico de óleos vegetais, que contém sinais identificados, principalmente, pelo deslocamento químico e área dos sinais.<sup>37</sup> O espectro indica a presença de cadeia saturada de ésteres, além de sinais de ésteres com segmentos olefínicos.

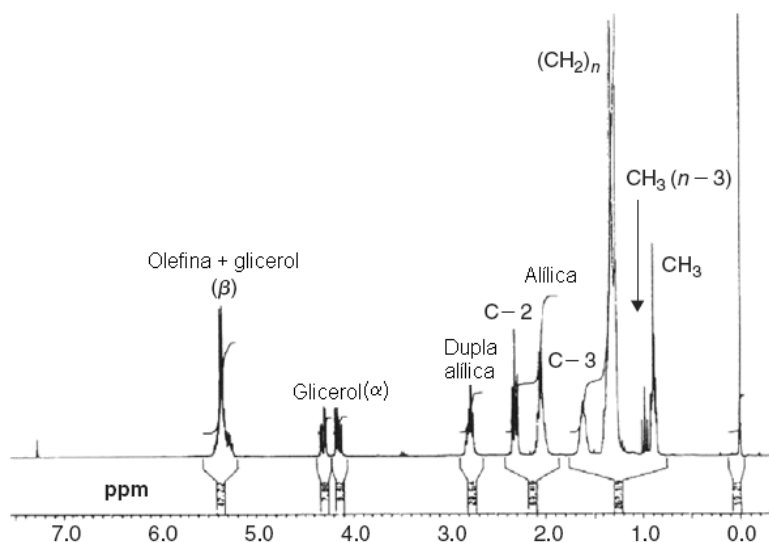


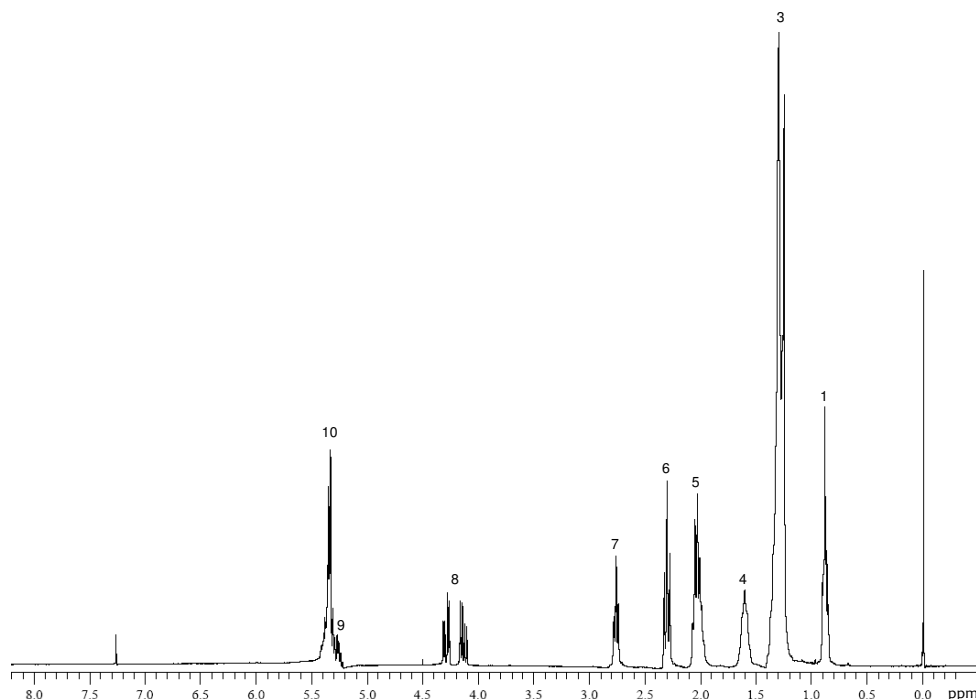
Figura 18. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  típico de óleos vegetais.<sup>37</sup>

A Tabela 5 apresenta os sinais correspondentes ao espectro apresentado na Figura 18.

Tabela 1. Deslocamentos químicos do espectro de RMN  $^1\text{H}$  típico de um óleo vegetal.<sup>37</sup>

Cadeias de ésteres	Deslocamento químico (ppm)	Tipo de hidrogênio
$-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_3$	0,83 – 0,93	metilas terminais de cadeias saturadas e insaturadas dos ácidos
$-(\text{CH}_2)_n-$	1,20 – 1,40	metilênicos das cadeias alifáticas
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2-$	1,60	Acila
$-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$	2,00 – 2,10	Alílico
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3-$	2,30	$\alpha$ -metilênicos aos grupos acila
$-\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$	2,70 – 2,80	bisalílico
$\text{CH}_2\text{OCOR}$	4,12 – 4,30	metilênicos do glicerol
$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}=\text{CH}-$	5,25 – 5,40	metínico do esqueleto do glicerol e olefínicos ou vinílicos

A Figura 19 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do OM.



**Figura 192.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do OM.<sup>38</sup>

O espectro mostra deslocamentos químicos relacionados aos deslocamentos apresentados na Figura 18 e identificados por Guillén *et al.* (2003),<sup>39</sup> Miyake *et al.* (1998),<sup>40</sup> Sharmin *et al.* (2007)<sup>41</sup> e Guillén e Ruiz (2003)<sup>42</sup> em óleos vegetais.

O sinal 1 refere-se aos prótons metílicos terminais de cadeias saturadas e insaturadas [ácidos oléico (n-9) e linoléico (n-6)], que resultam na sobreposição de tripletos, situados entre os deslocamentos químicos 0,83 e 0,93 ppm.<sup>38</sup>

A ampliação dos sinais 1 e 2 feita por Guillén *et al.* (2003)<sup>49</sup> para o OM mostra a distinção de seis sinais correspondentes a dois tripletos para o sinal 1. O primeiro tripleto refere-se aos prótons metilas (-CH<sub>3</sub>) do ácido oléico, e o segundo tripleto caracteriza os grupos metilas terminais do ácido linoléico.

O sinal 3, presente em todos os óleos vegetais, é atribuído à sobreposição dos prótons metilênicos  $-(\text{CH}_2)_n$ , que estão na posição  $\beta$  em relação às ligações duplas. Os deslocamentos químicos desses prótons metilênicos estão localizados entre 1,22 e 1,42 ppm, e mostram diferentes formas, dependendo do óleo estudado.<sup>39-42</sup>

Os sinais 4 e 6 estão relacionados aos prótons metilênicos nas posições  $\alpha$  e  $\beta$ , em relação ao grupo carbonila ( $-\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) e aparecem entre 1,52 e 1,70 ppm, além de ( $-\text{OCO}-\text{CH}_2-$ ), em 2,23 e 2,38 ppm.<sup>39-42</sup>

No sinal 5, entre 1,94 e 2,14 ppm, estão situados os prótons  $\alpha$  metilênicos, em relação à ligação dupla, e são também conhecidos como prótons alílicos ( $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ). Embora, cada ácido graxo insaturado (oléico, linoléico e linolênico) contenha no mínimo, quatro prótons desse tipo, esses sinais têm diferentes formas.<sup>38</sup>

Os sinais típicos do ácido linolênico, por exemplo, são um multipletto com sinais em 2,037; 2,048; 2,072; 2,097; e 2,122 ppm. O ácido linoléico apresenta quatro sinais em 2,016; 2,038; 2,061; 2,081 ppm e o ácido oléico apresenta-se como um dubleto em 2,001 e 2,020 ppm.<sup>39-42</sup>

O sinal 7 é caracterizado pela presença de prótons metilênicos, nas posições  $\alpha$  em relação às duas ligações duplas ( $=\text{HC}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), conhecidos como prótons bisalílicos que aparecem entre 2,70 e 2,84 ppm. Esse sinal se deve a sobreposições de sinais do ácido linoléico (tripletto em 2,749; 2,769 e 2,789 ppm) e linolênico (trimpletto em 2,781; 2,799 e 2,819 ppm).<sup>39-42</sup> Percebe-se que no espectro do OM essa sobreposição é pouco expressiva. Isso se deve ao pequeno percentual de ácido linolênico em sua composição.<sup>38</sup>

O sinal 8 situado entre 4,10 - 4,32 ppm é atribuído aos prótons do átomo de carbono 1 e 3 do grupo glicerol ( $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ ), enquanto que o sinal 9 (5,20 – 5,26 ppm) é atribuído ao próton do carbono 2 do mesmo grupo ( $-\text{CHOCOR}$ ). Esse último sinal sobrepõe-se ligeiramente ao sinal 10 (5,26 - 5,40 ppm), que é atribuído aos prótons olefínicos ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) dos diferentes grupos acila.<sup>39-42</sup>

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do polioli, originado do OM, está apresentado na Figura 20, onde foi observada a diminuição da intensidade do sinal referente à insaturação, na região entre 5,26 e 5,40 ppm, correspondente aos hidrogênios oleofínicos do espectro do material de partida. Entretanto, o sinal correspondente ao hidrogênio metínico, entre 5,20 e 5,26 ppm, da unidade de glicerol ( $(\text{ROOCH}_2)_2\text{CH}(\text{OOR})$ ) permaneceu.<sup>38</sup> Foi observado ainda o aparecimento dos sinais de hidrogênio dos grupos formiato ( $\text{HCOO}-$ ), em 8,15 ppm, e a ausência do sinal atribuído aos hidrogênios bisalílicos, pelo surgimento dos hidrogênios relacionados aos grupos epóxido ( $-\text{CH}(\text{O})\text{CH}-$ ), entre 2,8 e 3,2 ppm, e hidrogênios



metílicos ligados a hidroxila dos grupos formiato (-CH(OH)), entre 3,8 e 4,2 ppm, confirmando a ocorrência da reação de obtenção do oligômero.<sup>38</sup>

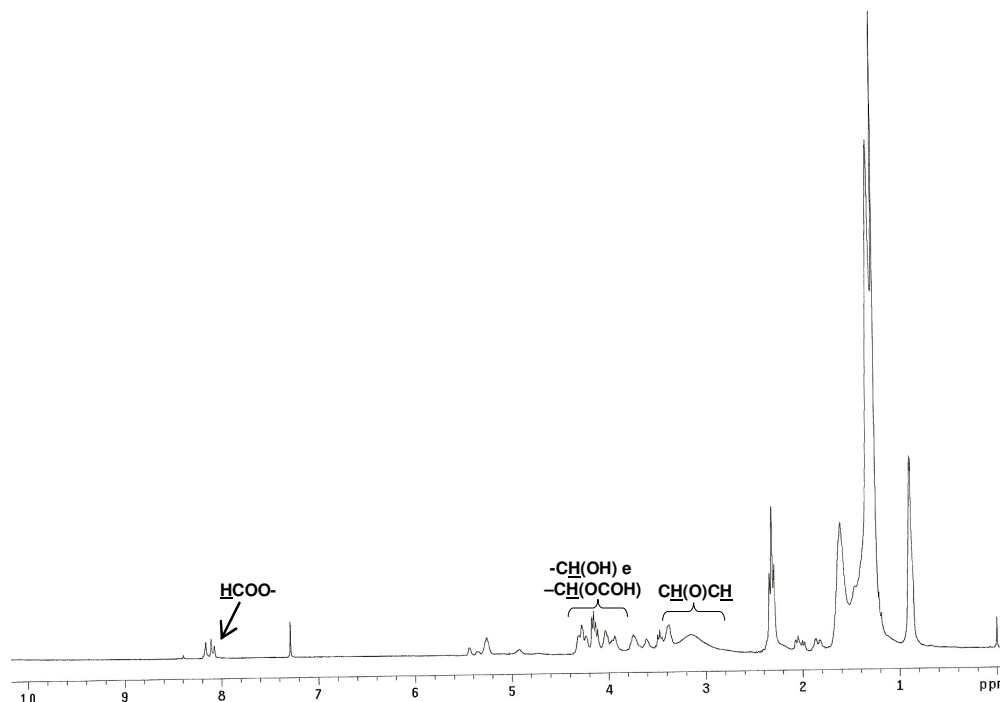


Figura 20. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do polioli originado do OM.<sup>38</sup>

O espectro de RMN <sup>1</sup>H do polioli do OM mostra ainda modificações significativas, após reação de hidroxilação, principalmente, em relação à diminuição na região de olefinas (sinal 10) e aumento na região alifática (sinal 3). A região dos sinais de 4 a 7 foi modificada, após hidroxilação pela incorporação de grupos epóxido e hidroxila.

Os espectros de RMN <sup>13</sup>C das PUs nas razões molares produzidas estão apresentados nas Figuras 21 a 26.

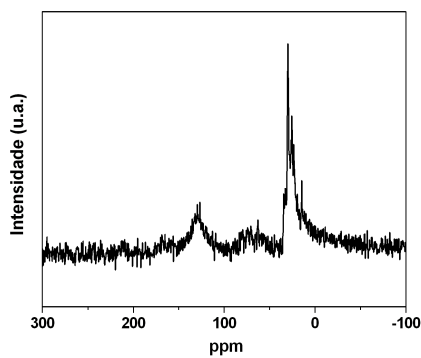


Figura 21. Espectro de RMN <sup>13</sup>C da PU 0,2.

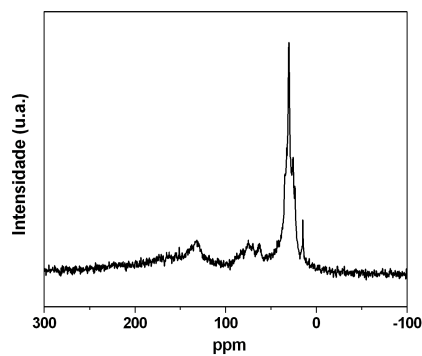


Figura 22. Espectro de RMN <sup>13</sup>C da PU 0,4.

