UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina

Oldemar Ribeiro Cardoso

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, outubro de 2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da Terra
Programa de Pós-graduação em Química

Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Química.

Mestrando:
Oldemar Ribeiro Cardoso

Orientadora:
Profa. Dra. Rosangela Balaban Garcia

Natal – RN
Outubro de 2007

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Cardoso, Oldemar Ribeiro.
Preparação de resinas de poliuretana à base de óleo de mamona e dietanolamina / Oldemar Ribeiro Cardoso. – Natal, 2007.
96 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Rosangela Balaban Garcia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Poliuretana – Dissertação. 2. Óleo de mamona – Dissertação. 3. Diisocianato de isoforona - Dissertação. 4. Dietanolamina – Dissertação. 5. Propriedades reológicas – Dissertação. I. Garcia, Rosangela Balaban. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET CDU: 541.6

OLDEMAR RIBEIRO CARDOSO

PREPARAÇÃO DE RESINAS DE POLIURETANA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA E DIETANOLAMINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 30/10/2007

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Márcia Cerqueira Delpech – UERJ

Prof. Dr. Carlos Roberto Oliveira Souto – UFRN

Profa. Dra. Rosangela Balaban Garcia – UFRN (orientadora)

Dedico o presente trabalho a minha querida esposa Maralí, as minhas filhas Ana Carolina e Andréa, por tudo o que representam pra mim, minha base, meus vetores e meu ar e a meus Pais pelo privilégio de, ainda hoje, tê-los vibrando com os meus sonhos e torcendo pelos meus sucessos.

Agradecimentos

Muitas foram as pessoas que me auxiliaram não só no desenvolvimento deste trabalho, como também me incentivaram em algo que parecia impossível, retomar aos estudos após vinte anos de afastamento. Por isso, esta dissertação de mestrado tem um pouco de cada uma dessas pessoas que entraram em minha vida para deixar agradáveis marcas de suas presenças.

Agradeço a Deus por permitir que tudo isso acontecesse e que, nesta altura da vida, ainda possa enfrentar os novos desafios com saúde, coragem e muita força.

A todas as pessoas que, de uma forma ou de outra, passaram a fazer parte da minha vida, serei eternamente grato.

Agradeço aos meus pais e irmãos, biológicos ou legais, que mesmo à distância sempre me incentivaram a acreditar que daria certo.

As minhas amadas esposa e filhas, sou grato pelo crédito isento, incentivo, profunda tolerância e muitas vezes renúncia, para que eu pudesse cumprir esta jornada e me preparar para as que certamente virão.

À minha orientadora, Professora Rosangela Balaban Garcia, que além da sua dedicação, paciência e amizade, tem nos passado o exemplo de profissionalismo e serenidade humana.

À professora Marta Costa – Lapet e aos professores José Daniel Melo - Materiais, José Luis Fonseca - Química, Uilame Umbelino Gomes - Física e ao Eng. Elétrico Murilo - Física, por suas valiosas sugestões e enriquecimento deste trabalho.

A todos os amigos, alunos ou funcionários do LAPET, pela amizade e constante troca de experiências e, em especial à amiga Luciana Carvalho da Silva por sua importante colaboração voluntária e dedicação na execução deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Muito obrigado.

"O único fracasso que existe é parar de tentar. Não há nenhuma derrota a não ser a interna, nenhuma barreira intransponível a não ser nosso fraco propósito".

(anônimo)

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Classificação de polímeros quanto à forma molecular fixada pelas ligações químicas – Fonte: (LUCAS et al. 2001).....24
Figura 2.2 – Polímero atático, quando não há qualquer regularidade de orientação – Fonte: NOGUEIRA, SILVA & SILVA, 2000. 25
Figura 2.3 – Polímero sindiotático em que há alternância de orientação em 26
relação ao plano da cadeia – Fonte: NOGUEIRA, SILVA & SILVA, 2000 26
Figura 2.4 – Polímero isotático, em que os substituintes estão todos voltados 26
para um mesmo lado do plano – Fonte: NOGUEIRA, SILVA & SILVA, 2000. 26
Figura 2.5 – Dependência das tensões mecânicas com a massa molar do polímero - Fonte: ODIAN, 1991.....30
Figura 2.6 - Pressão laminar de um fluido entre duas placas – Fonte: BERTULANI, 2005. 35
Figura 2.7 -Comportamento dos fluidos de Binghan, dilatante, newtoniano e pseudoplástico com relação à taxa de cisalhamento. 36
Figura 2.8: Esquema de um sistema de placas – Fonte: BRETAS et.al., 2000. 37
Figura 2.9 - Fluxo oscilatório em cisalhamento, utilizando placas paralelas – Fonte BRETAS et.al., 2000. 38
Figura 2.10: Diagrama da estocagem e recuo da energia elástica em regime sinusoidal de deformação de um sistema polimérico (a); e diagrama de vetores ilustrando a perda dissipativa no caso da deformação cíclica em um meio viscoelástico (b) – Fonte: TAGER, 1978.....39
Figura 2.12: Representação estrutural do óleo de mamona, com destaque para os grupos hidroxila. 43
Figura 2.13 - Esquema de formação das etanolaminas. Fonte: Oxiteno, 2006.....45
Figura 3.1 – Representação de um poliol de OM e DEA.....56
Figura 3.2 – Molécula do isocianato de isoforona – IPDI. 56
Figura 3.3 – Trecho representativo da estrutura da poliuretana resultante da reação de um poliol à base de óleo de mamona e dietanolamina e diisocianato de isoforona – IPDI.....57
Figura 3.4 – Equipamento utilizado para “rolar” a resina no interior do frasco para a obtenção de filme. 60

Figura 3.5 – Ponte HP LCR Meter 4262A para determinação da capacitância, com (a) capacitor de cobre e (b)corpos de prova. 61
Figura 4.1- Espectro de NMR 1H (200 MHz) do óleo de mamona em CDCl3, à temperatura ambiente. 65
Figura 4.2 – Glicerol contido na estrutura do óleo de mamona. 65
Figura 4.3 - Espectro de 13C NMR (200 MHz) do óleo de mamona em CDCl3, à temperatura ambiente. 66
Figura 4.4 - Espectro de NMR 1H (200 MHz) da dietanolamina (DEA) em CDCl3, à temperatura ambiente (N-CH2-CH2OH a 2,7 ppm, N-CH2-CH2OH a 3,7 ppm e R-OH a 4,345 ppm). 66
Figura 4.5 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para o óleo de mamona (OM), dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA). 68
Figura 4.7 – Cromatografia em camada delgada: (a) OM, DEA e TEA em fase móvel de alta polaridade e (b) OM, TEA, PT e PTL ; (c) OM, DEA, PDL e PD e (d) D230, T230, MD e MT, em solvente de baixa polaridade. 69
Figura 4.8 – Espectros de 1H NMR do OM, da DEA e da mistura de ambos nas mesmas proporções molares dos polióis D230 (1: 0,74). 71
Figura 4.9 – Espectros de 1H NMR dos poliois de OM e DEA com e sem catalisador e de uma mistura de OM e DEA nas mesmas proporções molares dos polióis D230 (1:0,74). 72
Figura 4.11– Representação das interações via ligações hidrogênio para mistura de óleo e trietanolamina. 73
Figura 4.12– (a) Representação de ésteres de DEA ou TEA. (b) Representação de uma amida de DEA. 74
Figura 4.13 – Espectros de 13C NMR, comparando a mistura de OM e DEA com reação catalisada entre OM e DEA e a mesma reação sem catálise e o óleo de mamona – destaque para o desaparecimento dos picos do glicerol. 75
Figura 4.14 – Varredura de amplitude de tensão aplicada à freqüência de 1,0Hz para o poliol T250 e o comportamento de G’, G’’ e viscosidade complexa. A seta indica a amplitude de 500 Pascal, selecionada para o estudo. 77
Figura 4.15 – Acompanhamento do comportamento reológico durante o processo de gelificação da poliuretana a partir do poliol D280. 78
Figura 4.16 – Verificação visual do tempo empírico de gelificação. 79

Figura 4.17 – Bloqueio de cabo telefônico pelo método do enfaixamento. 79
Figura 4.18 – Componentes elétricos envolvidos por matriz de poliuretana à base de óleo de mamona. 80
Figura 4.19 – Dureza Shore D para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T 280. 81
Figura 4.20 – Tensão de ruptura, deformação, módulo de elasticidade e tenacidade para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T 280. 81
Figura 4.21 – Curva tensão versus deformação da poliuretana obtida a partir do poliol D230. 83
Figura 4.22 – Constante dielétrica e fuga das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280. 84
Figura 4.23 – Absorção de água das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280 em função do tempo. 85
Figura A.1 D230 93
Figura A.2 D 280 93
Figura A.3 T230.....94
Figura A.4 T280.....94
Figura A.5 DMA PU T230.....95
Figura A.6 DMA PUT280.....95
Figura A.7 DMA PU D280 96
Figura A.8 Espectro de NMR 1H do OM, TEA e mistura física 96

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Composição do óleo de mamona (COSTA et. al. 2004).....43
Tabela 3.1 – Massas dos polióis, isocianato (IPDI) e catalisador empregadas na síntese das PUs. 58
Tabela 3.2 – Absorção de água das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280. 63
Tabela 4.1 – Resultados das análises por via úmida e viscosidade do OM, DEA e TEA. 67
Tabela 4.2. – Índices de hidroxila do OM e dos polióis D 1:2,D 1:2L, e T230 comercial eT230L antes e após lavagem. 70
Tabela 4.3 – Resultados das análises por via úmida e viscosidade dos polióis.....70
Tabela 4.4 – Resultados das determinações elétricas para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280. 83
Tabela 4.5 – Comparação dos custos envolvidos na produção das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230 e T280. 85

Lista de Equações

Equação 2.1 35
Equação 2.2 37
Equação 2.3 39
Equação 2.4 39
Equação 2.5 39
Equação 2.6 41
Equação 2.7 42
Equação 3.1 50
Equação 3.2 50
Equação 3.3 51
Equação 3.4 52
Equação 3.5 58
Equação 3.6 58
Equação 3.7 58
Equação 3.8 58
Equação 3.9 58
Equação 3.10 62
Equação 3.11 62

Lista de Abreviaturas e Símbolos

OM: óleo de mamona

CO: castor oil

DEA: dietanolamina

TEA: trietanolamina

IPDI: diisocianato de isoforona

PU: poliuretano ou poliuretana

NMR: espectroscopia de ressonância magnética nuclear

^{1}H: hidrogênio

^{13}C: carbono 13

C: concentração

[η*]: viscosidade complexa

η: viscosidade

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento ou taxa de deformação

τ: tensão de cisalhamento

alt: alternado

co: estatístico

b: em bloco

g: graft

W: massa

A: área

F: força

pF: pico Faraday

SA: dureza Shore A – unidade de dureza de elastômeros macios

SD: dureza Shore D– unidade de dureza de elastômeros rígidos

G': componente elástico do módulo de cisalhamento

G'': componente viscoso do módulo de cisalhamento

DMA: equipamento para análise mecânico diferencial

ξ: constante dielétrica

NCO: grupo reativo isocianato para a formação das uretanas

KF: solução de Karl Fischer (determinação de umidade)

SHORE: unidade de determinação de dureza .