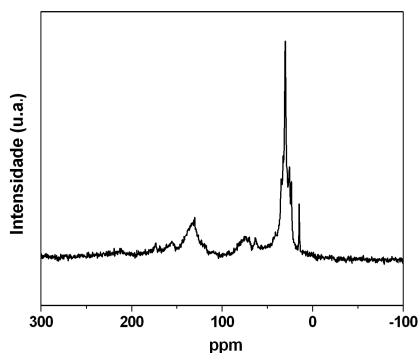


Figura 23. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da PU 0,6.

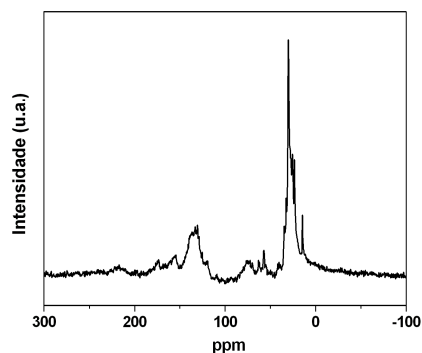


Figura 24. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da PU 0,8.

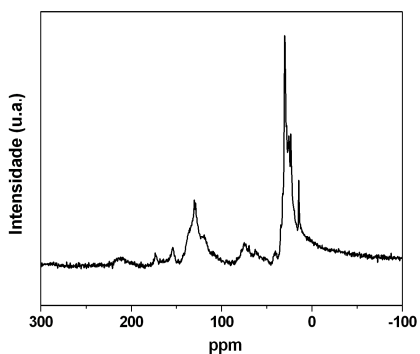


Figura 25. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da PU 1,0.

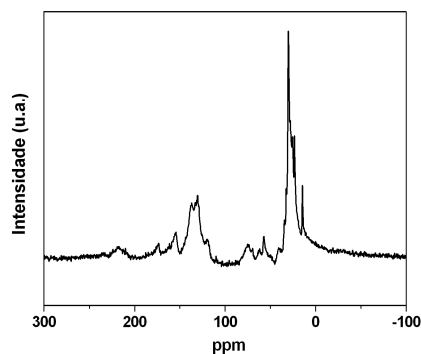


Figura 26. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da PU 1,2.

Uma análise geral dos espectros apresentados permite dizer que, com o aumento da razão molar, houve uma intensificação do sinal do carbono do grupo carbamato, região em torno de 155 ppm, confirmando uma maior formação de grupos uretana.

#### 4.1.2. Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

O número de vibrações, a descrição dos modos vibracionais e a atividade em cada tipo de espectroscopia vibracional podem ser previstas em uma molécula a partir da sua simetria e da aplicação da teoria de grupo. Embora, essas espectroscopias estejam relacionadas às vibrações moleculares, os mecanismos básicos são distintos. Na espectroscopia FTIR, a intensidade da absorção depende de mudanças no momento dipolo, enquanto que, na espectroscopia Raman, a intensidade de absorção depende da polarizabilidade

das ligações. Em muitos casos, há ocorrência de um mesmo sinal nesses dois tipos de espectroscopia. Porém, o tamanho relativo desse sinal é diferente. Por outro lado, pode haver ocorrência de um sinal em um espectro e ausência em outro. Devido a essas diferenças, a espectroscopia FTIR é superior em alguns casos à espectroscopia de Raman. Mas, de um modo geral, as duas técnicas são complementares e não destrutivas.<sup>36</sup>

A espectroscopia FTIR é uma técnica muito utilizada para caracterização de materiais e no estudo de óleos vegetais evidencia a sua análise estrutural.

A Figura 27 apresenta o espectro vibracional na região do IV para o OM.

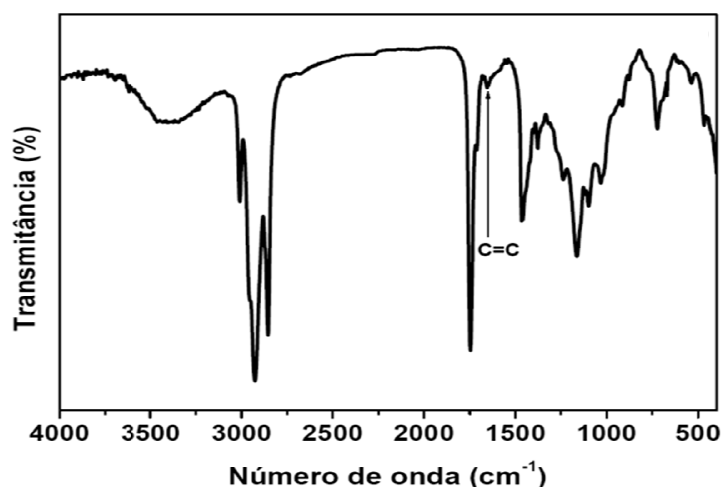


Figura 27. Espectro vibracional FTIR do OM.<sup>43</sup>

No espectro, foram observadas bandas de absorção semelhantes às bandas encontradas em óleos vegetais e de acordo com o apresentado por Lazzari e Chiantore (1999),<sup>44</sup> Gunner *et al.* (2006),<sup>45</sup> Vlachos *et al.* (2006),<sup>46</sup> Guillén *et al.* (2003)<sup>39</sup> e Van den Berg *et al.* (2004).<sup>47</sup>

De maneira geral, os óleos vegetais que contêm alto índice de insaturação apresentam características semelhantes, quando caracterizados e comparados, pelo menos no que diz respeito à espectroscopia FTIR.

No espectro apresentado, destaca-se a banda em  $3009\text{ cm}^{-1}$ , indicativa de óleo rico em ácido polinsaturado. De acordo com a literatura, o estriamento simétrico e assimétrico das bandas em  $2924$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  são devido à grande proporção de ácidos graxos insaturados presente nos dois óleos. Baseado nisso,

Guillén *et al.* (2003)<sup>39</sup> realizaram um estudo comparativo. Eles constataram que o grau de insaturação de óleos vegetais, pode ser medido pela razão entre os valores de absorbâncias das bandas em 3009 e 2854  $\text{cm}^{-1}$ . Com base nesse estudo, foi feito o cálculo da razão entre as absorções dessas bandas para o OM (0,38 e 0,83 %). O valor encontrado para o OM foi 0,46, aproximadamente. Comparados aos óleos de *sancha inchi* (0,5), oliva (0,17), canola (0,23) e milho (0,27) indicam o elevado grau de insaturação.<sup>43</sup>

A absorção em 1651  $\text{cm}^{-1}$ , com maior intensidade nos espectros de óleos poliinsaturados, é atribuída à deformação axial dos grupos C=C e, no espectro FTIR do OM, tem pequena intensidade. A banda em 1100  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de grupos C-O em ésteres.

O espectro de absorção na região do IV para o póliol, comparado ao do seu óleo de origem, o OM, está mostrado na Figura 28.

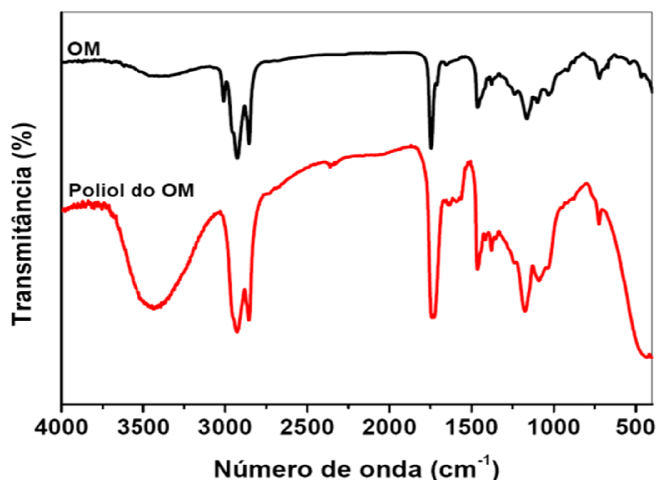


Figura 28. Comparação entre os espectros FTIR do OM e POM.<sup>43</sup>

Ao comparar os espectros FTIR do OM e do POM, pode-se confirmar a ocorrência da reação de hidroxilação pelas principais diferenças entre as absorções do OM com as do seu respectivo póliol, quais sejam: presença da banda larga e intensa em 3380  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada à vibração e estiramento dos grupos OH, indicando abertura de grupos epóxido a hidroxilas; ausência da banda em 3009  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento do grupo =CH,<sup>39,48,49</sup> presença da banda em 1250  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento simétrico do C-O; presença da

banda em  $950$  e  $810\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento assimétrico C-C e presença também da banda em  $840$  e  $750\text{ cm}^{-1}$ , características de vibração C-O. As três últimas absorções descritas são atribuídas aos anéis epóxidos, indicando que alguns desses grupos não foram convertidos a hidroxilas. As absorções dos grupos O-H ( $3380\text{ cm}^{-1}$ ) e C=O ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) confirmam que os polióis hidroxilados são do tipo poliéster.<sup>43</sup>

Os espectros FTIR das PUs, nas razões molares preparadas, estão apresentados na Figura 29.

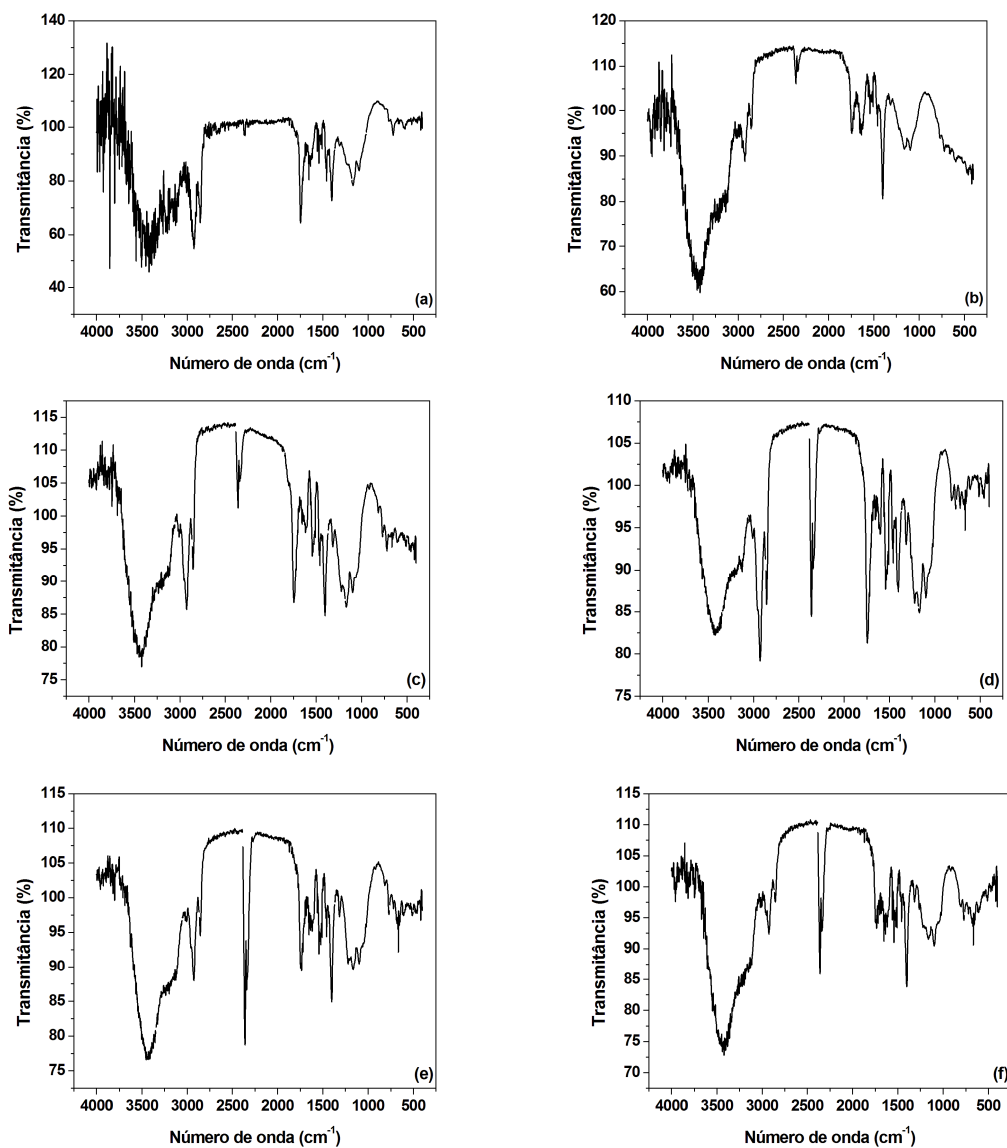


Figura 29. Espectros FTIR das PUs nas razões molares: (a) 0,2; (b) 0,4; (c) 0,6; (d) 0,8; (e) 1,0 e (f) 1,2.

As atribuições das principais bandas de absorção no FTIR das PUs estão listadas na Tabela 6.<sup>36,43,50,51</sup>

Tabela 6. Atribuições das principais absorções no FTIR das PUs.<sup>43</sup>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3300	N-H
3000-2950	C-H e CH <sub>2</sub>
2270	N=C=O (isocianato)
1745	C=O (arila)
1530	N-H (uretana)

A reação de cura das PUs pode ser confirmada por FTIR, observando-se, principalmente, o desaparecimento da banda referente ao estiramento do grupo OH, em torno de 3380 cm<sup>-1</sup>, e o aparecimento das bandas em, aproximadamente, 3300 e 1530 cm<sup>-1</sup>, relacionadas, respectivamente, ao estiramento e à deformação das ligações NH, resultantes da reação entre os grupos OH dos polioliol com o NCO do MDI.<sup>36,43,50,51</sup>

Nos espectros, pode-se observar a permanência da banda alargada e intensa em 3380 cm<sup>-1</sup>, relacionada ao estiramento dos grupos OH, e a banda característica de NCO, em 2270 cm<sup>-1</sup>. A presença dessas bandas pode indicar que a reação de cura nas PUs não ocorreu completamente. Inclusive, a banda referente ao grupo NCO aumenta a intensidade com o incremento da razão molar.

A banda de estiramento próxima a 3340 cm<sup>-1</sup>, característica de N-H, foi identificada em todos os espectros, indicando a presença das ligações hidrogênio nas cadeias das PUs.<sup>43,50</sup>

Em todos os espectros, percebe-se ainda que a banda na região de absorção de OH persiste. A explicação para este fato pode ser por duas razões: a proximidade dessa banda com a banda de absorção característica de N-H e em função da preparação da amostra, pois ela foi pulverizada com nitrogênio líquido. Pode ser que, após a evaporação do nitrogênio, houve incorporação de água nas amostras.

A sobreposição das bandas referentes ao estiramento C=O do MDI e do polioliol, em 1745 cm<sup>-1</sup>, foi observada em todos os espectros.

Todos os espectros FTIR das PUs estão reunidos na Figura 30 para uma melhor comparação dos dados mencionados.

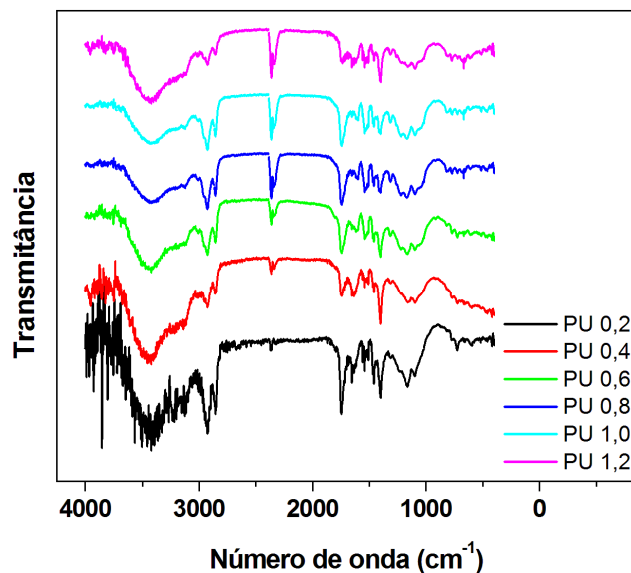


Figura 30. Espectros FTIR das PUs nas razões molares estudadas.

Na Figura 30, observa-se com mais evidência o aumento do pico na região próxima a  $2300\text{ cm}^{-1}$ , com o incremento da razão molar. Além do que já foi descrito, esta região do espectro refere-se ao estiramento das ligações  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$  e  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Portanto, os dados corroboram com a presença de isocianato residual nas PUs obtidas, uma vez que à medida que a razão molar aumenta, maior é a quantidade de MDI adicionado ao meio reacional.

#### 4.1.3. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria derivada (DTG) do OM, POM e PUs.

Análises térmicas possuem uma vasta aplicação em diversos ramos da ciência. Por essa razão é amplamente utilizada para caracterizar óleos e gorduras, dando informações sobre suas propriedades, como estabilidade termo-oxidativa, calor específico, decomposição térmica, etapas no processo de decomposição, etc.<sup>52</sup>

Todas as técnicas que medem uma mudança nas propriedades físicas em função da temperatura ou tempo, enquanto uma amostra é submetida a um programa controlado de temperatura, são denominadas análises térmicas. Tal

definição é fornecida pela *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)*.<sup>31</sup>

Durante a análise de TG, a variação da massa da amostra analisada ocorre em função do tempo e/ou da temperatura, durante o seu aquecimento. Esta variação de massa é medida e colocada em um gráfico em função do tempo e/ou temperatura. É possível aplicar a primeira derivada da curva TG, obtendo-se assim a sua DTG, sendo esta curva a representação da derivada da perda de massa em função do tempo ou temperatura ( $dm/dt$  ou  $dm/dT$ ).<sup>31,34</sup>

O aquecimento do material incrementa uma energia térmica ao sistema, de maneira que, caso essa energia seja superior a energia das ligações inter ou intramoleculares ocorrerá sua ruptura, decompondo assim o material em análise. Como a natureza dos grupos químicos, assim como os tipos de ligações e interações presentes definem as energias das ligações e interações nas estruturas, pode-se dizer que a estabilidade térmica é uma característica de cada material.<sup>34</sup>

A estabilidade térmica dos óleos vegetais depende da resistência de seus ácidos graxos à oxidação, podendo ser alterada devido à presença de antioxidantes, reações de hidrogenação, substituição de grupos funcionais e até mesmo mudança genética das plantas que modifiquem a composição dos ácidos graxos produzidos.<sup>53</sup>

Existem outros fatores capazes de alterar os indicativos de estabilidade térmica, tais como taxa de aquecimento, formato e material do cadinho, atmosfera do forno, superfície de contato da amostra, dentre outros.<sup>31</sup>

Em estudos de degradação térmica do OM, em atmosfera ambiente, realizados por Lopes *et al.*,<sup>54</sup> o óleo apresenta duas regiões de decomposição, indicando um processo em duas etapas. A primeira ocorreu na faixa de 300 a 376 °C, provavelmente, relacionada à oxidação dos ácidos graxos insaturados que compõem esse óleo, e a segunda região de decomposição entre 400 e 450 °C, associada à quebra de ligações das cadeias carbônicas dos ácidos graxos. No referido estudo, há uma comparação do OM com o óleo de linhaça, mostrando que o primeiro apresenta uma maior estabilidade térmica que o segundo, fato coerente, pois o óleo de linhaça possui mais insaturações, tornando-se termicamente menos estável que o OM.



No início do processo oxidativo, as ligações duplas das cadeias dos ácidos graxos reagem com o oxigênio, presente no ar, formando peróxidos e hidroperóxidos, gerando alterações nas características dos óleos, tais como, mudança na coloração, odor, gostos, flavor, entre outras.<sup>55,56</sup>

Existem alguns casos que os óleos vegetais compostos por ácidos graxos com teor de insaturação mediano apresentam boa estabilidade térmica. Isto ocorre devido à presença de alguns antioxidantes naturais presentes em sua composição, tais como tocoferóis e ácido ferúlico.<sup>53</sup>

A estabilidade térmica do OM, utilizado neste trabalho, e do polioli sintetizado a partir desse OM (POM) foi investigada em atmosfera inerte (He), a uma razão de aquecimento de  $10\text{ °C min}^{-1}$ , resultando na Figura 31.

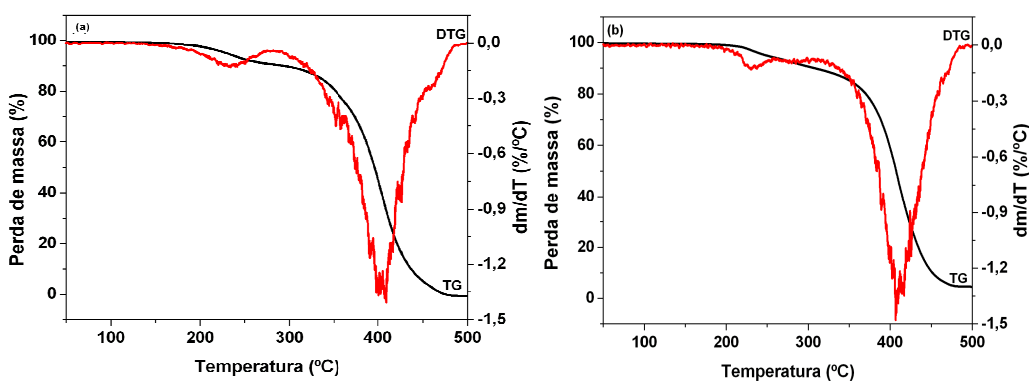


Figura 31. Curvas TG/DTG do (a) OM e (b) POM. Razão de aquecimento:  $10\text{ °C min}^{-1}$ .

Pode-se perceber pelas curvas TG/DTG que a decomposição térmica do OM ocorre em duas etapas. A primeira, com  $T_d$  próxima a  $230\text{ °C}$  e perda de massa de 10%, aproximadamente. Esta primeira etapa pode ser associada à decomposição térmica de alguns componentes do OM, como flavonóides e  $\beta$ -carotenos, que fazem parte de sua composição, como indicado pela literatura.<sup>24</sup> Este processo não é evidente na TG realizada em atmosfera ambiente, possivelmente, devido à inclusão dessa etapa na oxidação dos ácidos graxos. A segunda etapa do processo é a mais expressiva, ocorrendo com  $T_d = 410\text{ °C}$  e perda de massa de 90%, aproximadamente. Por se apresentar como o principal passo da decomposição, essa etapa se revela a determinante, uma vez que é referente à decomposição dos ácidos graxos presentes no OM.

Nas curvas TG/DTG do POM, percebe-se que o processo se mantém em duas etapas, sendo a primeira menos expressiva e dividida em duas etapas menores, com  $T_d = 250\text{ }^\circ\text{C}$  e perda de massa próxima a 5%. A segunda etapa, mais significativa, ocorre em  $405\text{ }^\circ\text{C}$  e 90% de perda de massa, aproximadamente. Este estágio é referente à degradação de grupos hidroxilas, epóxidos e formiatos. É notável o fato das faixas de temperatura da segunda etapa de decomposição do OM e POM serem semelhantes. Isso indica que, tanto as cadeias insaturadas do OM quanto as cadeias funcionalizadas do POM se decompõem em temperaturas próximas.<sup>54</sup>

A evidência de duas etapas no processo de decomposição térmica do OM e POM sugere a necessidade de uma abordagem de cada uma das etapas, uma vez que se percebe a repetição deste fato em alguns derivados do POM, que será posteriormente apresentado.

As imagens digitais das PUs sintetizadas nas razões molares  $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$  0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 estão mostradas na Figura 32.

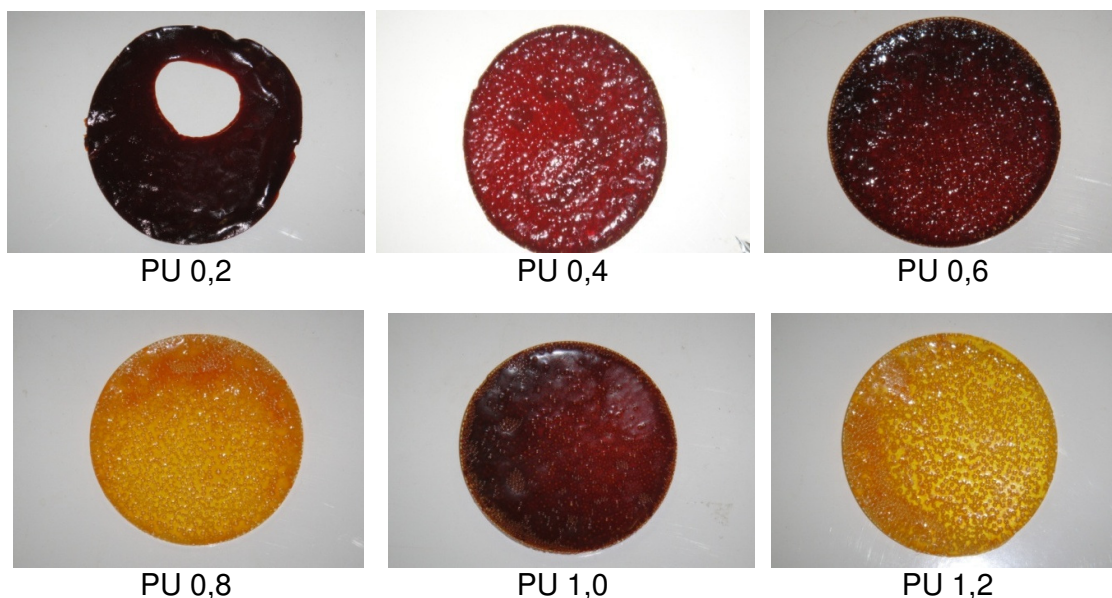


Figura 32. Imagens digitais das PUs em suas diferentes razões molares.

É importante destacar que a cor apresentada por cada PU não é determinante em suas características físico-químicas e, possivelmente, seja resultado da decomposição de algum contaminante em quantidade irrelevante,

uma vez que as análises feitas foram reprodutíveis, independentemente da cor da PU em questão.

Ao serem aquecidas no momento da cura, pode ocorrer decomposição das PUs, iniciando o rompimento de ligações uretanas, sendo esse processo geralmente descrito como um processo de primeira ordem, caso os produtos dessa decomposição sejam voláteis.<sup>57,58</sup>

Oligopolióis que apresentam em sua cadeia principal ligações covalentes com alta energia de dissociação (C=O, C=C) formam PU's muito menos estáveis que os oligopolióis que têm ligações covalentes com menor energia de dissociação (C-O, C-N).<sup>57</sup>

Muitos estudos feitos com PUs indicam que esses produtos iniciam sua decomposição térmica próxima a 150 °C, devido à baixa estabilidade térmica dos grupos uretana, apresentando essencialmente uma decomposição em dois ou três estágios.<sup>35,57-60</sup>

As curvas TG/DTG das PUs do OM, nas diferentes razões molares estudadas, em uma razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte, em uma varredura da temperatura ambiente até 650°C, serão discutidas separadamente.

A Figura 33 apresenta as curvas TG/DTG da PU com razão molar 0,2 e os dados obtidos a partir destas curvas estão listados na Tabela 7.