Sumário

1. Introdução 17
1.1 Objetivos 20
2. Revisão Bibliográfica 21
2.1. Conceito de polímero 21
2.2. Classificação dos Polímeros 21
2.2.1. Polímeros de condensação e adição 21
2.2.2. Outras formas usuais de se classificar os polímeros 23
2.2.2.1. Quanto à origem 23
2.2.2.2. Quanto à estrutura da cadeia ou forma molecular 23
2.2.2.3. Quanto às características tecnológicas 24
2.2.2.4. Quanto à composição 25
2.3. Mecanismo de polimerização 27
2.4. Técnicas de polimerização 27
2.4.1. Polimerização homogênea 28
2.4.2. Polimerização heterogênea 28
2.5. Massa molar 29
2.6. Estado físico 31
2.7. Técnicas de caracterização de polímeros 31
2.7.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – NMR 32
2.7.2. Cromatografia 33
2.7.3. Reologia 34
2.7.3.1. Método oscilatório de análise 36
2.7.4. Ensaio mecânico dinâmico – DMA 40
2.7.5. Ensaio elétrico – constante dielétrica 40
2.8. Óleo de mamona 42
2.9. Etanolaminas 44
2.10. Poliuretanas 46
3. Procedimento Experimental 48
3.1. Materiais 48
3.2. Equipamentos 48
3.3. Métodos 49
3.3.1. 1H NMR e 13C NMR 49
3.3.2. Índice de hidroxila 49
3.3.3. Índice de acidez 50

3.3.4. Índice de saponificação 51
3.3.5. Teor de umidade do óleo de mamona e dos polióis 51
3.3.6. Índice de NCO 52
3.3.7. Síntese dos polióis 52
3.3.7.1. Síntese do D230 e D280 53
3.3.7.2. Lavagem dos polióis 53
3.3.8. Cromatografia em camada delgada 54
3.3.9. Síntese do poliol por catálise alcalina 55
3.3.10. Síntese das poliuretanas (PUs) 55
3.3.11. Análise reológica dos fluidos 59
3.3.11.1. Acompanhamento da cinética de polimerização 59
3.3.12. Propriedades das resinas após o processo de gelificação e cura 60
3.3.12.1. Análises no reômetro dinâmico-mecânico DMA Q 800 60
3.3.12.2. Dureza 61
3.3.12.3. Ensaios Elétricos 61
3.3.12.4. Absorção de água 62
4. Resultados e Discussão 64
4.1. Caracterização dos Insumos 64
4.1.1. Óleo de Mamona 64
4.1.2. Etanolaminas 66
4.1.3. Análises por via úmida 67
4.2. Comportamento reológico do OM, DEA e TEA 67
4.3. Análise dos polióis D230, D280, T230 e T280 68
4.4. Síntese das Poliuretanas 75
4.4.1. Cinética da Reação 76
4.4.2. Dureza 80
4.4.3. Ensaio mecânico 81
4.4.4. Ensaio Elétrico 83
4.4.5. Absorção de água 84
4.5. Breve avaliação econômica 85
5. Conclusões: 87
6. Sugestões para Trabalhos Futuros 88
7. Referências: 89
8. Anexos 93
Anexo 1 93

Anexo 2 95
Anexo 3 96

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de polióis a partir das reações do óleo de mamona (OM) com dietanolamina (DEA), visando elevar o índice de hidroxila e consequentemente o grau de reticulação dos produtos finais, cuja aplicação se destinou ao encapsulamento de circuitos eletroeletrônicos. A caracterização desses polióis e respectivas misturas foram feitas utilizando-se a técnica da ressonância magnética nuclear (NMR). O OM (triglicerídeo do ácido ricinoleico) é um poliol vegetal natural por apresentar grupo funcional hidroxila que permite várias reações e produção de diferentes produtos. Entre eles estão as poliuretanas (PU) que têm sido consideradas como produtos ideais para encapsulamento de componentes de circuitos eletro-eletrônicos, devido as suas excelentes propriedades com relação à resistência mecânica e química. As poliuretanas derivadas do óleo de mamona podem ser consideradas materiais alternativos de fonte renovável e, para as produzidas neste trabalho, não foram empregados nenhum tipo de solvente. Cerca de 90% dos ácidos graxos que compõem o óleo de mamona são ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxioleico), enquanto os outros 10% são ácidos graxos não hidroxilados (ácidos linoleico e oleico). As análises químicas do óleo de mamona indicam uma funcionalidade média de 2,7, em relação aos grupos hidroxila. A poliadição entre o poliol resultante e o isocianato de isoforona (IPDI) teve sua cinética acompanhada com o auxílio do reômetro Haake RS 150 à temperatura de 60 °C. As propriedades elétricas foram determinadas em uma ponte HP LCR Meter 4262 A a 1,0 Hz e 10,0 KHz. As análises químicas mostraram que os polióis obtidos apresentaram índice de hidroxila entre 230 e 280 mgKOH/g. A reação de poliadição com IPDI produziu resinas de poliuretana com as seguintes propriedades: dureza entre 45 e 65 shore D (ASTM D2240); constante dielétrica de 3,0 a 25 °C (ASTM D150). Os resultados, de um modo geral, indicaram que as resinas, cujo extensor de cadeia foi a DEA, apresentaram propriedades compatíveis e em muitos casos superiores, quando comparadas às dos produtos atualmente disponíveis no mercado, sintetizados à base de trietanolamina (TEA).

Palavras-chave: óleo de mamona, dietanolamina, diisocianato de isoforona, poliuretana, propriedades reológicas.

Abstract

The aim of this work was the preparation of polyols from reactions between castor oil and dietanolamine to increase the hydroxyl content and the network degree in the products to application in electronic devices. The polyols and the mixtures obtained were characterized by nuclear magnetic ressonance. Castor oil (CO) is a natural triglyceride - based polyol possessing hydroxyl groups, which allow several reactions that produce many different products. Among them are the polyurethanes (PU), which have been considered an ideal product for the covering of electric-electronic circuits, due to their excellent electrical, shock-absorbing, solvents resistance and hydrolytic stability properties. About 90% of the fatty acids present in the castor oil are ricinoleic acid (12-hydroxyoleic acid), while the remaining 10% correspond to non-hydroxylated fatty acids, mainly linoleic and oleic acids. The chemical analysis of castor oil indicates a hydroxyl number of 2.7. In this work, a polyol was obtained by the reaction of the CO with diethanolamine (DEA), in order to elevate the hydroxyl value from 160 to 230 or to 280 mgKOH/g, and characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) ^{1}H and ^{13}C (Mercury 200). The polyadition of the resulting polyol with isophorone diisocianate (IPDI) was carried out at 60°C, and the reaction kinetics was followed by rheological measurements in a Haake RS150 rheometer. The electrical properties were determined in a HP LCR Meter 4262A, at 1.0 Hz and 10.0 KHz. The chemical analysis showed that the polyols obtained presented hydroxyl number from 230 to 280 mgKOH/g. The polyadition reaction with IPDI produced polyurethane resins with the following properties: hardness in the range from 45 shore A to 65 shore D (ASTM D2240); a dielectric constant of 3.0, at 25°C (ASTM D150). Those results indicate that the obtained resins present compatible properties to the similar products of fossil origin, which are used nowadays for covering electric-electronic circuits. Therefore, the PUs from castor oil can be considered as alternative materials of renewable source, free from the highly harmful petroleum - derived solvents.

1. Introdução

Os plásticos possuem propriedades únicas quando comparados com outros materiais e têm contribuído muito para alterar a qualidade de vida do ser humano, particularmente nas últimas décadas, dado o seu emprego maciço em todas as áreas.

Quando adequadamente empregados, os componentes plásticos realizam suas funções a um custo reduzido em relação a outros materiais. Isto traz reflexos diretos e, em especial, para aquele que projeta componentes que serão confeccionados a partir deste fascinante material.

É desnecessário mencionar as áreas onde os materiais plásticos encontram aplicação hoje em dia – basta citar que a partir de 1973 a produção mundial de plástico superou, em volume, a do aço.

A produção industrial de plásticos iniciou em 1909 com o desenvolvimento da resina termorrigida fenol-formaldeído (Baquelite) por L. H. Bakeland, e ainda hoje os materiais fenólicos são importantes para a engenharia. Mas, a indústria de materiais plásticos só avançou significativamente a partir de 1930, quando os processos químicos para produção de poliamidas e fluorcarbonos (teflon) foram desenvolvidos. Nesta época, também se iniciou a produção de celulose e seus derivados e dos compostos moldáveis à base de estireno e uretanas. Simultaneamente, apareceram no mercado as primeiras máquinas voltadas à produção industrial de peças plásticas baseadas em injeção, sopro e vácuo (MARCZAK, 2004).

Poliuretana (PU) é qualquer polímero formado por uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações uretana (-OCONH-). Os produtos de poliuretana são comumente chamados de uretana, porém, não devem ser confundidos com a substância específica uretana, que é também conhecida como carbamato de etila (NH2COOCH2CH3), que possui propriedades carcinogênicas e mutagênicas, e é encontrada em alimentos fermentados e alguns tipos de cogumelos (SOTOMAYOR and COLLINS, 1990).

A história das poliuretanas data de 1937, quando Otto Georg Wilhelm Bayer - Otto Bayer (1902-1982) - desenvolveu o moderno processo de poliadição com poliisocianato (ACOSTA et.al., 2004). A idéia básica, que ele documentou em 26 de março de 1937, relacionava o produto feito a partir de 1,6 diisocianato de hexano (HDI) e 1,6 hexa-1,6-diamina (HDA), que resultou na publicação da patente alemã -

DRP 728981 - de 13 de novembro de 1937 - “Um processo para a produção de poliuretanas e poliuréias ".

Devido à falta de recursos na segunda grande guerra, a produção industrial caminhou lentamente entre 1940 e 1943 e somente em 1954 as poliuretanas começaram a ser desenvolvidas nos Estados Unidos para, em 1955, a empresa Mobay Inc. consagrar definitivamente o uso das PUs no país e daí, com rápida expansão, para o restante do mundo (MARCZAK, 2004).

Na atualidade, as poliuretanas mais utilizadas encontram-se sob a forma de espumas, subdivididas em duas categorias principais, as rígidas e as flexíveis, porém, a classe dos elastômeros, géis, fibras, etc, têm apresentado uma grande evolução nos diversos setores.

Os componentes básicos das poliuretanas são o poliol (sítio nucleofílico no oxigênio - doador de hidrogênio) e o di- ou poliisocianato (reagente eletrofílico - receptor de hidrogênio), que reagem entre si obedecendo as relações de massa, de acordo com o produto final pretendido. O poliol apresenta fundamental importância nesse sistema, uma vez que é nele que todos os aditivos, extensores de cadeia, espumantes, anti-espumantes, pigmentos e cargas serão adicionados, a fim de se obter as características específicas dos produtos finais (HAHM,1985) .

No caso das espumas de poliuretana, o poliol e o di- ou polisocianato, ao se misturarem, ocasionam uma reação exotérmica cujo calor faz com que o agente espumante, contido no poliol, se converta em gás, gerando bolhas. Estas, por sua vez, expandem a massa reacional e, permanecendo em seu interior, conferem à espuma de poliuretana, tanto às flexíveis quanto às rígidas, sua principal característica que é o isolamento térmico e acústico (WOODS,1987). Existem, além destas, as poliuretanas RIM (Rigid Injection Molding), que não sofrem expansão como as espumas, porém apresentam características muito parecidas e podem ser melhoradas com o uso de aditivos e aplicação de reforços, tais como fibra de vidro e cargas, para aplicação na indústria automobilística, em materiais de alto desempenho, peças estruturais, e outras (WOODS,1987).

A escolha adequada de reagentes e catalisadores permite um largo ciclo de tempo de reação, propiciando, assim, um bom controle das produções e, como as matérias-primas interagem completamente, todo o processo fica isento de qualquer pós-tratamento.

Um pouco mais exigentes quanto ao controle de fabricação, são os elastômeros de poliuretana. A alta reatividade dos isocianatos com a água resulta em um produto gasoso e na formação de bolhas indesejáveis ao produto final. Contudo, esses elastômeros têm tido grande utilização nos diversos segmentos das indústrias (WOODS, 1987).

Além das indústrias da construção civil (pinturas especiais, espumas para forrações termo-acústicas), biomédica (polímeros injetáveis para recomposição de ossos, próteses, filtros de hemodiálise) (BONZANI et. al. 2006), automobilística e aeronáutica (acessórios e lubrificantes), existem dois outros segmentos que, há décadas, vêm se preocupando com a utilização das resinas de poliuretana para usos isolantes, que são as indústrias de telefonia e eletro-eletrônicos (PROQUINOR, 2004).

Com a preocupação crescente quanto ao esgotamento das fontes de produtos fósseis (petróleo), cada vez mais tem havido uma tendência em se recorrer a produtos alternativos que possam substituí-los. No Brasil, como em todo o mundo, novas pesquisas têm logrado sucesso nessa busca e algumas matérias-primas oriundas de oleaginosas, nativas ou cultivadas, têm sido utilizadas para a obtenção de polímeros, cuja aplicação se estende a todos os setores. Dentre as oleaginosas mais estudadas, se encontra a soja, a canola, o pinhão manso e, como objeto deste trabalho, a mamona.

Mesmo não sendo comestível, o óleo de mamona tem sido já por longo tempo um produto de comércio e disputa. Isto ocorre devido a sua grande versatilidade. Uma vez que é um óleo impróprio para consumo alimentar (OGUNNIYI, 2005), ele poderia ser um substituto, em muitas aplicações industriais, em áreas onde outros óleos comestíveis são usados.

O óleo de mamona é naturalmente um poliol trifuncional, cujas propriedades se prestam a várias reações que permitem sua transformação e adaptação aos mais diferentes produtos. Entre eles se encontra a resina de poliuretana, cuja resistência aos ataques de solventes, principalmente os de origem fóssil, e produtos residuais oxidantes, além de baixa absorção de água, a colocam como um produto ideal para o resinamento de circuitos eletro-eletrônicos e injeção em bloqueio de cabos telefônicos.

A adição de extensores de cadeia, catalisadores e aditivos pode alterar consideravelmente as propriedades finais dessas resinas poliuretânicas à base de óleo de mamona de modo a adequá-las às mais diversas aplicações.

Nessa dissertação foi realizado um estudo criterioso sobre o efeito da adição da dietanolamina nas propriedades obtidas a partir dos elastômeros de poliuretana à base de óleo de mamona.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo geral a produção de poliuretanas à base de óleo de mamona incorporada de dietanolamina como extensor de cadeia, visando a obtenção de propriedades iguais ou superiores às das poliuretanas atualmente existentes no mercado e que empregam a trietanolamina como extensor de cadeia.

Como objetivos específicos, o trabalho buscou:

-Caracterizar a estrutura química do poliol obtido a partir do óleo de mamona e a dietanolamina, de forma a certificar se o produto obtido é uma mistura física ou um produto de reação,

-Avaliar as propriedades reológicas, mecânicas e elétricas das poliuretanas obtidas a partir do óleo de mamona e dietanolamina , assim como o potencial dessas resinas quanto à substituição dos produtos já disponíveis no mercado, à base de óleo de mamona e trietanolamina.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Conceito de polímero

São considerados polímeros as moléculas relativamente grandes (macromoléculas), formadas por grande quantidade de moléculas menores. Essas moléculas menores, que se combinam umas com as outras para formar o polímero, são denominadas monômeros e as reações pelas quais elas se ligam são reações de polimerização (LUCAS et al., 2001).

Enquanto o termo macromolécula por si só sugere uma molécula grande, é conveniente rever esse significado e discutir qual o tamanho que uma molécula deve ter para realmente qualificá-la como uma macromolécula (MUNK, 1989).

Devido ao fato de haver milhares ou milhões de monômeros interligados, quando se fala em macromoléculas ou polímeros está se referindo necessariamente a materiais com massas molares na faixa de 103 a 106 . (ALLINGER,1976).

Assim sendo, é impraticável tentar escrever uma estrutura “única” e definitiva para polímero, uma vez que o polímero depende do ou dos monômeros usados na sua preparação. Caso o polímero resultante de uma polirreação possua massa molar pequena (inferior a 103), este recebe a denominação de “oligômero”, do grego oligos que significa “poucos” (STEVENS, 1999).

Uma outra definição considera que polímero é uma grande molécula composta pela repetição de pequenas unidades químicas simples. Em alguns casos a repetição é linear, em outros, a cadeia é ramificada ou interconectada para formar redes tridimensionais. “A unidade repetida do polímero é geralmente equivalente, ou aproximadamente, ao monômero, ou seja, o material de partida do qual o polímero é formado” (LUCAS et al, 2001).

2.2. Classificação dos Polímeros

2.2.1. Polímeros de condensação e adição

Os polímeros, de um modo geral, podem ser classificados em dois tipos, os polímeros de condensação, formados pela eliminação de pequenas moléculas, como a água, e polímeros de adição, formados por adições sucessivas de unidades moleculares repetidas (ALLINGER, 1976; ODIAN, 1991).

Existe outra forma de classificar, de acordo com o mecanismo de síntese, na qual os polímeros recebem a denominação de polímeros obtidos por polimerização por etapas ou por cadeia.

Essas duas formas (condensação – etapas e adição – cadeia), que normalmente são usadas como sinônimos possuem, na verdade, origens diferentes e podem ser causa de confusão. A classificação do tipo condensação – adição é aplicável à composição ou estrutura dos polímeros, já a classificação etapa – cadeia é baseada nos mecanismos das reações de polimerização (ODIAN, 1991).

Polimerização ou reação por etapas é inteiramente análoga à condensação para compostos de baixas massas molares. Na formação do polímero de condensação, que ocorre entre duas moléculas polifuncionais para produzir uma macromolécula, geralmente ocorre a eliminação de uma molécula pequena, tal como a água (BILLMEYER,1984).

Em função de certos polímeros naturais, CAROTHERS (1929) incluiu como polímeros de condensação aqueles cuja fórmula da unidade repetida perde certos átomos que estão presentes no monômero original de partida ou para o qual possa ser degradado. Desta forma, a celulose é considerada um polímero de condensação, uma vez que sua hidrólise fornece como produto a glucose, que constitui as unidades repetidas da celulose mais elementos da água (BILLMEYER,1984).

Existem certas ambigüidades nesta forma de classificação. Como exemplo disso, pode-se citar as polimerizações por abertura de anel e de monômeros cíclicos que podem proceder tanto pelo mecanismo em cadeia quanto pelo mecanismo em etapas, dependendo das condições reacionais e do iniciador empregado (LUCAS et al., 2001).

Além dessas formas, existem as poliuretanas (PUs), onde ocorre polimerização por uma reação de poliadição nucleofílica, porém com características cinéticas de policondensação. A reação de polimerização ocorre por etapas com aumento de viscosidade relativamente lento e não há a liberação de moléculas menores, que é uma característica nas reações de policondensação (MANO, 1994).

2.2.2. Outras formas usuais de se classificar os polímeros

Quanto à origem, estrutura da cadeia ou forma molecular, características tecnológicas e composição.

2.2.2.1. Quanto à origem

São exemplos de polímeros orgânicos naturais a seda e a lã (proteínas), o amido e a celulose do algodão e da madeira (polissacarídeos). Como exemplos de polímeros orgânicos sintéticos, cujos nomes são amplamente conhecidos, têm-se o polietileno (PE), a poliacrilonitrila (PAN) ou o politetrafluoretileno (PTFE ou Teflon) (SOLOMONS, 1996), dentre muitos outros.

2.2.2.2. Quanto à estrutura da cadeia ou forma molecular

As três formas estruturais principais nas quais as moléculas de polímero podem ser obtidas (Figura 2.1) são a linear, ramificada ou reticulada (LUCAS et al., 2001).

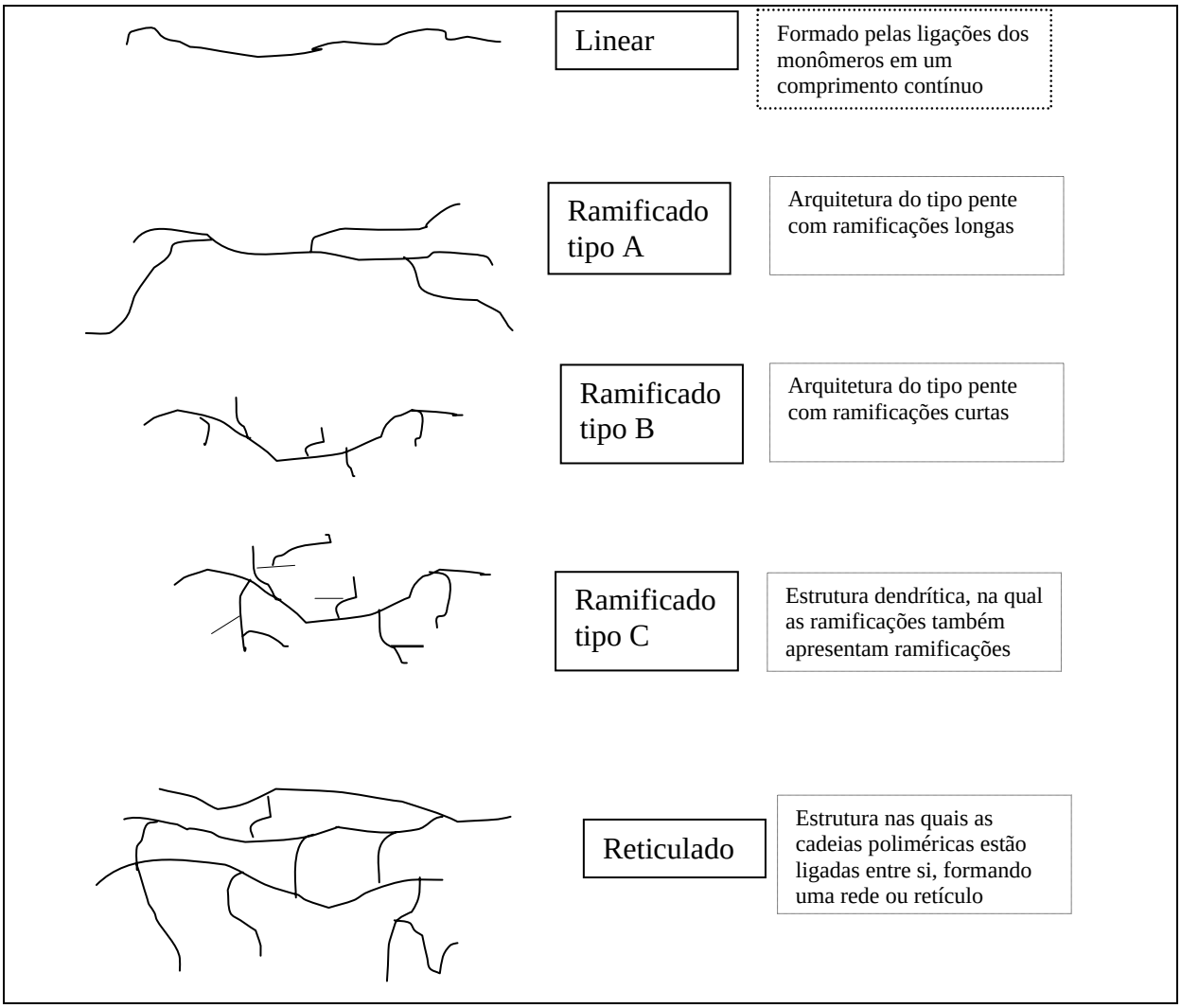


Figura 2.1 – Classificação de polímeros quanto à forma molecular fixada pelas ligações químicas – Fonte: (LUCAS et al. 2001).

2.2.2.3. Quanto às características tecnológicas

São denominados termoplásticos os materiais poliméricos lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento e não possuam ligações cruzadas em sua estrutura. Quase todos os polímeros produzidos por polimerização em cadeia são termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis são denominados de termorrígidos (MANO, 1994).

2.2.2.4. Quanto à composição

Quando o polímero possui um único tipo de unidade repetida é chamado de homopolímero (ALLINGER,1976).

Se ele possui dois ou três tipos diferentes receberá o nome de copolímero e terpolímero, respectivamente (ALLINGER,1976). No entanto, não há uma nomenclatura específica para polímeros que possuam mais de três tipos de meros.

Os copolímeros podem ser classificados em alternados, em bloco ou estatísticos (aleatórios), de acordo com a ordenação encontrada ao longo da cadeia polimérica. No primeiro caso, as unidades químicas diferentes dispõem–se em uma seqüência alternada do tipo (ABABAB), enquanto, no segundo caso, são seqüências de uma mesma unidade repetida que se alternam. Já, no último caso, observa-se que os meros são distribuídos ao acaso ao longo da cadeia polimérica (STEVENS, 1999).