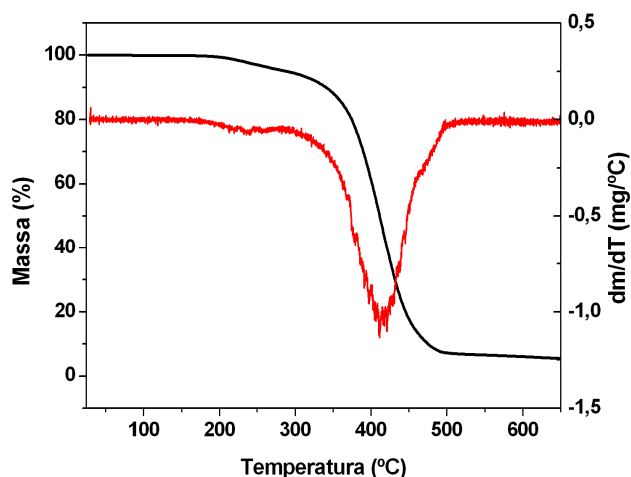


Figura 33. Curvas TG/DTG da PU 0,2. Razão de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 7. Dados obtidos das curvas TG e DTG para a PU 0,2.

	Etapa 1	Etapa 2
$T_{onset}$ (°C)	204	370
$T_d$ (°C)	241	417
$T_{endset}$ (°C)	266	458
Perda de massa (%)	4,5	92,2

As curvas TG/DTG e os dados da Tabela 7 indicam que a PU com razão molar 0,2 se decompõe em duas etapas. A primeira tem início em, aproximadamente, 204 °C e finaliza em 266 °C ( $T_d$  de 241 °C e perda de massa em torno de 4,5 %). Neste estágio, ocorre o início da decomposição das ligações uretanicas, visto que elas são termicamente instáveis. A segunda etapa, entre 370 e 458 °C ( $T_d$  417 °C e 87% de perda de massa), está associada à decomposição térmica dos outros segmentos da estrutura principal, seguida da quebra das cadeias residuais.<sup>60</sup>

Para todas as PUs estudadas neste trabalho, os comportamentos considerados foram esses, para cada etapa de decomposição térmica. Ou seja, na primeira, decomposição das ligações uretanicas; na segunda, decomposição térmica associada a outros segmentos da estrutura principal e, na terceira etapa, caso seja evidente, decomposição das cadeias residuais.

Na Figura 34 e Tabela 8 estão expostos os resultados obtidos para a PU com razão molar 0,4.

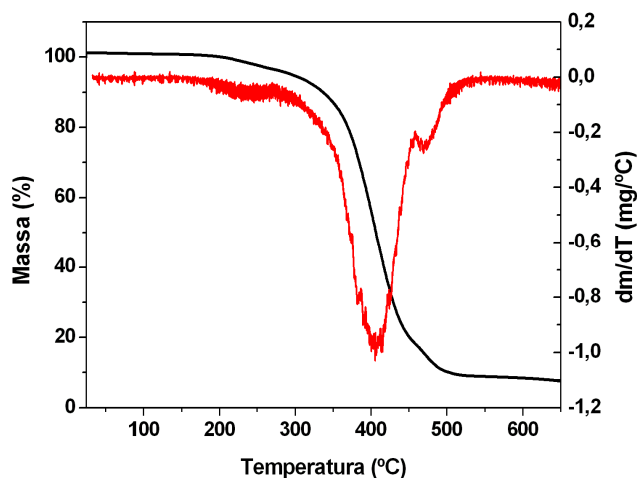


Figura 34. Curvas TG/DTG da PU 0,4. Razão de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 8. Dados obtidos das curvas TG e DTG para a PU 0,4.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
$T_{onset}$ (°C)	204	358	453
$T_d$ (°C)	236	405	467
$T_{endset}$ (°C)	237	439	485
Perda de massa (%)	4,0	76,3	12,9

As curvas TG/DTG da PU 0,4 apresentam uma terceira etapa, mais evidente que a PU 0,2, que pode ser associada a uma decomposição simultânea ao segundo e principal estágio de decomposição térmica. A primeira etapa inicia em 204 °C, aproximadamente, e finaliza em 237 °C ( $T_d = 236$  °C e perda de massa em torno de 4%). A segunda ocorre entre 358 e 439 °C ( $T_d = 405$  °C e 76,3 % de perda de massa). Por fim, a terceira etapa acontece entre 453 e 485 °C ( $T_d = 467$  °C e 12,9 % de perda de massa).

As curvas TG/DTG da PU 0,6 estão apresentadas na Figura 35 e os dados referentes às etapas de decomposição térmica estão listados na Tabela 9.

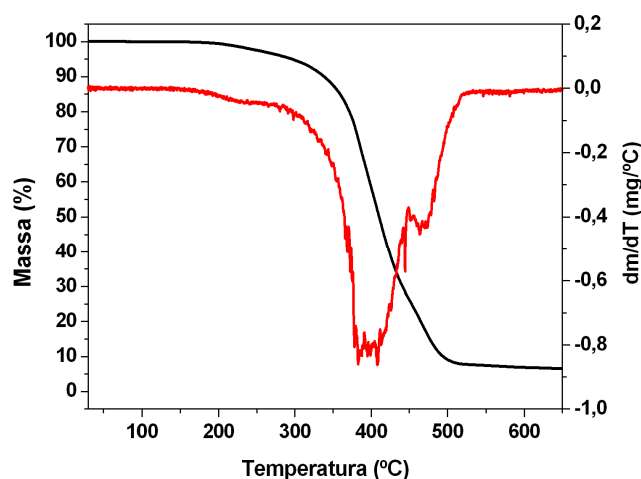


Figura 35. Curvas TG/DTG da PU 0,6. Razão de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 9. Dados obtidos das curvas TG e DTG para a PU 0,6.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
$T_{onset}$ (°C)	200	353	450
$T_d$ (°C)	240	410	468
$T_{endset}$ (°C)	267	430	491
Perda de massa (%)	3,2	71,2	18,5

Para esta PU, observa-se que a primeira etapa de decomposição inicia em 200 °C e finaliza em 267 °C, aproximadamente ( $T_d = 240$  °C e perda de massa 3,2 %). A segunda etapa ocorre entre 353 e 430 °C ( $T_d = 410$  °C e 71,2 % de perda de massa). A terceira etapa acontece entre 450 e 491 °C ( $T_d = 468$  °C e 18,5 % de perda de massa).

Na Figura 36 e Tabela 10 estão expostos os resultados obtidos para a PU com razão molar 0,8.

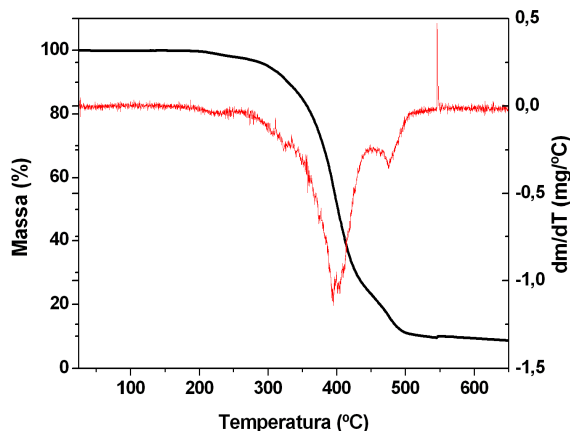


Figura 36. Curvas TG/DTG da PU 0,8. Razão de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 10. Dados obtidos das curvas TG e DTG para a PU 0,8.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
$T_{onset}$ (°C)	178	272	448
$T_d$ (°C)	217	397	475
$T_{endset}$ (°C)	254	448	515
Perda de massa (%)	2,8	68	21

As curvas TG/DTG da PU 1,0 estão apresentadas na Figura 37 e os dados referentes às etapas de decomposição térmica estão listados na Tabela 11.

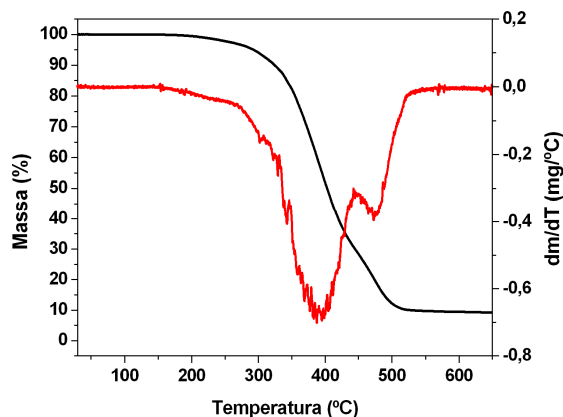


Figura 37. Curvas TG/DTG da PU 1,0. Razão de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 11. Dados obtidos das curvas TG e DTG para a PU 1,0.

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
$T_{onset}$ (°C)	208	330	447
$T_d$ (°C)	257	390	472
$T_{endset}$ (°C)	265	424	499
Perda de massa (%)	2,4	66,6	19,8

A decomposição térmica da PU 1,0 também ocorre em três estágios. O primeiro começa em 208 °C e termina em 265 °C, aproximadamente ( $T_d = 257$  °C e perda de massa igual a 2,4 %). O segundo estágio ocorre entre 330 e 424 °C ( $T_d = 390$  °C e 66,6 % de perda de massa) e o terceiro entre 447 e 499 °C ( $T_d = 472$  °C e 19,8 % de perda de massa).

Na Figura 38 e Tabela 12 estão expostos os resultados obtidos para a PU com razão molar 1,2.

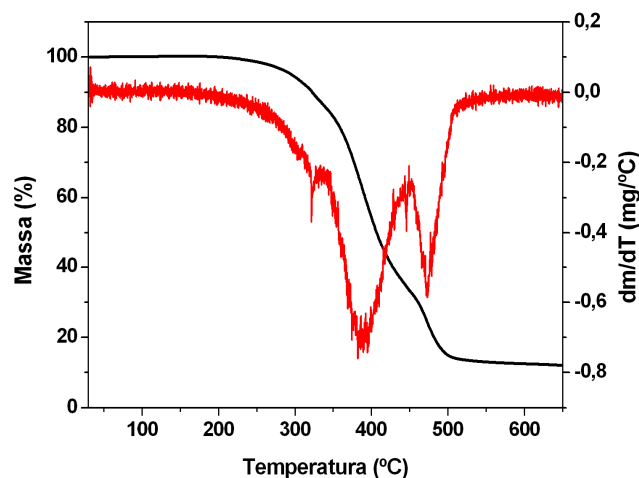


Figura 38. Curvas TG/DTG da PU 1,2. Razão de aquecimento: 10 °C min<sup>-1</sup>.

Tabela 12. Dados obtidos das curvas TG e DTG para a PU 1,2.

	Etapa 1	Etapa 2
$T_{onset}$ (°C)	227	447
$T_d$ (°C)	388	471
$T_{endset}$ (°C)	446	518
Perda de massa (%)	71	25,8

A PU 1,2 apresentou, aparentemente, três etapas de decomposição térmica. Entretanto, a primeira etapa foi considerada uma reação secundária da reação principal que seria a segunda etapa. Então, as duas etapas foram consideradas apenas uma, a Etapa 1, que teve início em 227 °C e final em 446 °C

( $T_d = 388\text{ }^\circ\text{C}$  e 71% de perda de massa) e a outra etapa ocorreu entre 447 e 518  $^\circ\text{C}$  ( $T_d = 471\text{ }^\circ\text{C}$  e 25,8% de perda de massa).

Sobre esse estudo de decomposição térmica das PUs, foi observado que, a primeira etapa fica mais sutil, passando a ser uma reação secundária ocorrendo simultaneamente ou próxima à segunda etapa, que é a mais relevante, à medida que aumenta a razão molar da PU. O terceiro estágio, ao contrário, fica mais evidente com o aumento da razão molar da PU. Além disso, a perda de massa referente à primeira etapa é muito pequena (no máximo 4,5 %) em relação às demais etapas de decomposição térmica.

Portanto, para o estudo cinético da decomposição térmica, esse primeiro estágio será incorporado ao segundo, para todas as PUs, e eles serão feitos considerando apenas duas etapas de decomposição.

Para uma melhor visualização da influência da razão molar sobre o processo de decomposição térmica, as curvas TG das PUs estudadas foram sobrepostas na Figura 39.

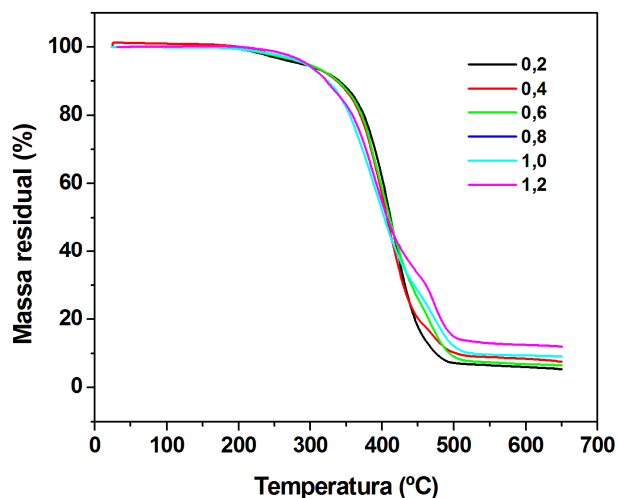


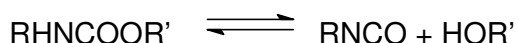
Figura 39. Curvas TG das PUs estudadas. Razão de aquecimento:  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Percebe-se que, inicialmente, as PUs com razões molares menores possuem maior estabilidade térmica. E, a partir de, aproximadamente, 400  $^\circ\text{C}$  há uma inversão deste comportamento. Ou seja, as PUs com razões molares menores, passam a ter menor estabilidade térmica. Este ponto de mudança de comportamento foi chamado de “ponto de inflexão”. Isto sugere que a decomposição térmica das PUs ocorre em dois mecanismos diferentes. Então,



antes do “ponto de inflexão” foi considerado um tipo de mecanismo de decomposição, referente à primeira etapa e, depois do “ponto de inflexão”, segunda etapa, outro tipo de mecanismo para o estudo cinético de cada PU. É suposto que o processo de decomposição térmica das PUs é bastante complexo e depende de vários fatores. No entanto, pela similaridade do comportamento das curvas TG foi adotado este método.