No caso específico dos copolímeros em bloco (segundo caso), esses blocos podem apresentar-se também na forma de ramificações chamadas de “graft” ou enxerto (ODIAN, 1991).

Uma outra forma de se classificar os polímeros, em reações de adição, está relacionada ao tipo de reação e ao iniciador utilizado, onde o produto formado poderá obedecer a certa regularidade ou a total falta dela. Segundo essa regularidade, os polímeros são classificados como atáticos, sindiotáticos e isotáticos (NOGUEIRA, SILVA & SILVA, 2000).

No primeiro caso (Figura 2.2), a ordenação dos grupos substituintes com relação ao estereocentro é totalmente aleatória, ou seja, não apresenta nenhum tipo de regularidade, é disposta ao acaso (do grego *a*, sem + *taktikos*, ordem).

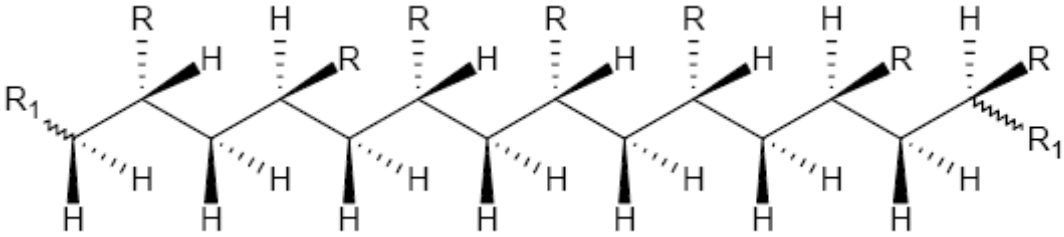


Figura 2.2 – Polímero atático, quando não há qualquer regularidade de orientação – Fonte: NOGUEIRA, SILVA & SILVA, 2000.

A segunda configuração possível para a cadeia carbônica é a sindiotática (Figura 2.3), onde os grupos substituintes se alternam regularmente de um lado e do outro ao longo da cadeia carbônica.

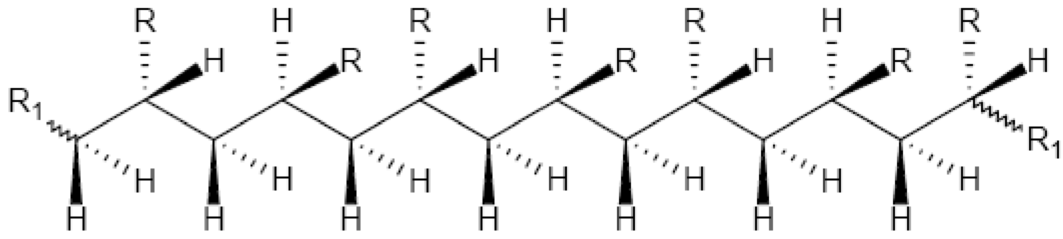


Figura 2.3 – Polímero sindiotático em que há alternância de orientação em relação ao plano da cadeia – Fonte: NOGUEIRA, SILVA & SILVA, 2000 .

Uma terceira possibilidade de disposição dos estereocentros é quando os grupos substituintes se distribuem regularmente de um mesmo lado da cadeia carbônica. A essa configuração dá-se o nome de isotática (Figura 2.4).

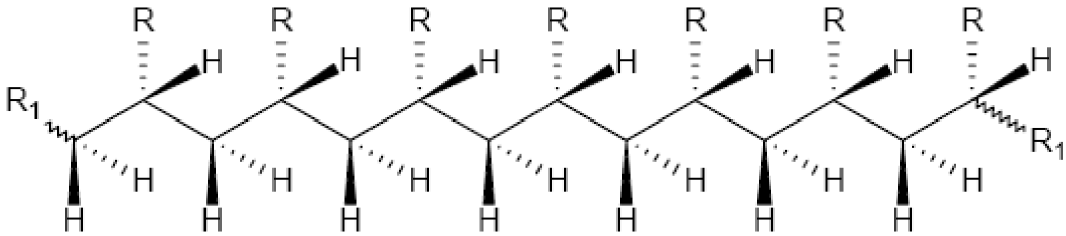


Figura 2.4 – Polímero isotático, em que os substituintes estão todos voltados para um mesmo lado do plano – Fonte: NOGUEIRA, SILVA & SILVA, 2000.

As denominações isotático e sindiotático vêm do grego taktikos (ordem) mais iso (o mesmo) e *syndio* (dois juntos). Antes de 1953, os polímeros de adição isotáticos e sindiotáticos eram desconhecidos. Naquele ano, porém, o químico alemão Karl Ziegler e o químico italiano, Giulio Natta anunciaram, independentemente um do outro, a descoberta de iniciadores que possibilitavam o controle estereoquímico das reações de polimerização.

Esses catalisadores ficaram conhecidos até hoje como “catalisadores” de Ziegler , Natta (SOLOMONS,1996).

2.3. Mecanismo de polimerização

Polimerização é o nome dado à reação de moléculas de baixa massa molar, denominadas monômeros, para a obtenção dos polímeros.

Existe uma significante diferença entre os mecanismos pelos quais a molécula do polímero é construída, podendo ser classificados como em etapas ou em cadeia (MUNK, 1989). As reações diferem, basicamente, na escala do tempo dos vários eventos da reação (STEVENS ,1999).

Nas reações de polimerização em etapas, o crescimento da molécula é relativamente lento e há a ocorrência, a partir dos monômeros, da formação de dímeros, trímeros, tetrâmeros, pentâmeros e assim por diante. Duas espécies moleculares quaisquer podem reagir entre si independentemente do curso da reação.

A situação para a polimerização em cadeia é totalmente diferente, uma vez que a macromolécula é formada quase que instantaneamente após o início da reação.

Outra forma de reação de polimerização é a que ocorre devido à abertura do anel de um monômero cíclico. Este tipo de polimerização pode ocorrer pelo mecanismo em etapas ou em cadeia, dependendo das particularidades do monômero de partida, das condições das reações e do iniciador empregado. O polímero obtido será o mesmo independentemente do mecanismo da reação (ODIAN,1991).

2.4. Técnicas de polimerização

Dependendo do meio em que uma polimerização ocorra, ela poderá ser classificada como sendo do tipo homogênea ou heterogênea (ODIAN,1991).

Esta classificação toma como base a condição da mistura inicial, ou seja, se esta é uma mistura homogênea ou heterogênea. Alguns sistemas homogêneos podem se tornar heterogêneos à medida que a polimerização se processa devido à insolubilidade do polímero no meio reacional.

Polimerizações em massa e em solução representam processos homogêneos; já as polimerizações em suspensão, interfacial, em emulsão e em fase gasosa são processos heterogêneos.

2.4.1. Polimerização homogênea

A polimerização em massa é o mais simples processo de polimerização e também o que sofre a menor possibilidade de contaminação. No entanto, esse processo é de difícil controle no caso de reações exotérmicas e de altas energias de ativação envolvidas que, associados ao efeito gel, dificultam a dissipação do calor.

Polimerização em massa, aplicada às reações em cadeia requer cuidados no controle da temperatura além de um efetivo e vigoroso processo de homogeneização, uma vez que a viscosidade do sistema em reação aumenta rapidamente a relativas baixas conversões. A viscosidade e a exotermia fazem com que o controle da temperatura seja bastante dificultado. Em função destas dificuldades, a polimerização em massa não é usualmente empregada, a não ser em casos onde se possa recorrer a situações de contorno, de forma que a viscosidade aumente gradativamente, tais como polimerização em estágios, baixas conversões em grandes reatores e, por final, conversão em finas camadas (ODIAN,1991).

A polimerização em solução supera muito as desvantagens apresentadas na polimerização em massa. O solvente atua como diluente e ajuda na dissipação do calor propiciando um melhor controle da temperatura. O solvente facilita também o processo de mistura mecânica, uma vez que ocorre uma acentuada diminuição na viscosidade do meio reacional. Contudo, essa técnica apresenta algumas desvantagens, como a necessidade de se utilizar solventes que não possuam impurezas para se evitar as indesejáveis reações paralelas ou o envenenamento do catalisador, além da dificuldade de se remover os traços finais do solvente, mesmo os mais voláteis (ODIAN 1991).

2.4.2. Polimerização heterogênea

Esse tipo de polimerização é extensivamente usado como forma de se contornar os problemas do controle térmico e da viscosidade. Existem vários tipos de polimerizações heterogêneas, tais como a polimerização em emulsão, interfacial, em fase gasosa e suspensão.

A primeira utiliza, além do monômero, um iniciador hidrossolúvel, um solvente, geralmente água, e um emulsificante, que pode ser o estearato de sódio,

os quais propiciam um meio adequado à formação de micelas em meio heterogêneo (MANO, 1999).

A polimerização em suspensão, também conhecida como polimerização em contas ou em pérolas, ocorre suspendendo-se o monômero como gotas (fase descontínua) em água (fase contínua). Neste tipo de polimerização são empregados dispersantes, surfactantes ou estabilizantes de suspensão, para garantir que as partículas dos polímeros permaneçam em suspensão (ODIAN,1991).

Outro processo de polimerização que teve início na II Grande Guerra para a obtenção de borracha sintética a partir de butadieno e estireno foi a polimerização em emulsão, que se refere a um processo para a polimerização em cadeia e envolve monômeros na forma de emulsão (dispersões coloidais). O processo possui certa semelhança com a polimerização por suspensão, mas é totalmente diferente em mecanismo e características da reação. A polimerização em emulsão difere da polimerização em suspensão no tipo e no tamanho menor das partículas em que a polimerização ocorre; no tipo do iniciador empregado e na dependência da massa molar do polímero com os parâmetros da reação (ODIAN,1991).

2.5. Massa molar

A massa molar de um polímero é de fundamental importância para sua aplicação. O interesse e o uso das propriedades mecânicas associadas aos materiais poliméricos são conseqüência de suas altas massas molares.

As propriedades mecânicas mais importantes, como resistência mecânica, dependem e variam consideravelmente com a massa molar, como mostra a Figura 2.5.

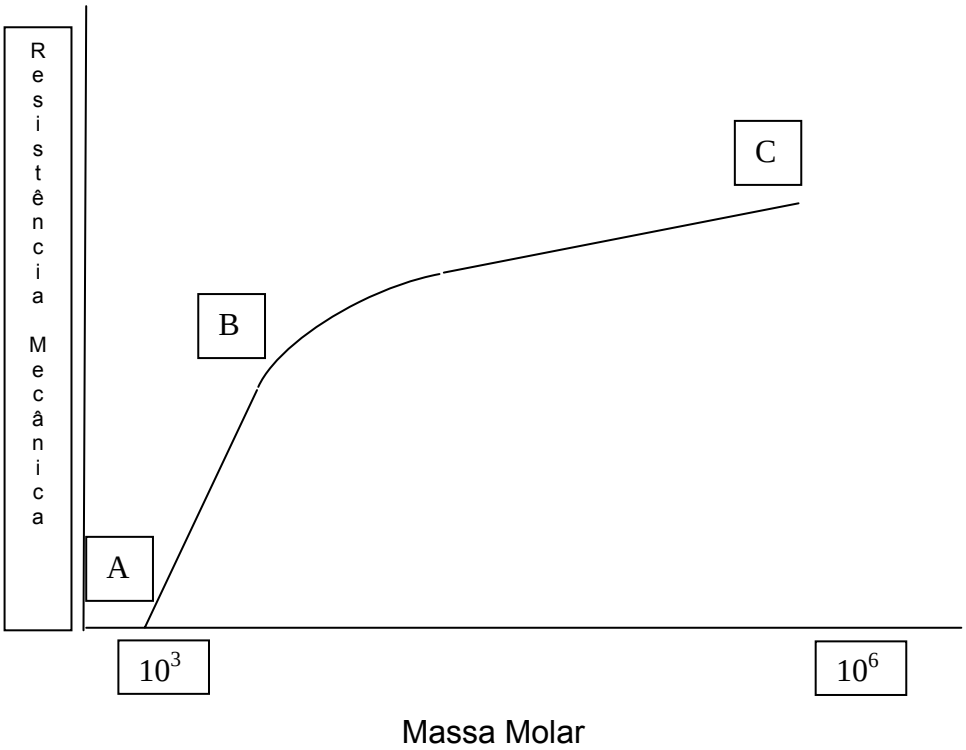


Figura 2.5 – Dependência das tensões mecânicas com a massa molar do polímero - Fonte: ODIAN, 1991

A Figura 2.5 mostra que existe uma massa molar mínima, usualmente da ordem de 10^3, a partir da qual a resistência mecânica cresce significativamente (ODIAN,1991). Acima do ponto A, a resistência mecânica aumenta rapidamente com o aumento da massa molar até atingir o ponto B e, a partir daí, as mudanças ocorrem de forma mais lenta, até alcançar o valor limite C. O ponto crítico B geralmente corresponde à massa molar mínima para um polímero começar a exibir desempenho mecânico suficiente para ser usado.

A massa molar adequada para a aplicação dos diferentes polímeros depende do tipo de polímero e das suas forças intermoleculares. Polímeros em cuja cadeia encontram-se forças intermoleculares fortes, tais como poliamidas e poliésteres, desenvolvem propriedades suficientes para serem úteis a baixos valores de massas molares, comparado aos que possuem forças intermoleculares mais fracas.

Existem diversas formas de se determinar a massa molar média dos polímeros, quer sejam métodos de análise dos grupos funcionais químicos ou físicos, tais como determinação das propriedades coligativas, espalhamento de luz ou ultra-centrifugação ou ainda pela determinação da viscosidade de soluções diluídas (BILLMEYER,1984).

Os valores encontrados variam de um método para outro devido ao fato de que as propriedades medidas são influenciadas diferentemente pelos diferentes tamanhos das moléculas do polímero. Alguns métodos são mais sensíveis às moléculas de maior massa molar, enquanto outros às de menor massa molar. De qualquer forma, a massa molar média é determinada experimentalmente pela contagem das moléculas na amostra do polímero (ODIAN,1991).

2.6. Estado físico

Polímeros sólidos diferem dos compostos de baixa massa molar na natureza de seus estados físicos ou morfologia. A maioria dos polímeros possui simultaneamente características de sólidos cristalinos e líquidos altamente viscosos.

Os termos *cristalino* e *amorfo* são usados para indicar a ordem ou desordem das regiões poliméricas, respectivamente. Os polímeros conhecidos constituem um espectro de materiais que vão desde os completamente amorfos até aos que apresentam baixa, moderada ou alta cristalinidade. O termo semicristalino é usado para polímeros parcialmente cristalinos, enquanto os completamente cristalinos, na verdade, raramente são encontrados (ODIAN,1991)(MANO, 1994).

2.7. Técnicas de caracterização de polímeros

Neste item serão discutidas algumas técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho.

- Espectrometria de ressonância magnética nuclear - NMR
- Cromatografia em camada delgada
- Reologia
- Ensaio mecânico-dinâmico – DMA
- Ensaio elétrico

2.7.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – NMR

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) é uma forma de espectroscopia de absorção, semelhante à espectroscopia de infravermelho ou de ultravioleta. Sob condições apropriadas em um campo magnético, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofreqüência, em uma freqüência governada pelas características estruturais da amostra. A absorção é função de determinados núcleos da molécula. Um espectro de NMR é um registro gráfico das freqüências dos picos de absorção contra suas intensidades (SILVERSTEIN, et.al. 1994).

O momento angular de uma carga em movimento pode ser descrito em termos do "número de spin" (I), que pode assumir os valores de 0, ½, 1, 2/3, etc. Quando o número spin é igual a zero, corresponde a um núcleo que não gira em torno do seu eixo. O número de spin I pode ser determinado a partir da massa atômica e do número atômico de uma determinada substância. Vários núcleos possuem um número de spin, "I", de 1/2 (^{1}H; ^{3}H; ^{13}C; ^{15}N; ^{19}F; ^{31}P) e, portanto, uma distribuição de carga esférica e uniforme. Dentre estes, os mais amplamente utilizados na espectrometria de NMR são o Hidrogênio ^{1}H e o Carbono ^{13}C.

Para as aminas alifáticas, como no caso das utilizadas no presente trabalho, o hidrogênio ligado a um átomo de nitrogênio pode sofrer troca rápida, intermediária ou lenta. Se a troca é rápida, o hidrogênio ou hidrogênios ligados ao nitrogênio são desacoplados do átomo de hidrogênio do carbono α. O pico de NH aparece como um singlete agudo e os hidrogênios dos carbonos α não sofrem desdobramentos (SILVERSTEIN, et.al.,1994) .

Diferentemente da espectroscopia de hidrogênio, que sofreu um rápido desenvolvimento já nos anos 50, a utilização do carbono 13 para a observação do esqueleto de carbonos que constituem uma molécula tornou-se prática comum somente no início dos anos 70.

Essa defasagem deu-se, principalmente, devido à baixa abundância isotópica do ^{13}C, que é de somente 1,1% da de 12C e sua sensibilidade ser de apenas 1,6% em relação ao ^{1}H. As quantidades de amostra tinham que ser extremamente grandes e o tempo de ensaio proibitivamente longos para a obtenção dos espectros. A técnica se tornou acessível e segura com a disponibilidade de instrumentação FT

(transformada de Fourrier), que permite a irradiação simultânea de todos os núcleos de ^{13}C (SILVERSTEIN, et.al. 1994).

2.7.2. Cromatografia

A cromatografia é uma técnica da Química Analítica utilizada para a separação de misturas de substâncias. De maneira mais completa, a técnica baseia-se no princípio da adsorção seletiva (que não deve ser confundida com absorção), um tipo de adesão superficial.

Compostos com diferentes polaridades são facilmente separáveis e purificáveis mediante a cromatografia. Devido à afinidade dos grupos hidroxila por certo número de adsorventes, pode-se obter excelentes separações de uretanas e álcoois etílico e metílico.

A técnica de cromatografia foi descoberta em 1906 pelo botânico italiano naturalizado russo Mikahail Tswett, mas não foi largamente utilizada até os anos 30. Tswett separou pigmentos de plantas (clorofilas) adicionando um extrato de folhas verdes em éter de petróleo sobre uma coluna com carbonato de cálcio em pó em um tubo de vidro vertical. Enquanto a solução percolou através da coluna, os componentes individuais da mistura migraram para baixo em velocidades diferentes e, então, a coluna apresentou-se marcada com gradientes horizontais de cores. A esse gradiente deu-se o nome de *cromatograma* (GEOCITIES, 2006).

A cromatografia é uma excepcional e versátil técnica de separação que, em suas diversas formas, é sempre muito utilizada como técnica analítica.

Em toda separação cromatográfica existem 2 fases que podem ser sólidas, líquidas ou gasosas. A amostra é introduzida na fase móvel e os componentes da amostra distribuem-se na fase estacionária a partir da fase móvel.

Os componentes despendem diferentes tempos na fase estacionária, determinados pela estrutura dos componentes e as duas fases. Se, por sua característica, um componente permanecer muito tempo na fase móvel, ele se moverá rapidamente e, evidentemente, se ele dispensar longo tempo na fase estacionária, se moverá mais lentamente (WILCOX & WILCOX, 1995).

O mais clássico exemplo de cromatografia é a cromatografia em papel, também conhecida como cromatografia planar (LUCAS, 2001). Neste tipo de cromatografia, uma amostra líquida flui por uma tira de papel adsorvente vertical,

onde os componentes são carreados até locais específicos em função da polaridade da celulose. A cromatografia em papel é uma das técnicas mais simples e que requer menos instrumento para realização e, embora apresente as maiores restrições em termos analíticos, ainda hoje é bastante utilizada em separações qualitativas (BECKER et. al, 1992). De forma semelhante existe a cromatografia em camada delgada ou cromatografia em capa fina ou ainda cromatografia em sílica, técnica escolhida para o presente trabalho, onde a fase estacionária é constituída por uma fina camada de sílica sobre um suporte de vidro ou alumínio.

2.7.3. Reologia

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria; ela analisa as respostas (deformações ou tensões) de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou uma deformação. O material pode estar tanto no estado líquido como no estado gasoso ou sólido. Os materiais poliméricos, sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que apresentam ao mesmo tempo características tanto de materiais sólidos como de materiais líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevada massa molar (BRETAS e D' ÁVILA, 2000).

Em reologia, a diferença entre um material sólido e um líquido é estabelecida pela relação entre o tempo natural ou característico de relaxação do material, dado por λT, e o intervalo de tempo no qual foi aplicada a deformação ou tensão. Esse tempo está associado ao tempo necessário para o material realizar os movimentos moleculares mais lentos (BRETAS e D' ÁVILA, 2000).

A elevada massa molar das macromoléculas faz com que estas adquiram inúmeras conformações, o que leva ao emaranhamento e desemaranhamento entre elas, fazendo com que formem entre si laços ou nós temporários dinâmicos, já que as macromoléculas estão em contínuo movimento. A intensidade e a duração desses emaranhamentos determinarão o tempo de relaxação do material após a aplicação de uma tensão ou deformação, já que as macromoléculas sempre tenderão a voltar ao seu estado de equilíbrio, ou seja, adquirir conformações de cadeias aleatórias (BRETAS e D' ÁVILA, 2000).

Quando um fluido apresenta uma relação linear entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ou taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), esse fluido é

chamado de fluido Newtoniano e obedece a Equação 2.1, onde μ é conhecido como viscosidade Newtoniana.

Equação 2.1

$$\tau_{ij} = \mu \times \dot{\gamma}$$

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade em que o fluido se movimenta.

A Figura 2.6 mostra, esquematicamente, as forças que atuam quando uma "placa" de fluido desliza sobre outra. O atrito entre o fluido e a superfície móvel causa a "torsão" do fluido. A força necessária para essa ação é a medida da viscosidade do fluido (BERTULANI, 2005)

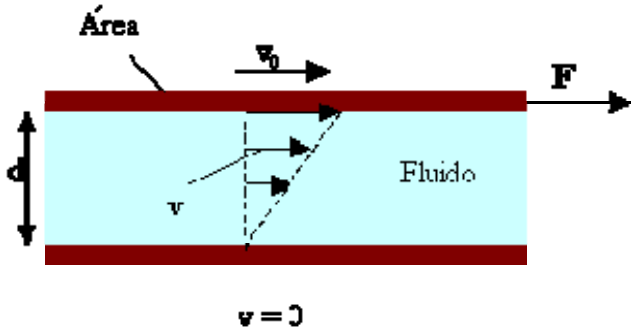


Figura 2.6 - Pressão laminar de um fluido entre duas placas – Fonte: BERTULANI, 2005.

Quando a relação entre a tensão e a taxa de deformação não é linear, o fluido foge ao comportamento Newtoniano, podendo assumir comportamentos de um fluido pseudoplástico ou dilatante.

No comportamento pseudoplástico a viscosidade diminui com a taxa de cisalhamento e, no caso dos dilatantes, ocorre o inverso. Em ambos os casos a viscosidade pode ser representada pela lei das potências da viscosidade (BRETAS e D' ÁVILA, 2000).

As curvas na Figura 2.7 mostram o comportamento dos fluidos quando submetidos a um processo de cisalhamento.