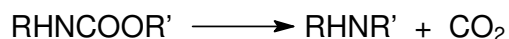
Foi observado, ainda, que a primeira etapa, atribuída à reação de decomposição térmica das ligações uretanas e decomposição das cadeias carbônicas, é mais pronunciada que a segunda etapa, para todas as PUs obtidas. A primeira etapa do processo é também chamado de despolicondensação, que se refere à decomposição das ligações uretanas, formando isocianato e álcool (Esquema 10), processo reversível. Em seguida há formação de amina primária e olefina (Esquema 11) e amina secundária (Esquema 12).<sup>57,58</sup>



Esquema 10. Dissociação das ligações uretanas em isocianato e álcool e reassociação de ligações uretanas.



Esquema 11. Decomposição das ligações uretanas para formar aminas primárias e olefinas.



Esquema 12. Decomposição das ligações uretanas para formar aminas secundárias.

Da Figura 40 à Figura 55 e da Tabela 13 à Tabela 20 serão apresentados, respectivamente, os gráficos e os dados do estudo cinético do OM, POM e das PUs, nas diferentes razões molares estudadas.

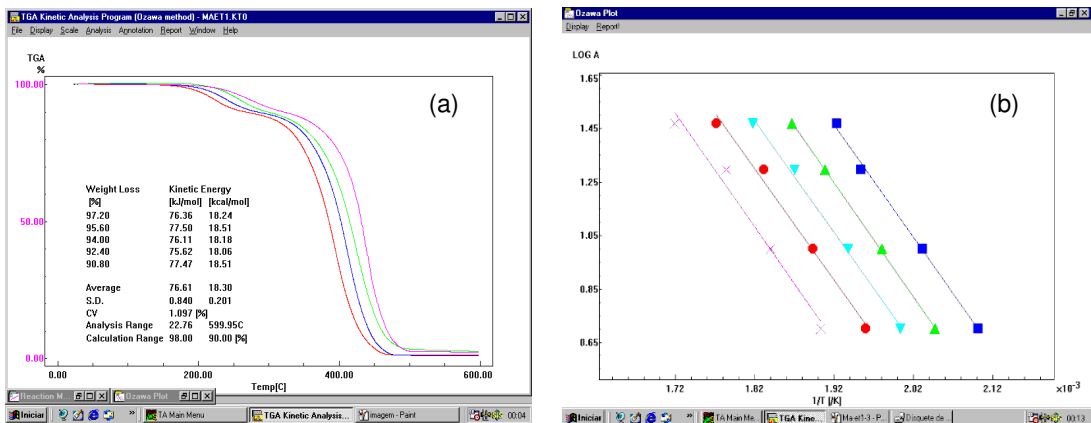


Figura 40. (a) Curvas TG do OM, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o OM (etapa 1).

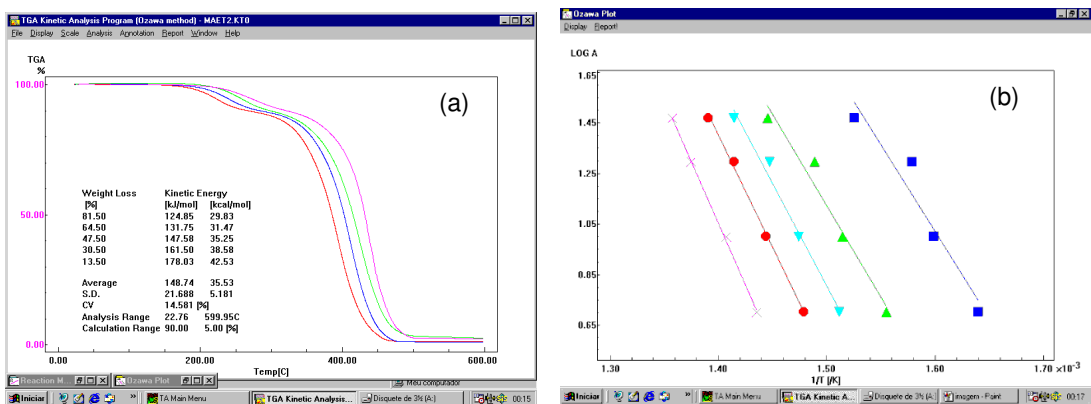


Figura 41. (a) Curvas TG do OM, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o OM (etapa 2).

Tabela 13. Dados obtidos a partir do estudo cinético do OM nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$N$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
OM (etapa 1)	97,2 a 90,8	76,6	4,9	$4,7 \times 10^9$
OM (etapa 2)	81,5 a 13,5	148,7	5,0	$2,0 \times 10^{10}$

Pode-se notar que a ordem da reação da decomposição térmica do OM mantém-se praticamente a mesma, nas duas etapas. Porém, a energia necessária para a reação de decomposição ocorrer se torna bem mais elevada (quase o dobro), assim como o fator pré-exponencial de Arrhenius, na etapa 2, sugerindo mecanismos diferentes de decomposição nas duas etapas, conforme previsto.

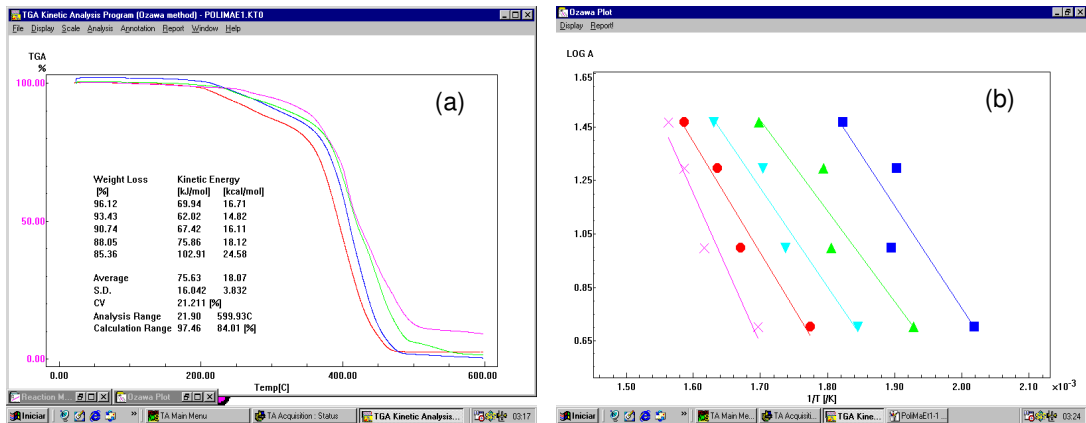


Figura 42. (a) Curvas TG do POM, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o POM (etapa 1).

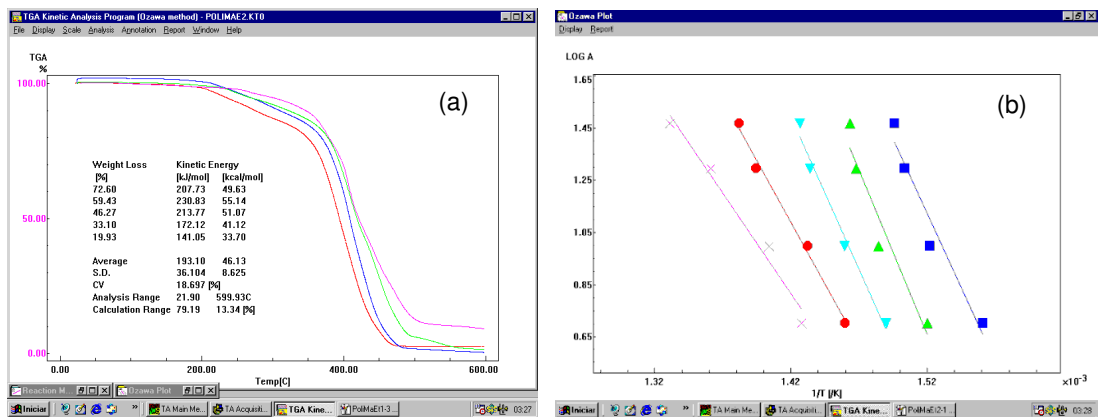


Figura 43. (a) Curvas TG do POM, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o POM (etapa 2).

Tabela 14. Dados obtidos a partir do estudo cinético do POM nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$n$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
POM (etapa 1)	96,1 a 85,4	76,6	4,9	$6,6 \times 10^4$
POM (etapa 2)	72,6 a 19,9	193,1	5,0	$2,3 \times 10^{13}$

Após a reação de hidroxilação, pode-se dizer que a ordem da reação, nas duas etapas de decomposição do POM, foi igual à do OM. A energia de ativação da etapa 1 é, também, a mesma. Entretanto, na segunda etapa, ocorre um aumento desta energia, em relação à etapa 1 do POM e à etapa 2 do OM, devido, provavelmente, às novas interações do tipo ligação hidrogênio presentes no POM. O fator de frequência teve uma discreta redução na primeira etapa e uma

elevação considerável na segunda. Assim como no OM, os dados sugerem mecanismos diferentes, nas duas etapas de decomposição térmica do POM.

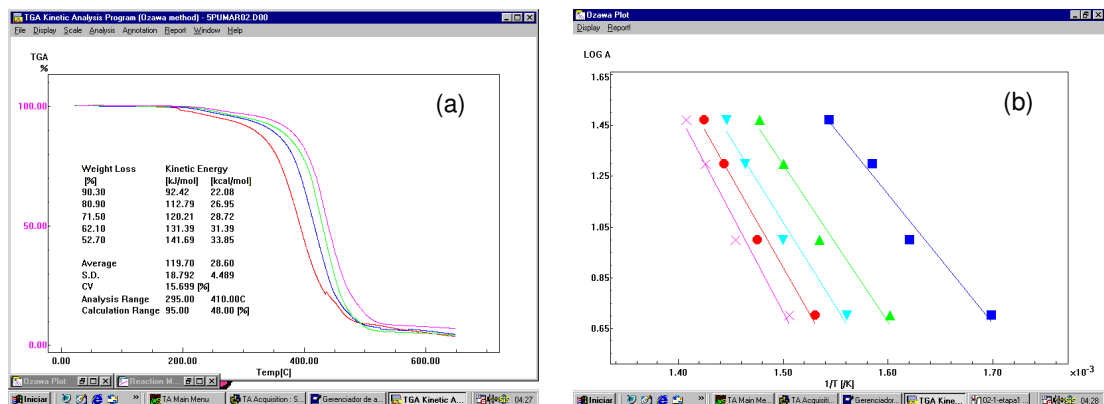


Figura 44. (a) Curvas TG da PU 0,2, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,2 (etapa 1).

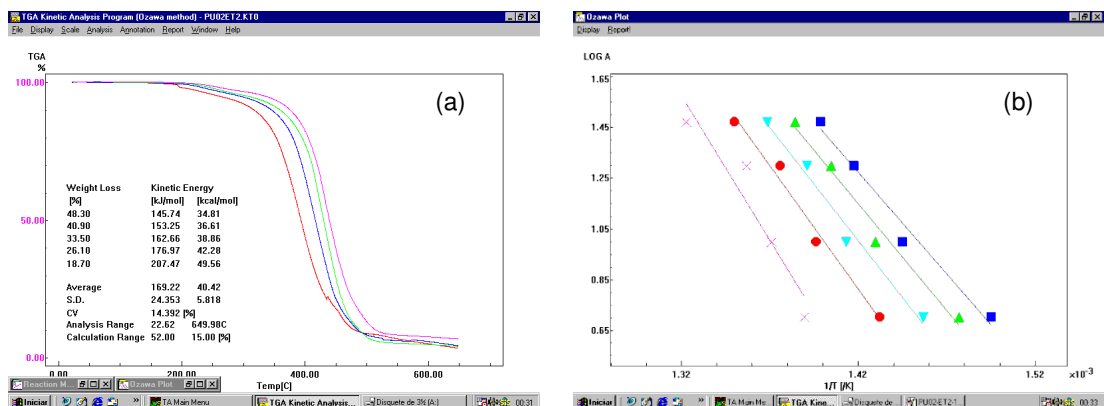


Figura 45. (a) Curvas TG da PU 0,2, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,2 (etapa 2).

Tabela 15. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 0,2 nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$n$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
PU 0,2 (etapa 1)	90,3 a 52,7	119,7	4,9	$2,4 \times 10^8$
PU 0,2 (etapa 2)	48,3 a 18,7	169,2	5,0	$1,8 \times 10^{11}$

Para a PU 0,2, a ordem da reação de decomposição térmica é, praticamente, a mesma para as duas etapas consideradas. A energia de ativação da etapa 1 aumentou, em relação aos valores da primeira etapa do OM e do POM. Isto mostra que houve a formação das ligações uretanas, sendo necessária maior energia para sua decomposição. A segunda etapa de decomposição térmica da PU 0,2 teve energia de ativação maior que a do OM e menor que a do POM, para a etapa correspondente, sugerindo que as interações do tipo ligação

hidrogênio, que foram substituídas por grupos carbamatos na PU, são mais estáveis. O fator de frequência teve um considerável aumento na etapa 2, em relação à etapa 1 de decomposição.

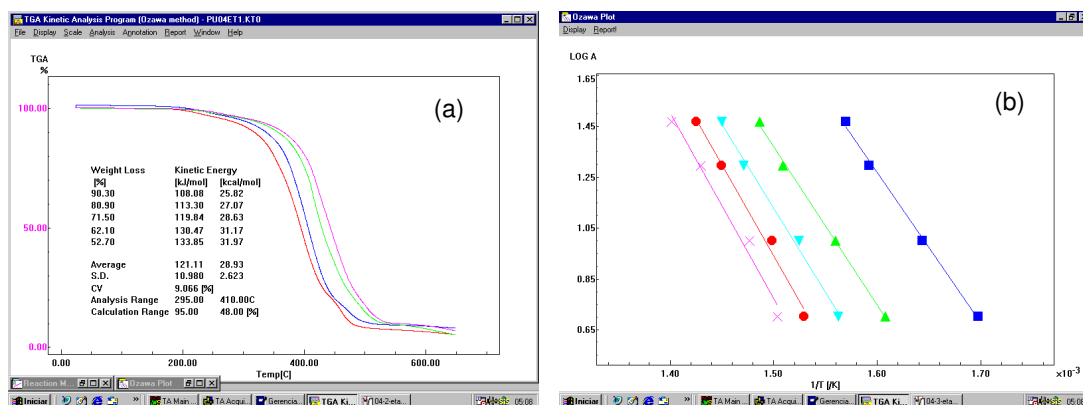


Figura 46. (a) Curvas TG da PU 0,4, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,4 (etapa 1).