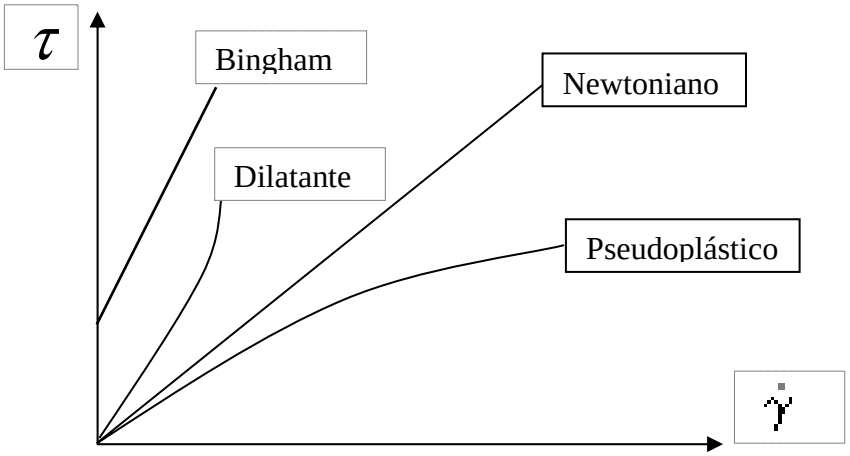


Figura 2.7 -Comportamento dos fluidos de Binghan, dilatante, newtoniano e pseudoplástico com relação à taxa de cisalhamento.

2.7.3.1. Método oscilatório de análise

Dos vários métodos de análise das propriedades mecânicas de um sistema polimérico, os métodos estático e dinâmico são os mais utilizados (ANSETH et. al., 1996). O primeiro trabalha com a tensão de alongamento do material, enquanto que o segundo pode ser aplicado para testes em modelo oscilatório de cisalhamento que, por sua vez, é considerado um método não-destrutivo. Nesse tipo de análise, o regime oscilatório faz com que a tensão e a deformação mudem sinusoidalmente. Dessa forma, esse método é capaz de separar as propriedades elásticas e viscosas, enquanto que o método de cisalhamento sem oscilação leva apenas a uma caracterização integrada (KAVANAGH et. al., 1998).

A oscilação sinusoidal utiliza um sistema de placas paralelas ou cone-placas (Figura 2.8), no qual uma das placas se movimenta com uma velocidade angular wo de forma oscilatória em relação à outra. Uma limitação desse tipo de equipamento é a impossibilidade de se medir propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento (FERRY, 1980).

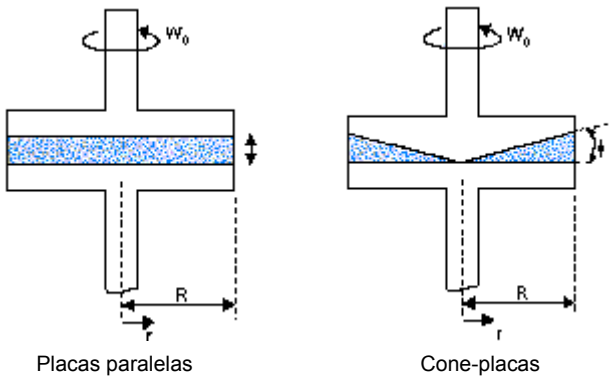


Figura 2.8: Esquema de um sistema de placas – Fonte: BRETAS et.al., 2000.

Ao se aplicar uma tensão τo em uma amostra, ela deformará dependendo da relação das propriedades elásticas e viscosas do material, a amplitude de deformação γo não é necessariamente alcançada no mesmo tempo que a amplitude de tensão τo. Em geral, há uma diferença de fase δ entre a tensão e a deformação, que possui valores entre 0° e 90° (Figura 2.9), e é característico de materiais viscoelásticos. A partir desses dados, pode-se determinar o coeficiente de amortecimento tan δ, através da Equação 2.2

Equação 2.2

$$\tan\delta = \frac{G'}{G''}$$

Para um material perfeitamente elástico, a onda de tensão estará exatamente na mesma fase da onda de deformação resultante, de forma que a diferença de fase seja 0°. No entanto, para sistemas puramente viscosos, a onda de deformação se encontra a 90° fora de fase da onda de tensão.

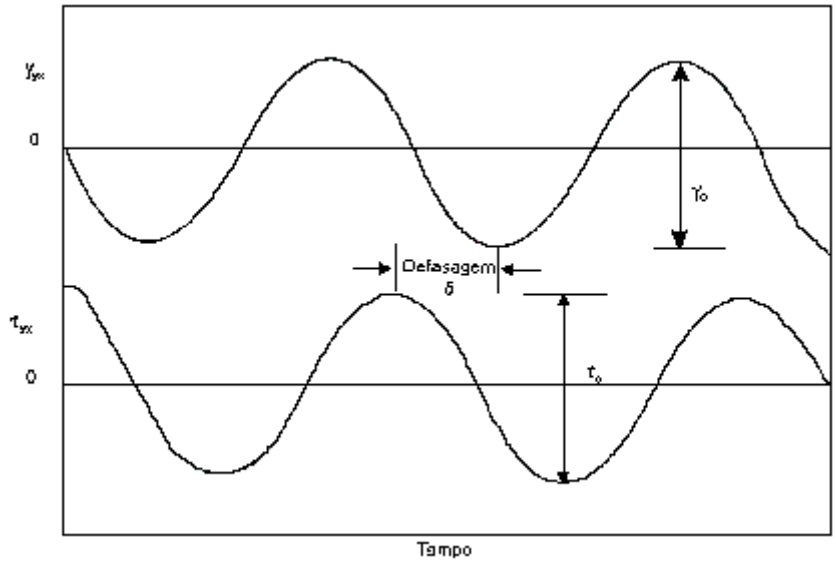


Figura 2.9 - Fluxo oscilatório em cisalhamento, utilizando placas paralelas – Fonte BRETAS et.al., 2000.

Os componentes elástico (em fase) e viscoso (fora de fase) da onda de tensão podem ser definidos como módulo de estocagem ou de elasticidade G' e módulo de perda ou de viscosidade G'', respectivamente (KAVANAGH et.al., 1998). Nas medidas dinâmicas, é feita a determinação da energia que é estocada em um polímero e é reversivelmente emitida por ele em cada meio ciclo (Figura 2.10). Uma medida dessa energia corresponde ao módulo de estocagem de deformação elástica, ou simplesmente módulo de estocagem ou armazenamento G'. Por outro lado, a resistência de um polímero em deformar é causada pela dissipação de energia, ou seja, a conversão de uma parte do trabalho de deformação em calor a cada ciclo, a qual não pode ser recuperada com a remoção da força externa (SHENOY, 1999). As cadeias poliméricas são encontradas, normalmente, na forma emaranhada, e é exatamente esse emaranhamento que fornece resistência à deformação, sendo o principal responsável pela sensibilidade dos testes reológicos. E essa resistência de um corpo à deformação que é caracterizada pelo módulo de perda G'' (TAGER, 1978).

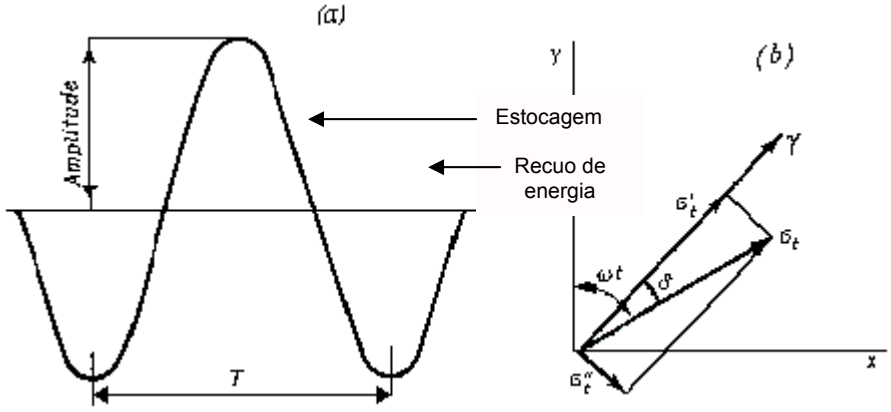


Figura 2.10: Diagrama da estocagem e recuo da energia elástica em regime sinusoidal de deformação de um sistema polimérico (a); e diagrama de vetores ilustrando a perda dissipativa no caso da deformação cíclica em um meio viscoelástico (b) – Fonte: TAGER, 1978.

Portanto, para a avaliação de um experimento oscilatório, faz-se uso da Equação 2.3:

Equação 2.3

$$\tau_o = G^* . \gamma_o$$

Onde G* é o módulo complexo. Logo, assim como o módulo de estocagem G' é representativo para as propriedades elásticas de um material, o módulo de perda G'' corresponde ao componente viscoso, e ambos os módulos são definidos pelas equações 2.4 e 2.5:

Equação 2.4

$$G' = G^* . \cos\delta$$

Equação 2.5

$$G'' = G^* . \mathrm{sen}\,\delta$$

Para materiais perfeitamente elásticos, onde a diferença de fase é de 0o, o cos δ é igual a 1. E dessa forma, G' refletirá o caráter integral de G*. O mesmo acontece para materiais puramente viscosos, uma vez que, a um desvio de 90o, o sen δ é também igual a 1.

2.7.4. Ensaio mecânico dinâmico – DMA

DMA – Dynamic Mechanical Analysis – é uma técnica usada para se avaliar o desempenho mecânico de uma grande gama de materiais. DMA difere dos demais dispositivos de determinação de propriedades mecânicas em dois aspectos principais. Os equipamentos tradicionais de determinação da tensão de ruptura por tração apresentam resultados baseados apenas no componente elástico, porém, em muitas aplicações o componente viscoso é crítico. É ele quem determina, por exemplo, a resistência ao impacto. Outro aspecto importante é que os equipamentos de determinação da tensão de ruptura por tração atuam principalmente fora da região de viscoelasticidade linear. O DMA trabalha principalmente na região de viscoelasticidade linear e é, então, mais sensível à estrutura do material a ser ensaiado (T.A.Instruments).

Embora a grande aplicação do DMA seja a análise dinâmico mecânica, ensaios estáticos de tração e deformação, fora da região de viscoelasticidade linear, podem ser efetuados com elevada precisão e reprodutibilidade.

2.7.5. Ensaio elétrico – constante dielétrica

Um capacitor ou condensador (Figura 2.11) é um componente que armazena energia em um campo elétrico, acumulando um desequilíbrio interno de carga elétrica (WILLIAMS, 1970).

Qualquer condutor isolado é capaz de reter, até certo ponto, uma quantidade de carga elétrica, que poderá ser aumentada, provocando um aumento do potencial, com relação à terra ou outra superfície condutora, até que este potencial se torne tão elevado a ponto de ocorrer descarga na forma de centelha ou arco (WILLIAMS, 1970).

Em geral, os capacitores típicos são constituídos de dois eletrodos ou placas que armazenam cargas opostas. Estas duas placas são condutoras e são separadas por um isolante ou por um dielétrico. A carga é armazenada na superfície das placas, no limite com o dielétrico e, devido ao fato de cada placa armazenar cargas iguais, porém opostas, a carga total no dispositivo é sempre zero. A área das placas, sua distância de separação, e o caráter do material isolante que as separa

determinarão até que ponto o capacitor pode ser carregado, o que é constante para determinado capacitor (WILLIAMS, 1970).

A propriedade que estes capacitores têm de armazenar energia elétrica sob a forma de um campo eletrostático é chamada de capacitância (C) e é medida pelo quociente da quantidade de carga (Q) armazenada pela diferença de potencial ou voltagem (V) que existe entre as placas, conforme a Equação 2.6,

Equação 2.6

$$C = \frac{Q}{V}$$

onde

C = Capacitância

Q = quantidade de carga em cada placa

V = diferença de potencial entre as placas condutoras

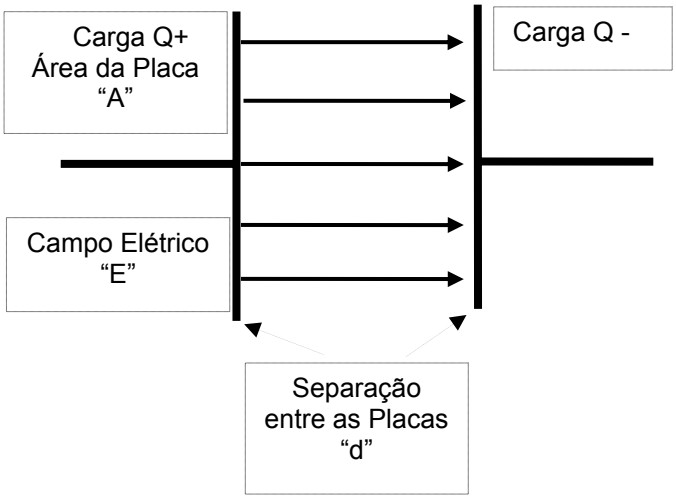


Figura 2.11 – Esquema de um capacitor.

Quando uma diferença de potencial, V=Ed, é aplicada às placas deste capacitor simples, surge um campo elétrico entre elas. Este campo elétrico é produzido pelo acúmulo de carga nas placas.

Pelo sistema internacional (SI), um capacitor tem a capacitância de um Farad (F) quando um Coulomb de carga causa uma diferença de potencial de um volt (V) entre as placas. O Farad é uma unidade de medida considerada muito grande para circuitos práticos, por isso, são utilizados valores de capacitâncias expressos em microfarads (μF), nanofarads (nF) ou picofarads (pF). Os materiais utilizados para separar as placas dos capacitores são chamados de dielétricos (Williams, 1970).

A razão entre a capacitância com determinado material entre as placas de um capacitor e a capacitância contendo ar ou vácuo entre as placas é chamada de constante dielétrica (ξ) do material (WILLIAMS, 1970)

Equação 2.7

$$\xi = C_{(do\ material)} / C_{(ar)}$$

2.8. Óleo de mamona

O Brasil já ocupou a liderança da produção mundial de bagas de mamona nos anos de 1977 a 1979, respondendo por cerca de 40% da produção mundial de 927 mil toneladas, com uma produtividade média de 925 Kg/ha, somente inferior ao obtido na Tailândia, cerca de 1.070 Kg/ha. A maior safra no país foi obtida em 1979, cerca de 325 mil toneladas, colhidas numa área de 375 mil hectares (MIC/STI, 1985). Em função dos novos conceitos de produção e com o domínio da China e Índia, a produção no Brasil praticamente desapareceu, sendo colhidas cerca de 60 mil toneladas em 2003-2004. Contudo, em função dos desenvolvimentos envolvendo o Biodiesel, existe novamente, por parte do governo (como tem sido amplamente divulgado nos meios de comunicação), uma tendência ao incentivo dessa cultura visando recolocar o Brasil no rol dos grandes produtores e pesquisadores, não só das variedades desse cultivar, bem como dos derivados que podem ser obtidos da mamona (EMBRAPA, 2005).

O óleo de mamona é um poliol trifuncional de origem vegetal, cujas propriedades se prestam a várias reações que permitem sua transformação em diversos produtos. Dentre eles se encontram as resinas à base de poliuretana, cuja resistência a solventes e produtos residuais oxidantes, além de baixa absorção de água, sugere uma boa aplicabilidade em encapsulamento de componentes eletro-eletrônicos e bloqueio de cabos telefônicos (PROQUINOR, 2004).

A Figura 2.12 mostra uma representação estrutural da molécula do óleo de mamona, destacando as hidroxilas que são de vital importância para as reações de formação das poliuretanas.

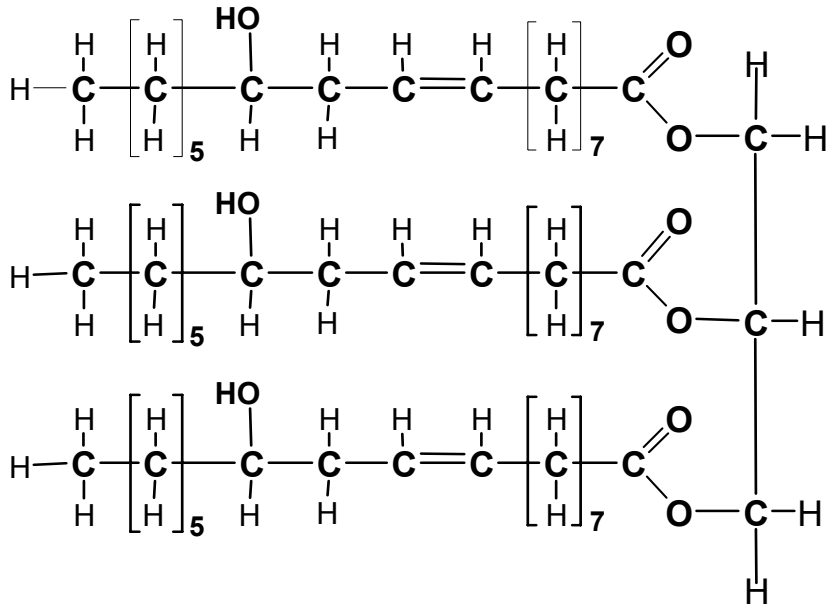


Figura 2.12: Representação estrutural do óleo de mamona, com destaque para os grupos hidroxila.

A composição dos ácidos graxos do óleo de mamona, praticamente a mesma em qualquer parte do mundo onde seja cultivado, se encontra disposta na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do óleo de mamona (COSTA et. al. 2004).

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

Os grupos hidroxila no óleo de mamona o levam a uma combinação única de propriedades físicas: viscosidade e massa específica relativamente altas, solubilidade em álcool em qualquer proporção e solubilidade limitada em solventes derivados do petróleo (MIC / STI, 1985).

Cerca de 90% dos ácidos graxos presentes no óleo de mamona se constituem no ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-oleico), sendo os 10% restantes referentes a ácidos graxos não-hidroxilados, principalmente, os ácidos oleico e

linoleico, o que confere ao óleo de mamona uma funcionalidade média igual a 2,7 (NGOC et al.,1996).

O valor do índice de hidroxilas é de 163 mg de KOH/g e trata-se de um produto obtido com alto grau de pureza, recomendado para emprego em poliuretanas por permitir reações que formam cadeias interconectadas, gerando resinas de relativa resistência à abrasão e dureza em torno de 40 Shore A1.

As características estruturais e funcionais não somente atribuem ao óleo de mamona algumas de suas propriedades intrínsecas, como a elevada viscosidade ou sua miscibilidade em álcool, mas, também, contribuem para a reatividade desse composto, tornando-o acessível a muitas reações químicas (MIC/STI, 1985).

A literatura tem mencionado resinas obtidas a partir de reações entre a dietanolamina e ácidos graxos de fontes variadas, tais como castanha de caju, soja, linhaça e canola (DUTTA and KARAK, 2005). Porém, tem sido comum a utilização de ésteres intermediários obtidos a partir da reação desses ácidos graxos com metóxido de sódio e o emprego de catalisadores ácidos ou alcalinos.

A transesterificação é uma reação clássica dos ésteres, constituída de etapas de substituição e eliminação. Os ésteres apresentam reações de substituição nucleofílica típica dos derivados dos ácidos carboxílicos. O ataque ocorre pelos grupos –OH, -OR ou –NH2 no carbono da carbonila deficiente de elétrons (sítio eletrofílico). Reações desse tipo ocorrem com facilidade na presença de ácidos, pois o H+ liga-se ao oxigênio do grupo carbonila tornando-o ainda mais eletrofílico, portanto, mais susceptível ao ataque nucleofílico (Morrison e Boyd, 1995).

2.9. Etanolaminas

As etanolaminas são produtos derivados da amônia. A síntese desses produtos ocorre quando amônia e óxido de eteno reagem para formar a mais simples das etanolaminas, a monoetanolamina – MEA. Reagindo-se MEA com óxido de eteno produz-se o dietanolamina (DEA), e a partir desta, adicionando-se mais óxido de eteno, chega-se a trietanolamina (TEA) (Oxiteno, 2006).

1 SHORE é uma unidade de determinação de dureza para materiais de quaisquer espécies. Usualmente são utilizadas as unidades “Shore A” para os materiais macios e “Shore D” para os mais rígidos.

As etanolaminas têm, como uma de suas aplicações, o uso como extensores de cadeias em reações de polimerização das poliuretanas.

O esquema das reações de obtenção destes compostos e suas estruturas moleculares é mostrado na Figura 2.13.

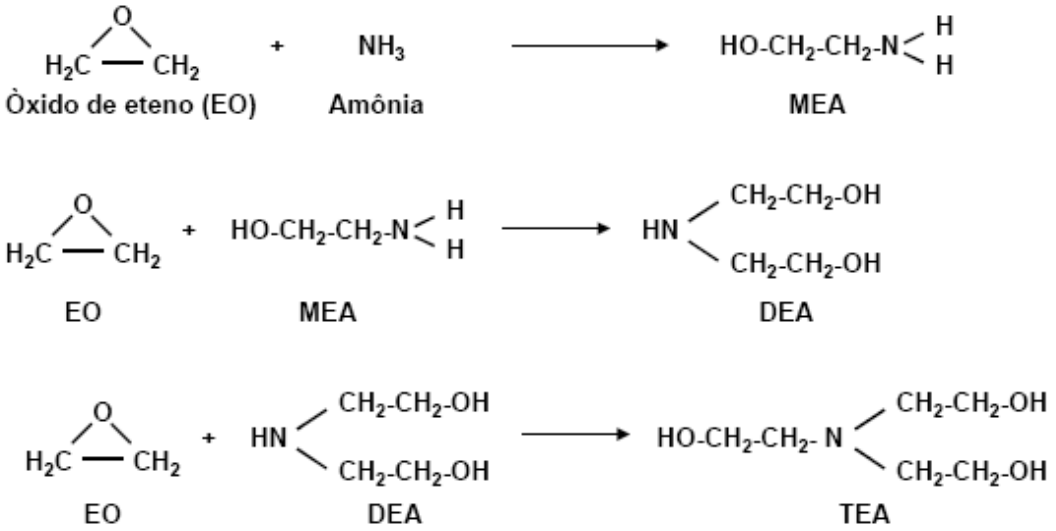


Figura 2.13 - Esquema de formação das etanolaminas. Fonte: Oxiteno, 2006.

Monoetanolamina, dietanolamina e trietanolamina são produtos pouco voláteis à temperatura ambiente, higroscópicos, de odor amoniacal, podendo apresentar-se na forma sólida ou líquida, dependendo da temperatura e do grau de pureza (Oxiteno, 2006).

As aminas, como o amoníaco, são compostos moderadamente polares; elas têm pontos de ebulição que são mais altos do que aqueles dos alcanos, mas geralmente são mais baixos do que os dos álcoois de massa molar comparável.

As moléculas de aminas primárias e secundárias podem formar ligações hidrogênio fortes entre elas e a água. As moléculas de aminas terciárias não podem formar ligações hidrogênio umas com as outras, mas podem formar esse tipo de ligação com as moléculas de água ou com outros solventes hidroxilados (MORRISON e BOYD 1995; SOLOMONS, 2006).

Para o presente trabalho, foi escolhida a dietanolamina (DEA), como extensor de cadeia para o óleo de mamona, devido à sua semelhança funcional com a trietanolamina (TEA) e facilidade na aquisição e manuseio. A DEA apresenta um hidrogênio ligado diretamente ao nitrogênio, o que poderá fazer com que o poliol resultante da reação da dietanolamina com o óleo de mamona apresente

comportamento diferente daquele obtido a partir da trietanolamina (TEA) que possui, em sua composição, três grupos substituintes idênticos e bem mais volumosos que o hidrogênio (Figura 2.13).

A dietanolamina tem sido empregada na preparação de resinas de poliesteramida, a partir do óleo de Nahar (Mesua ferrea). Mesua ferrea é uma oleaginosa abundante no nordeste da Índia, cuja semente contém altos teores de óleo, em especial triglicerídeos dos ácidos linoleico, oleicos, palmítico e esteárico. As resinas de poliesteramida, provenientes da Mesua ferrea, apresentam melhor desempenho com relação à resistência química, adesão, dureza e brilho do que as resinas de poliéster desse óleo (MAHAPATRA, 2004 e KARAK, 2004).

2.10. Poliuretanas

Poliuretanas (PUs) constituem uma importante classe de produtos que vão desde géis, espumas até as fibras, passando pelos elastômeros, e todos com excelentes propriedades e aplicações nos mais variados setores. Elastômeros típicos de PU são copolímeros multi-blocos (AB)n onde se alternam as fases flexíveis, constituídas pelo poliol poliéter ou poliéster e os domínios rígidos, segmentos de poliuretana ou poliuréia.