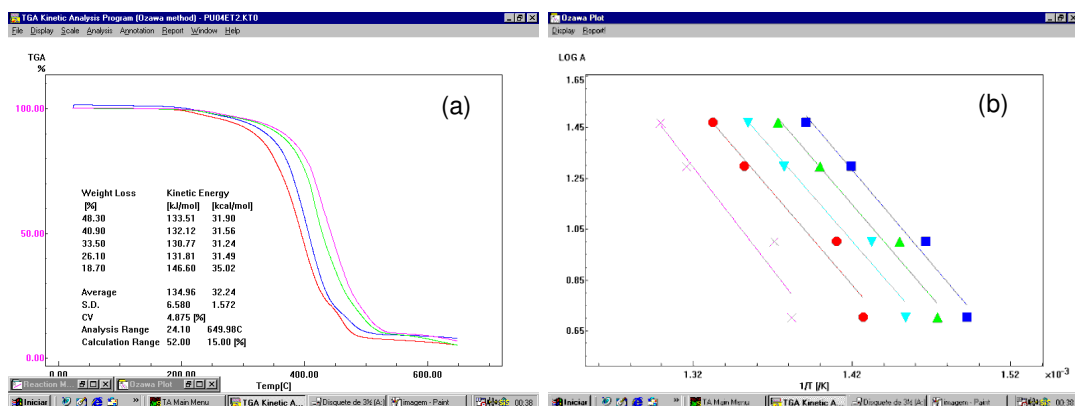


Figura 47. (a) Curvas TG da PU 0,4, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,4 (etapa 2).

Tabela 16. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 0,4 nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$n$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
PU 0,4 (etapa 1)	90,3 a 52,7	121,1	4,7	$3,4 \times 10^8$
PU 0,4 (etapa 2)	48,3 a 18,7	135,0	5,0	$4,3 \times 10^8$

Com o aumento da razão molar e conseqüente diminuição dos grupos OH livres pode-se notar que a primeira etapa do processo, na PU 0,4, teve poucas alterações, em relação à mesma etapa da PU 0,2. No entanto, a segunda etapa da PU 0,4 teve uma redução significativa em sua  $E_a$  e do fator de frequência, em relação à etapa 2 da PU 0,2. A ordem de reação se manteve igual.

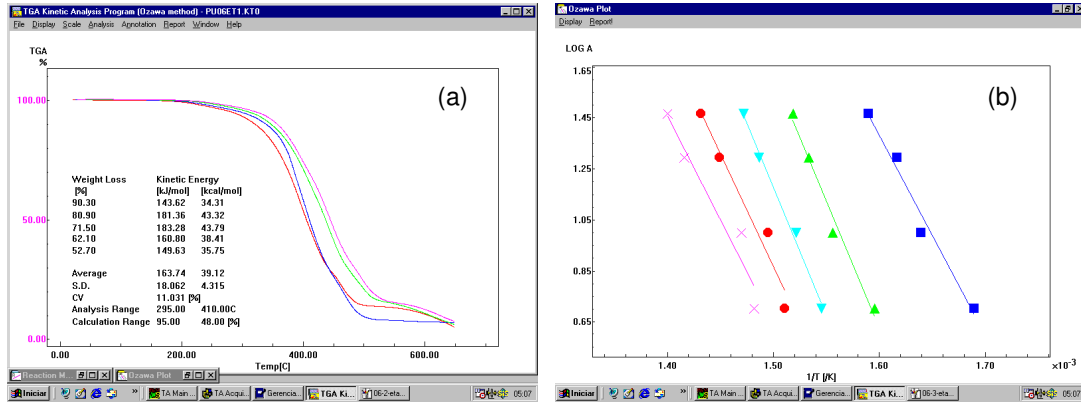


Figura 48. (a) Curvas TG da PU 0,6, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,6 (etapa 1).

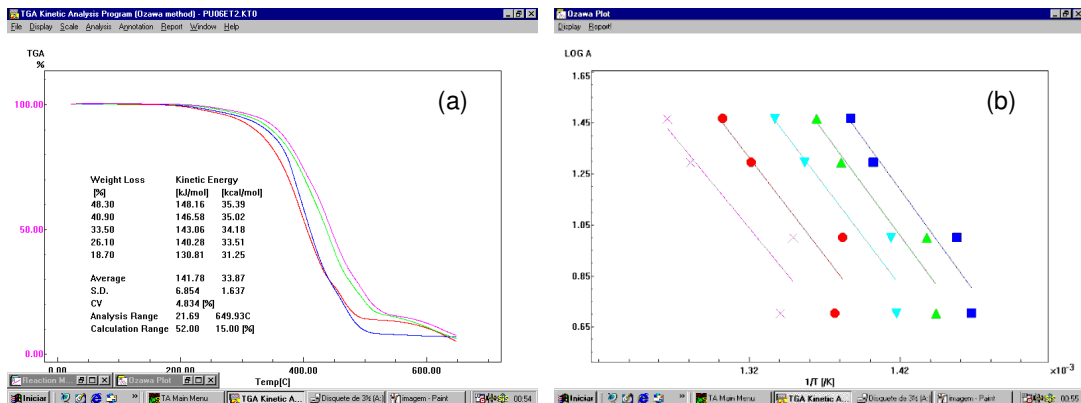


Figura 49. (a) Curvas TG da PU 0,6, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,6 (etapa 2).

Tabela 17. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 0,6 nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$n$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
PU 0,6 (etapa 1)	90,3 a 52,7	163,7	5,0	$9,2 \times 10^{11}$
PU 0,6 (etapa 2)	48,3 a 18,7	141,8	5,0	$6,8 \times 10^8$

Para a PU 0,6, o fato mais relevante a se observar é a inversão dos valores das  $E_a$  e do fator de frequência nas duas etapas. Isto mostra o aumento de ligações uretanas com o incremento da razão molar.

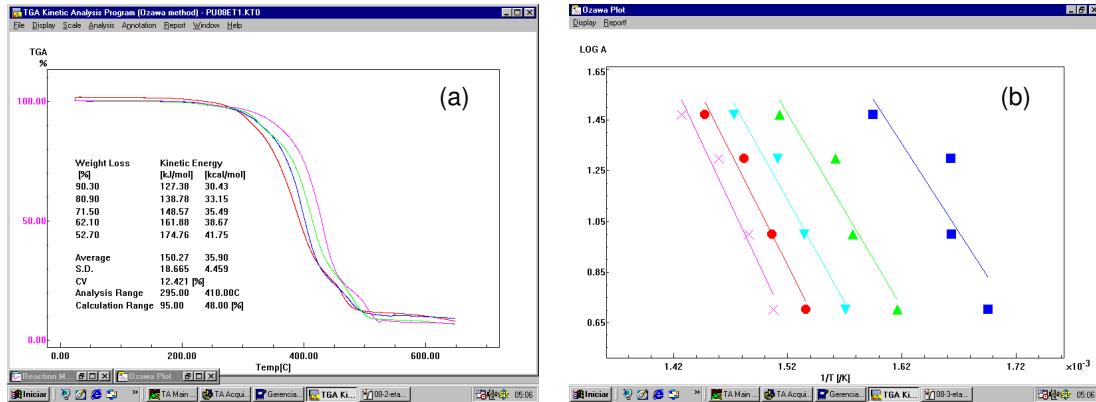


Figura 50. (a) Curvas TG da PU 0,8, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,8 (etapa 1).

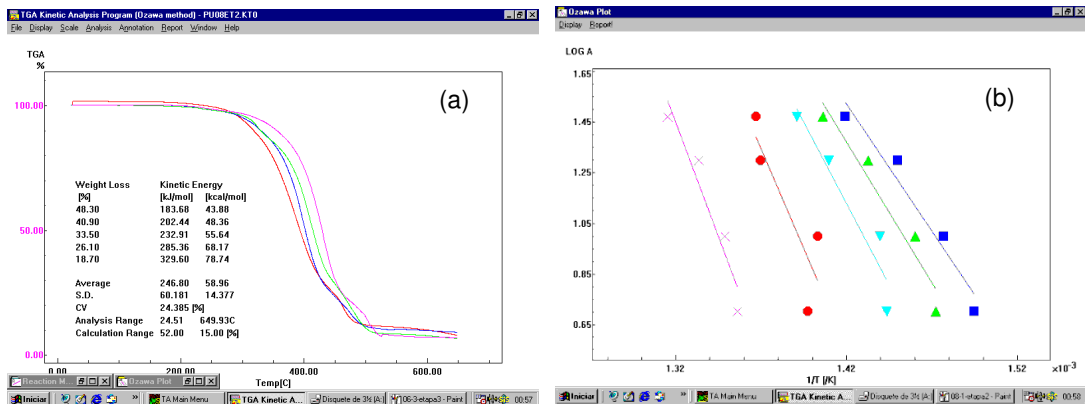


Figura 51. (a) Curvas TG da PU 0,8, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 0,8 (etapa 2).

Tabela 18. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 0,8 nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$n$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
PU 0,8 (etapa 1)	90,3 a 52,7	150,3	5,0	$9,0 \times 10^{10}$
PU 0,8 (etapa 2)	48,3 a 18,7	246,8	5,0	$3,6 \times 10^{16}$

O mecanismo das etapas de decomposição das PU 0,8 voltou a ter valores menores da  $E_a$  e do fator de frequência na primeira etapa. Inicialmente, acreditava-se em um erro pontual de medição. Mas ao se repetir a análise, valores muito próximos foram obtidos para a etapa 2, reafirmando um considerável incremento nas variáveis citadas. Estes dados sugerem que há um aumento das cadeias residuais quando maior quantidade do isocianato é adicionada na formulação da PU, exigindo mais energia para sua decomposição térmica.

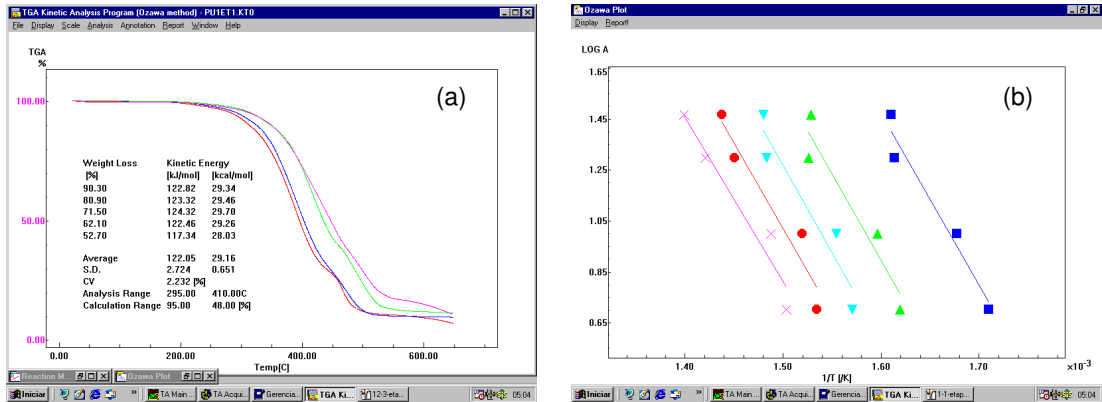


Figura 52. (a) Curvas TG da PU 1,0, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 1,0 (etapa 1).

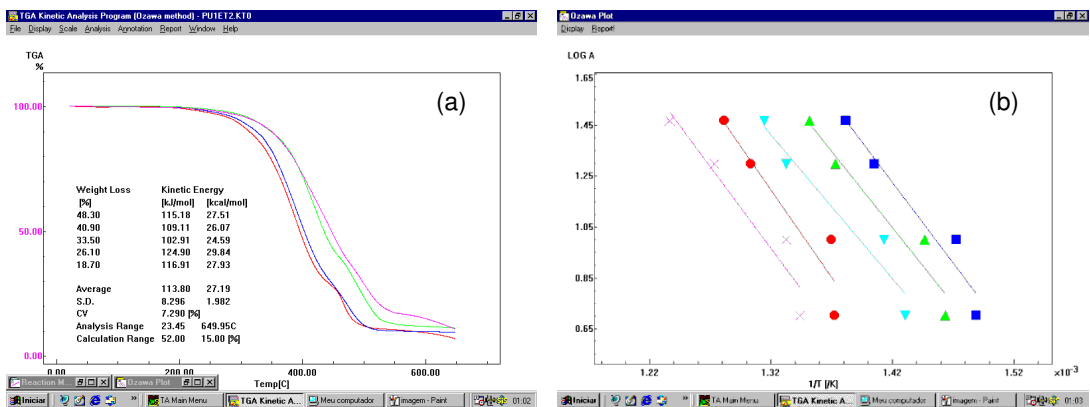


Figura 53. (a) Curvas TG da PU 1,0, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 1,0 (etapa 2).

Tabela 19. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 1,0 nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$n$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
PU 1,0 (etapa 1)	90,3 a 52,7	122,1	4,9	$4,3 \times 10^8$
PU 1,0 (etapa 2)	48,3 a 18,7	113,8	5,0	$6,9 \times 10^6$

Nas etapas 1 e 2 da PU com razão molar 1,0, houve uma diminuição dos valores da  $E_a$  e do fator de frequência, em relação à PU 0,8, sendo que para na segunda etapa a proporção do decréscimo foi bastante superior à da primeira etapa. Além disso, os valores da  $E_a$  e do fator de frequência da etapa 2 da PU 1,0 foram inferiores aos da sua etapa 1.

É possível que tenha ocorrido um rearranjo estrutural de maior estabilidade da PU 0,8 para um arranjo supostamente menos estável na PU com razão molar 1,0, provocando esta variação nos valores.



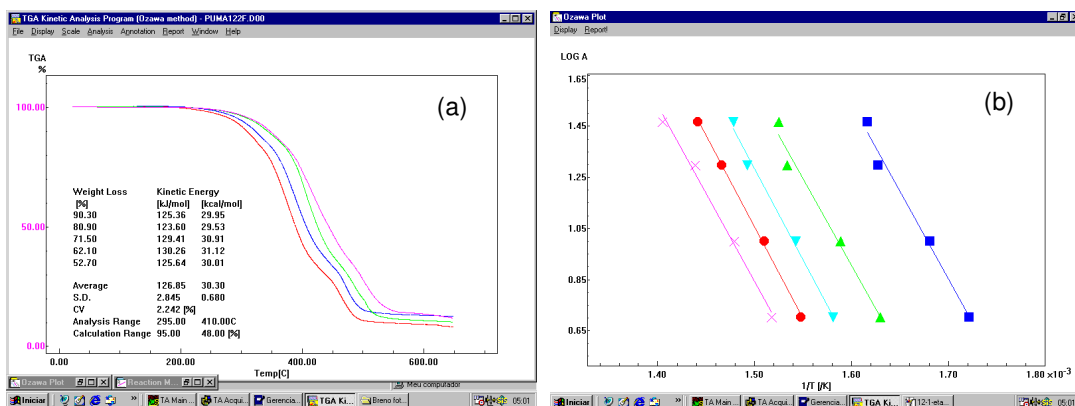


Figura 54. (a) Curvas TG da PU 1,2, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 1,2 (etapa 1).

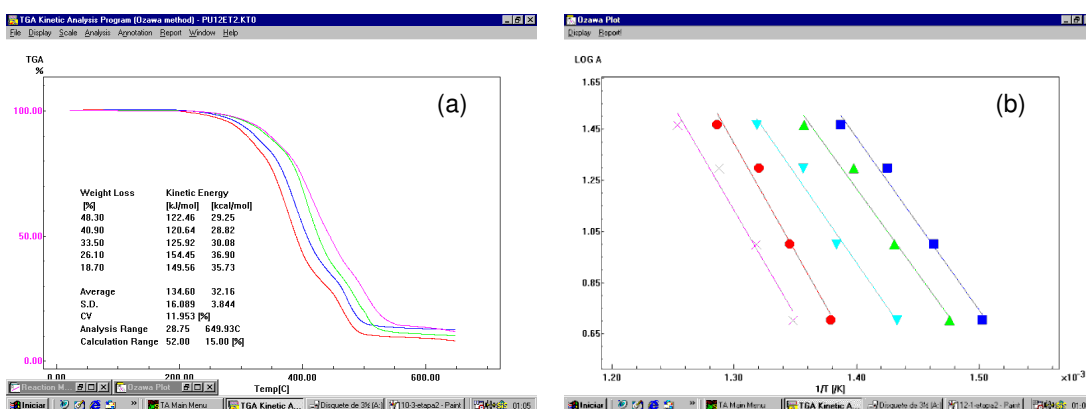


Figura 55. (a) Curvas TG da PU 1,2, nas diferentes razões de aquecimento; (b) gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para o PU 1,2 (etapa 2).

Tabela 20. Dados obtidos a partir do estudo cinético da PU 1,2 nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$N$	$A$ (min <sup>-1</sup> )
PU 1,2 (etapa 1)	90,3 a 52,7	126,9	5,0	$1,0 \times 10^9$
PU 1,2 (etapa 2)	48,3 a 18,7	134,6	5,0	$2,4 \times 10^8$

Na PU com maior razão molar estudada (1,2), percebe-se que os valores da  $E_a$  e fator de frequência tendem a uma proximidade, nas duas etapas de decomposição. Os valores da ordem de reação se mantiveram próximos em todas etapas de decomposição das PUs estudadas.

O ponto diferencial a ser destacado neste estudo cinético refere-se aos valores obtidos dos parâmetros cinéticos para a PU com razão molar 0,8, que se mostrou exorbitante, comparados aos demais valores obtidos. De uma maneira geral, um comportamento padrão pode ser verificado, facilitando a análise da cinética de decomposição térmica dos materiais.

Na Tabela 21, estão listados todos os valores dos parâmetros cinéticos obtidos para os materiais analisados.

Tabela 21. Parâmetros cinéticos obtidos para os materiais estudados nas etapas 1 e 2.

Amostra	Perda de massa (%)	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	N	A (min <sup>-1</sup> )
OM (etapa 1)	97,2 a 90,8	76,61	4,9	4,7 x 10 <sup>5</sup>
OM (etapa 2)	81,5 a 13,5	148,70	5,0	2,0 x 10 <sup>10</sup>
POM (etapa 1)	96,1 a 85,4	76,63	4,9	6,6 x 10 <sup>4</sup>
POM (etapa 2)	72,6 a 19,9	193,1	5,0	2,3 x 10 <sup>13</sup>
PU 0,2 (etapa 1)	90,3 a 52,7	119,7	4,9	2,4 x 10 <sup>8</sup>
PU 0,2 (etapa 2)	48,3 a 18,7	169,2	5,0	1,8 x 10 <sup>11</sup>
PU 0,4 (etapa 1)	90,3 a 52,7	121,1	4,7	3,4 x 10 <sup>8</sup>
PU 0,4 (etapa 2)	48,3 a 18,7	135,0	5,0	4,3 x 10 <sup>8</sup>
PU 0,6 (etapa 1)	90,3 a 52,7	163,7	5,0	9,2 x 10 <sup>11</sup>
PU 0,6 (etapa 2)	48,3 a 18,7	141,8	5,0	6,8 x 10 <sup>8</sup>
PU 0,8 (etapa 1)	90,3 a 52,7	150,3	5,0	9,0 x 10 <sup>10</sup>
PU 0,8 (etapa 2)	48,3 a 18,7	246,8	5,0	3,6 x 10 <sup>16</sup>
PU 1,0 (etapa 1)	90,3 a 52,7	122,1	4,9	4,3 x 10 <sup>8</sup>
PU 1,0 (etapa 2)	48,3 a 18,7	113,8	5,0	6,9 x 10 <sup>6</sup>
PU 1,2 (etapa 1)	90,3 a 52,7	126,9	5,0	1,0 x 10 <sup>9</sup>
PU 1,2 (etapa 2)	48,3 a 18,7	134,6	5,0	2,4 x 10 <sup>8</sup>

#### 4.1.4. Difração de Raios X (DRX)

O método de espalhamento de raios X é uma das técnicas mais antigas e mais usadas no estudo da estrutura dos polímeros. Um feixe de raios X incidente em um material é parcialmente absorvido, outra parte é espalhada e o restante é transmitido sem modificação. O espalhamento dos raios X ocorre como um resultado da interação com os elétrons no material. Os raios X espalhados sofrem interferência entre si e produzem um padrão de difração que varia com o ângulo de espalhamento. A variação da intensidade espalhada e difratada com o ângulo dá informações sobre a distribuição de densidade eletrônica e, portanto, das posições atômicas dentro do material.<sup>61</sup>

As técnicas de espalhamento de raios X mais comuns são o espalhamento de raios X de largo ângulo (WAXS = *wide-angle X-ray scattering*) e espalhamento de raios X de pequeno ângulo (SAXS = *small-angle X-ray scattering*). Em termos

gerais, WAXS é usado para obter informações em uma escala menor ou igual a 1 nm e SAXS na escala de 1-1000 nm.<sup>61</sup>

O padrão de espalhamento de um polímero amorfo consiste somente de picos amorfos alargados (halos), que dão muitas informações úteis sobre o estado de empacotamento das moléculas no interior do polímero amorfo.<sup>61</sup> A relação de Bragg, escrita como  $d = \lambda/2 \cdot \sin \theta$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação e  $\theta$  o ângulo de máxima intensidade de espalhamento, pode ser usada como uma boa regra prática para estimar a escala de tamanho  $d$  da estrutura responsável pelo espalhamento. Em WAXS, o menor ângulo  $2\theta$  no qual a intensidade pode ser medida convenientemente está em torno de  $6^\circ$ .<sup>61</sup>

Em polímeros não-cristalinos, o espaçamento médio molecular entre cadeias ( $\langle R \rangle$ ) em ângstrons é calculado a partir do máximo mais intenso, através da Equação 4:

$$\langle R \rangle = \frac{5}{8} \times \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (4)$$

A largura a meia altura (HW) da banda de maior intensidade é usada para descrever a distribuição do espaçamento médio molecular entre cadeias.<sup>62</sup>

A difração de raios X encontra aplicação na determinação do grau de cristalinidade do polímero. O difratograma pode ser dividido e ajustado matematicamente em duas partes: uma amorfa e a outra cristalina. A quantificação destas áreas permite avaliar o grau de cristalinidade de um polímero.

Ao se tratar de um material amorfo as PUs terão seu grau de cristalinidade analisados de forma qualitativa, de acordo com o perfil dos difratogramas obtidos.

Os difratogramas das PUs com razões molares 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 56 a 61.

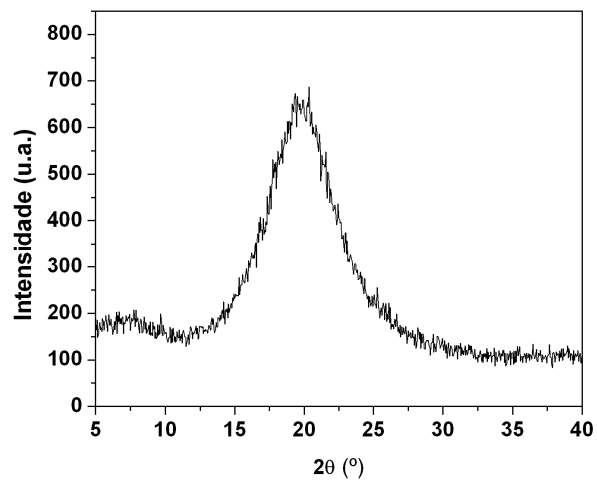


Figura 56. Difratoograma da PU 0,2.

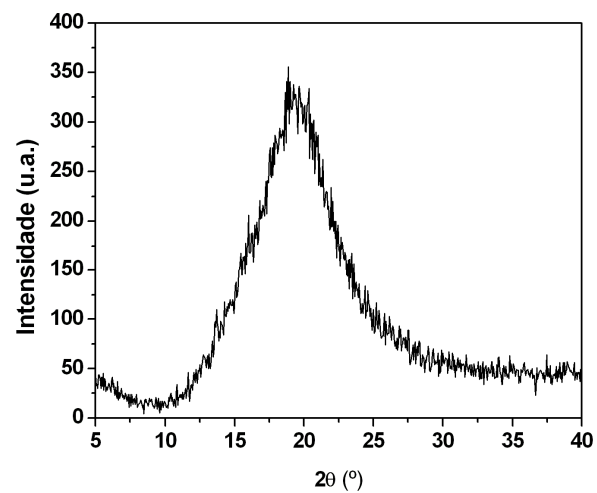


Figura 57. Difratoograma da PU 0,4.

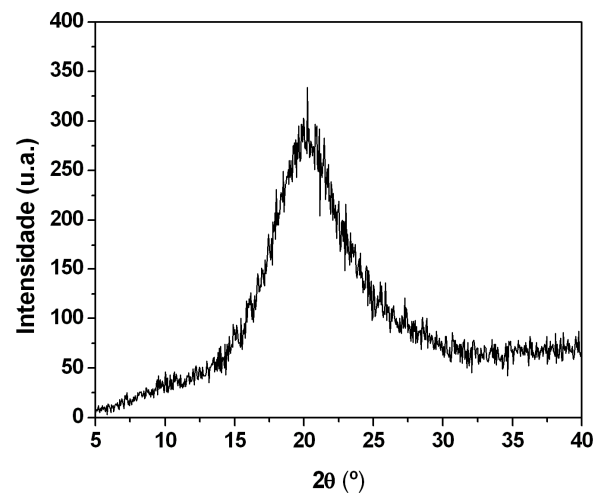


Figura 58. Difratoograma da PU 0,6.

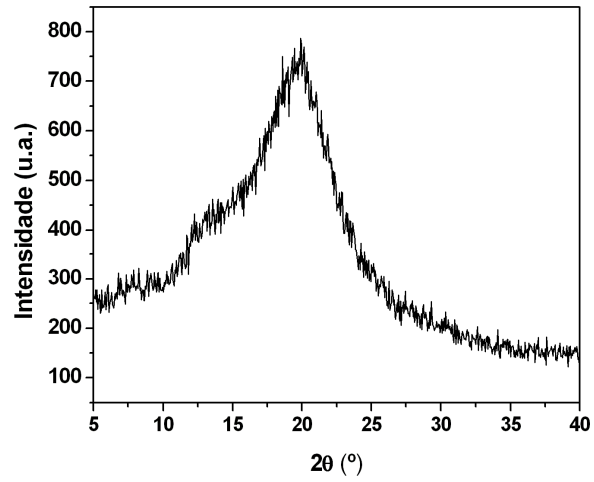


Figura 59. Difratoograma da PU 0,8.

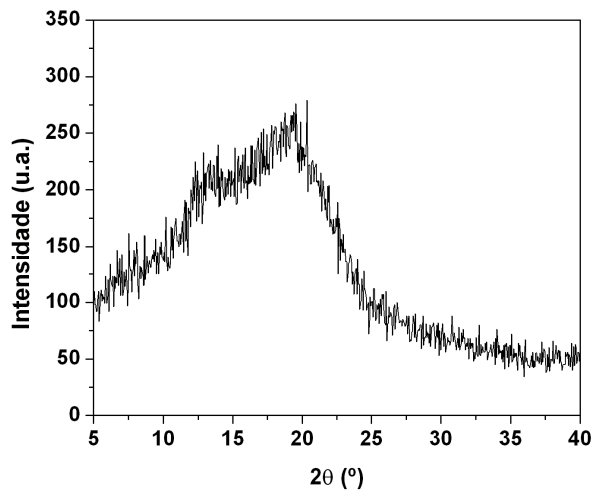


Figura 60. Difratoograma da PU 1,0.

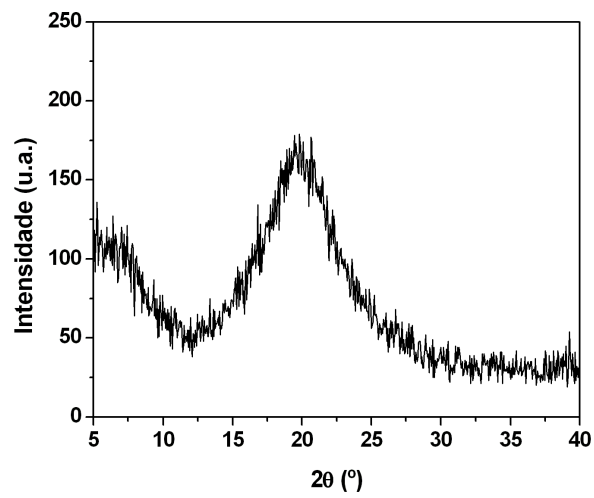


Figura 61. Difratoograma da PU 1,2.

Analisando os difratogramas das PUs, pode-se inferir que existe uma diferença na organização das cadeias poliméricas com a variação da razão molar, pois o pico do difratograma parece mais alargado em algumas PUs. Uma explicação para este comportamento pode ser a provável existência de ligações de hidrogênio, possibilitando maiores interações e, conseqüentemente, maior organização das cadeias, em algumas amostras.

***CAPÍTULO 5***  
***CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS***

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi feito o estudo da síntese e caracterização de PUs nas razões molares 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 ( $[NCO]/[OH]$ ) e de seus respectivos materiais de partida, o óleo da semente de maracujá e o seu polioli.

O OM, pelo seu alto índice de insaturação, se mostrou eficiente como matéria prima, para a produção do polioli e do produto final, as PUs. O índice de insaturação foi reafirmado por RMN  $^1H$  (região entre 5,26-5,40 ppm, indicando alta quantidade de ácido oléico e linoléico) e FTIR (deformação axial em  $1651\text{ cm}^{-1}$ ).

A formação do POM foi confirmada por RMN  $^1H$ , pela diminuição da insaturação entre 5,26 – 5,40 ppm e surgimento de prótons metílicos ligados a hidroxila dos grupos formiato ( $-CH(OH)$ ), entre 3,8 e 4,2 ppm; e por FTIR pela presença da intensa banda na região de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento dos grupos OH, indicando abertura no anel epóxido, presente como intermediário na reação.

A reação de cura das PUs foi confirmada por FTIR, pela ausência, ou pouca intensidade da banda referente ao estiramento  $N=C=O$ , em  $2270\text{ cm}^{-1}$ .

As curvas TG/DTG do OM, em atmosfera inerte, apresentaram duas etapas de decomposição térmica. A primeira, provavelmente, devido à decomposição térmica de flavonóides de  $\beta$ -caroteno, e a segunda, mais significativa, associada à decomposição dos ácidos graxos.

As curvas TG/DTG do POM assim como do OM apresentaram duas etapas de degradação, sendo o principal entre  $304$  e  $521\text{ }^\circ\text{C}$ , referente à decomposição dos grupos formiato, hidroxilas e epóxidos.

As análises por TG/DTG mostraram que as PUs de menor razão molar possuem uma maior estabilidade térmica inicial e que em, aproximadamente,  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (“ponto de inflexão”) há uma inversão no padrão desta estabilidade.

O mecanismo de decomposição térmica das PUs também ocorreu em duas etapas, sendo a primeira é mais pronunciada que a segunda e atribuída à reação de decomposição das ligações uretanas e quebra das cadeias poliméricas.

Embora o processo de decomposição térmica dos segmentos das PUs seja complexo e dependente de vários fatores, foi observada uma similaridade no comportamento das curvas TG/DTG das PUs.



O estudo da cinética de decomposição térmica pelo método não-isotérmico de Osawa confirmou algumas similaridades nos parâmetros cinéticos de decomposição térmica e a complexidade do processo de degradação térmica das PUs.

O estudo por DRX indicou uma variação na cristalinidade das PUs nas diferentes razões molares.

## **5.2. PERSPECTIVAS**

Entre outras perspectivas para estudos complementares a este trabalho, algumas sugestões serão citadas a seguir.

- Acompanhar o processo de cura por análises espectroscópicas, para observar o tempo ideal para completar este processo.

- Fazer um estudo mais detalhado sobre a influência da razão molar na estrutura das PUs.

- Verificar a influência da razão molar das PUs nas suas propriedades mecânicas.

- Otimizar as propriedades mecânicas das PUs com a adição de cargas, dependendo da finalidade da sua utilização.

- Utilizar outro tipo de isocianato e/ou óleo para verificar a influência nas propriedades das PUs.

***CAPÍTULO 6***  
***REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

## 6. Referências bibliográficas

1. Williams, C. K.; Hillmyer, M. A., *Polym. Rev.*, **2008**, *48*, 1.
2. Wegener G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R. J.; Orzesek, H.; Pirkel, H. G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M., *Appl.Catal.*, A **2001**, *221*, 303.
3. Woods, G., "The Polyurethanes Book", John Wiley and Sons, Netherlands, 1990.
4. Dombrow, B. A., "Polyurethanes", Chapman and Hall, London, 1965.
5. Mahkam, M.; Sharifi-Sanjani, N., *Polym. Degrad. Stabil.*, **2003**, *80*, 199.
6. Xue, L.; Greisler, H.P., *J. Vasc. Surg.*, **2003**, *37*, 472.
7. Gorna, K.; Polowinski, S.; Gogolewski, S.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 156.
8. Weiss, K. D., *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 203
9. Ozkaynak, M. U.; Atalay-Oral, C.; Tantekin-Ersolmaz, S.B.; Guner, F.S., *Macromol. Symp.*, **2005**, *228*, 177.
10. Hablot, E.; Zheng, D.; Bouquey, M.; Avérous, L., *Macromol. Mater. Eng.*, **2008**, *293*, 922.
11. Oyman, Z.O.; Weihua, M.; Linde, R.V.D., *Prog. Org. Coat.* **2005**, *54*, 198.
12. Croston, C. B.; Tubb, I. L.; Cowan, J. C.; Teeter, H. M., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **1952**, 331.
13. Larock, R., Novel polymeric materials from biological oils; Kansas City. **2002**. 11.
14. Pryde, E. H.; Gast, L. E.; Frankel, E. N.; Carlson, K. D., *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **1976**, *7*, 1.
15. Perkins, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1927**, *49*, 1073.
16. Zlatanovic, A.; Petrovic, Z. S.; Dusek, K., *Biomacromolecules*, **2002**, *3*, 1048.
17. Lysenko, Z.; Maughon, B. R.; Bicerano, J.; Burdett, K. A.; Christianson, C. P.; Cummins, C. H.; Dettloff, M. L.; Schrock, A. K.; Thomas, P. J.; Vijian, R. D.; White, J. E.; Maher, J. M., "Integrate chemical processes for industrial utilization of seed oils", US Pat Apl., **2005/0154221A1**.
18. Lysenko, Z.; Morrison, D.; Babb, D. A.; Bunning, D. L.; Derstine, C. W.; Gilchrist, J. H.; Jouett, R. H.; Kanel, J. S.; Olson, K. D.; Peng, W.-J.;

- Phillips, J. D.; Roesch, B. M.; Sanders, A. W.; Schrock, A. K., "Aldehyde and alcohol compositions derived from seed oils". WO **2004/096744**.
19. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Luehs, W.; Machmueller, G.; Metzger, J. O.; Klaas, M. R.; Schaefer, H. J.; Schneider, M. P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 2206.
20. "Lesquerella toutedas castor substitute", Inform **2006**, *17*, 698.
21. Castro, A. P. G., *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
22. Medina, J. C., *Alguns aspectos tecnológicos das frutas tropicais e seus produtos (Série Frutas Tropicais)*. São Paulo: Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo, 1980.
23. Carvalho, A. M.; *O Agrônomo*, São Paulo: *Ciência e Cultura*, 1986.
24. Ferrari, R. A.; Colussi, F.; Ayub, R. A., *Rev. Bras. Frutic.* **2004**, *26*, 101.
25. Oliveira, L. F.; Nascimento, M. R. F.; Borges, S. V.; Ribeiro, P. C. N.; Ruback, V. B., *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **2002**, *22*, 259.
26. Manica, I., *Fruticultura tropical: Maracujá*. Agronômica: São Paulo, 1981.
27. [http://www.sabaoeglicerina.com.br/loja/product\\_info.php?products\\_id=498&lvUsid=b459943d2c62176999a9a0dbcc99bd7d](http://www.sabaoeglicerina.com.br/loja/product_info.php?products_id=498&lvUsid=b459943d2c62176999a9a0dbcc99bd7d), acessado em 17/08/2010.
28. Sant'anna, E. S.; Torres, R. C. O.; Porto, A. C. S.; *Boletim CEPPA*. **2001**, *19*, 85.
29. <http://beraca.com/hpc/br/produto.php?cod=11>, acessado em 17/08/2010.
30. Kobori, C. N.; Jorge, N., *Ciênci. Agrotec.* **2005**, *29*, 1008.
31. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E., "Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica", e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
32. Mothé, C. G.; de Azevedo, A. D.; "Análise Térmica de Materiais", iEditora: Rio de Janeiro, 2002.
33. Canevarolo Jr, S. V., "Técnicas de Caracterização de Polímeros", Artliber, São Paulo, 2004.
34. Wunderlich, B., "Thermal Analysis of Polymeric Materials", Springer: New York, 2005.
35. Ozawa, T., *Bul. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1881.

36. Monteavaro, L. L.; Riegel, I. C.; Petzhold, C. L.; Samios, D.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15, 151.
37. Silverstein, R. M.; Webster, F. X., "Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos", 6ª Ed. LTC: Rio de Janeiro 2000.
38. Gunstone, F. D., "Oils and Fats in Food Industry", Blackwell Publishing: Oxford, UK, 2008.
39. Lopes, R. V. V.; Loureiro, N. P. D.; Zamian, J. R.; Fonseca, P. S.; Macedo, J. L.; Santos, M. L.; Sales, M. J. A.; *Macromol. Symposia*, **2009**, 286, 89-94.
40. Guillén, M. D.; Ruiz, A.; Cabo, N.; Chirinos, R.; Pascual, G., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, 80, 755.
41. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75, 15.
42. Sharmin, E.; Ashraf, S. M.; Ahmad, S., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2007**, 109, 134.
43. Guillén, M. D.; Ruiz, A., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2003**, 105, 502.
44. Lopes, R. V. V.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
45. Lazzari, M.; Chiantore, O., *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 65, 303.
46. Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A. T., *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 633.
47. Vlachos, N.; Skopelitis, Y.; Psaroudaki, M.; Konstantinidou, V.; Chatzilazarou, A.; Tego, E., *Analytica Chimica Acta*, **2006**, 573-574, 459.
48. Van den Berg, J. D. J.; Vermist, N. D.; Carlyle, L.; Holcapek, M.; Boon, J.J., *J. Sep. Sci.*, **2004**, 27, 181.
49. Monteavaro, L. L.; Silva, E. O.; Costa, A. P. O.; Samios, D.; Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 365.
50. Okieimen, F. E.; Pavithran, C.; Bakare, I. O., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, 107, 330.
51. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L., *J. Amer. Oil Chem. Soc.* **2007**, 84, 65.
52. Kong, X.; Narine, S.; S., *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 2203.
53. Dweck, J.; Sampaio, C. M. S., *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 75, 385.
54. Santos, J. C. O.; Santos, J. M. G.; Souza, A. G., Prasad, S.; Santos, A. V., *J. Food Sci.*, **2002**, 67, 1393.

55. Lopes, R. V. V.; Loureiro, N. P. D.; Zamian, J. R.; Fonseca, P. S.; Santos, M. L.; Sales, M. J. A.; 18° Congresso Brasileiro de engenharia e ciência dos materiais – CBECImat, Porto de Galinhas, **2008**.
56. Eychenne, V.; Mouloungui, Z.; Gaset, A., *Thermochim. Acta.* **2003**, 395, 191.
57. Coni, E.; Podestà, E.; Catone, T., *Thermochim. Acta.* **2004**, 418, 11.
58. Ionescu, M., “Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes”, First edition, Rapra Technology: United Kingdom, 2005.
59. Pielichowski, K.; Njuguna, J., “Thermal Degradation of Polimeric Materials”, First Edition, Rapra Technology: United Kingdom, 2005.
60. Saunders, J. H.; Frish, K. C., “Polyurethanes: Chemistry and Technology”, Interscience Publishers: New York, 1963.
61. Chuang, F. S., *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, 92, 1393.
62. Roe, R., “X-ray diffraction”. In: Encyclopedia of Polimer Science and Engineering. vol.17. J. I. Kroschwitz (Ed.), John Wiley & Sons, Nova York, 1985.
63. Halasa, A. F.; Wathen, G. D.; Hsu, W. L.; Matrana, B. A.; Massie, J. M., *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 43, 183.