A incompatibilidade termodinâmica desses segmentos faz com que ocorra separação das microfases dos domínios flexíveis e rígidos. O grau de separação das microfases é afetado por fatores como composição química e método de síntese. A separação dessas microfases é responsável pelas excelentes propriedades dos elastômeros de poliuretana (PEIZHONG, et.al. 2006).

Os tipos de poliuretanas elastoméricas disponíveis no mercado incluem os elastômeros termoplásticos, os obtidos da mistura de componentes reativos, as fibras elastoméricas e vários sistemas mono ou bi-componentes utilizados como revestimentos para tecidos ou outros substratos flexíveis.

Uma outra classe de elastômeros se encontra sob a forma de pós de borrachas de poliuretana, que são processados como carga pelos métodos tradicionais usados na indústria da borracha.

Quase todos esses elastômeros são baseados na segmentação dos blocos da estrutura molecular geral (AB)n alternada (STEVENS, 1999).

Os elastômeros de poliuretana podem ser obtidos em uma larga faixa de dureza e, quando curados, são mecanicamente resistentes e possuem boa resistência a muitos solventes, exceto ácidos e bases fortes, agentes oxidantes e a poucos solventes polares. Elastômeros de poliuretana são usualmente obtidos a partir dos diisocianatos aromáticos, tais como o diisocianato de tolueno (TDI) e o diisocianato de difenilmetano (MDI), porém existe uma grande tendência no emprego do MDI destilado e produtos derivados, além do ainda pequeno consumo de diisocianato de diciclohexilmetano hidrogenado (HMDI) e diisocianato de isoforona (IPDI) para a confecção de revestimentos com alta resistência à descoloração pela luz (WOODS, 1987).

Outra classe de produtos utilizados para conferir propriedades específicas na confecção das poliuretanas são os extensores de cadeia e agentes de formação de ligações cruzadas, que normalmente são polióis de baixa massa molar ou poliaminas. Em muitas situações, eles são conhecidos como agentes de cura. Os extensores de cadeia são substâncias bifuncionais, como glicóis, diaminas ou hidroxiaminas. Já os agentes formadores de ligações cruzadas possuem funcionalidade maior ou igual a três. Os extensores de cadeia são utilizados nas poliuretanas flexíveis, tais como espumas flexíveis, elastômeros microcelulares entre outros. Estes reagem com os diisocianatos para formar um segmento de poliuretana ou poliuréia no polímero.

Além desses produtos, outros são constantemente utilizados nas poliuretanas, tais como agentes de expansão, surfactantes, cargas, retardantes de chama, etc (WOODS,1987).

3. Procedimento Experimental

3.1. Materiais

Foram utilizados no presente trabalho os seguintes materiais:

Óleo de mamona tipo I – (OM) – $\overline{MM}n$=928 g/mol; IOH=162 mgKOH/g - Proquinor Produtos Químicos do Nordeste Ltda; dietanolamina –(DEA) ($C_4H_{11}O_2N$) – $\overline{MM}n$ = 105,14 g/mol ; IOH = 1013,15 mgKOH/g – Oxiteno; trietanolamina – (TEA) – ($C_6H_{15}O_3N$) – MMn = 149,19 g/mol, IOH= $\overline{1130}$ mgKOH/g – Dinâmica; diisocianato de isoforona (IPDI) (3 isocianatometil-3,5,5 trimetilciclo hexil isocianato) – $\overline{MM}n$ = 222,3 g/mol – INCO = 37% – Sigma; dibutil dilaurato de estanho (DBTL) $[CH_3(CH_2)_{10}CO_2]_2Sn[(CH_2)_3CH_3]_2$ - $\overline{MM}n$ = 631,56 g/mol – Aldrich Chemical Company Inc. – USA; piridina, álcool isopropílico – Vetec; ácido clorídrico - Synth; hidróxido de potássio, álcool etílico absoluto, anidrido acético, acetona, tolueno, éter etílico, acetato de etila, cloreto de sódio - Caal; tartarato de sódio – Sigma, n-dibutilamina - Cromolivre; fenolftaleína, azul de bromofenol, verde de bromocresol - Caal; solução de Karl Fischer isenta de piridina, álcool metílico secado 0,005 % de água e cromatofolha de alumínio CCf – 20x20 para cromatografia em camada delgada - Merck.

3.2. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a síntese, caracterização e demais análises foram:

- Reator em vidro constituído de um balão de fundo redondo de três bocas, munido de termômetro com escala na faixa de 0 a 300°C, agitador mecânico com controle de velocidade e manta de aquecimento para até 250°C (LABPOL-UFRN)
- Balanças analíticas eletrônicas Mettler. (LAPET-UFRN)
- Rotaevaporador – Fisaton 802. (LABPOL-UFRN)
- Titulador Karl Fischer da Mettler-Toledo. (LAPET-UFRN)
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (NMR) Varian Mercury 200. (DQ-UFRN)
- Reômetro Rheo Stress 150 Haake (LAPET-UFRN)

- Banho Térmico DC 50 Haake (LAPET-UFRN)
- Controlador de temperatura Peltier TC 81 (LAPET-UFRN)
- Analisador mecânico dinâmico (DMA) Q 800 da T.A. Instruments (DEMat-UFRN)
- Ponte para determinação de constante dielétrica (HP LCR Meter 4262A), a 0,1 e 10 Hz. (DF/UFRN)
- Durômetro Shore D Mod. 307 PTC Instruments (LAPET-UFRN)

3.3. Métodos

3.3.1. 1H NMR e 13C NMR

O óleo de mamona (OM) e a dietanolamina (DEA) foram submetidos à análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono 13 para a confirmação de suas estruturas e posterior comparação com os espectros dos produtos obtidos das reações entre ambos.

Em tubo capilar apropriado de 5 mm de diâmetro, limpo e seco, foram adicionadas duas gotas do OM em clorofórmio deuterado. O tubo foi levado ao espectrômetro de NMR e a aquisição dos espectros foi feita à temperatura ambiente, à freqüência de 200 MHz e 50,3 MHz para ^{1}H e ^{13}C, respectivamente.

Para as análises de 1H, as condições adotadas foram: ângulo de pulso = 13°, tempo de repetição = 5,9 s e número de varreduras = 1000.

Para as análises de 13C, as condições foram as seguintes: ângulo de pulso = 40°, varredura = 11627Hz, tempo de repetição = 21,4 s e número de varreduras = 100.000.

Os mesmos procedimentos foram adotados para a análise da DEA e os produtos derivados das reações entre o óleo de mamona e a DEA.

3.3.2. Índice de hidroxila

O índice de hidroxila do OM, DEA, TEA e polióis foi determinado pela norma AOCS número CD1360-1989, utilizada para ácidos graxos, azeites e gorduras.

Cerca de 1,0 grama da amostra hidroxilada foi pesada diretamente em um balão de fundo redondo. Em seguida, a amostra sofreu acetilação pela adição de

excesso de anidrido acético dissolvido em piridina. O ácido acético produzido foi titulado com solução de KOH 1,0 N padronizado.

Com o volume consumido de KOH, o índice de hidroxila foi calculado pela Equação 3.1.

Equação 3.1

$$IOH = \frac{(Vb - Va) * N * 56{,}1}{am}$$

Onde:

Vb – volume do titulante para o branco

Va – volume do titulante para a amostra

N – concentração da solução de KOH – 1,0 Normal

am – massa da amostra

3.3.3. Índice de acidez

O índice de acidez do óleo foi determinado segundo AOCS CD 3ª 63 de 1989, descrito resumidamente abaixo.

Um volume de 50 ml de álcool etílico absoluto foi alcalinizado com KOH 0,1 N padronizado, em presença de fenolftaleína até leve coloração rosa. Aproximadamente 3,0g do óleo, com determinação de massa exata, foram totalmente dissolvidos no álcool neutralizado. Procedeu-se a titulação com KOH 0,1 N padronizado até o aparecimento de coloração rosa característica.

O valor final da acidez foi a média de três repetições, utilizando-se a Equação 3.2.

Equação 3.2

$$IH = \frac{V * N * 56{,}1}{am}$$

Onde:

V – volume consumido da solução de KOH para a amostra neutralizada

N – concentração da solução de KOH – 0,1 Normal

am – massa da amostra

3.3.4. Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado segundo norma AOCS CD 3 – 25 / 1989 , para as amostras de OM, DEA, TEA e os polióis preparados.

Em balão munido de sistema de refluxo, foram adicionados cerca de três gramas de cada composto hidroxilado. Em seguida, adicionou-se 25 mL de hidróxido de potássio KOH 1,0 molar padronizado e deixado em refluxo por 1,0 hora. Após esfriar, o volume foi elevado com 25 mL de álcool etílico e titulado com uma solução de ácido clorídrico 1,0 molar.

Com o auxílio da Equação 3.3, os respectivos índices de saponificação foram calculados.

Equação 3.3

$$ISap = \frac{V * N * 56{,}1}{am}$$

V – volume consumido do ácido clorídrico para neutralizar o excesso de KOH
N – concentração da solução de HCl – 1,0 Normal (padronizada)
am – massa da amostra

3.3.5. Teor de umidade do óleo de mamona e dos polióis

O óleo de mamona e os polióis tiveram os respectivos teores de umidade determinados de acordo com o método de Karl Fischer (KF), previsto pela norma ASTM D 1533 de 1988, utilizando o procedimento resumidamente descrito a seguir.

Com o auxílio de uma seringa, coletou-se uma determinada massa do produto suficiente para cinco determinações. A seringa foi então pesada e sua massa total anotada. Parte dessa massa foi adicionada ao reator do aparelho de Karl Fischer e a seringa novamente pesada. Por diferença, foi determinada a quantidade exata introduzida no reator do titulador.

Com o aparelho acionado, lentamente uma quantidade de solução de KF foi automaticamente colocada em contato com a amostra até que toda a umidade fosse consumida.

O titulador procedeu automaticamente os cálculos fornecendo o percentual de umidade da alíquota injetada.

3.3.6. Índice de NCO

O isocianato de isoforona (IPDI) teve o seu índice ou teor de NCO livre determinado pela norma ASTM D 1538 - 1982, de acordo com o procedimento descrito a seguir.

Em erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados tantos gramas quanto necessários, em função do índice teórico do isocianato, obtido através da equação 3.4, além de uma prova em branco. Em seguida, foram adicionados 50 mL de solução de acetato de etila/tolueno (1:1) a cada frasco e, na seqüência, foram adicionados 10 mL de solução de n-dibutilamina/tolueno (1:0,5). Os frascos foram fechados e agitados durante 5 minutos, para a total dissolução das amostras. Na seqüência, foram adicionados 100 mL de álcool isopropílico a cada erlenmeyer e, após a adição de 10 gotas de solução de azul de bromofenol, as soluções foram tituladas com ácido clorídrico 1,0M, até a mudança da coloração azul para amarelo. O cálculo do teor de NCO livre foi realizado através da Equação 3.4.

Equação 3.4

$$\%NCO = \frac{(Vb - Va) * F * 4{,}2}{Ma}$$

onde:

Vb = volume (mL) de HCl gasto na titulação da prova em branco;
Va = volume (mL) de HCl gasto na titulação da amostra;
F = fator da solução HCl 1,0 N;
Ma = massa da amostra em gramas.

3.3.7. Síntese dos polióis

O sistema para a síntese (reator) foi montado utilizando-se um balão de três bocas, com capacidade para 500 mL, munido de termômetro e agitador mecânico.

Foram preparados polióis a partir de duas razões mássicas distintas entre o óleo de mamona e a dietanolamina. Inicialmente, para o teste de cromatografia, foram calculadas duas razões molares aleatórias de 1 mol de óleo para 2 de DEA e 1 mol de óleo para 3 de DEA.

Após os resultados da cromatografia, nova batelada de polióis foram preparados e denominados D230 e D280. Desta vez, para o cálculo das massas, foram tomados como referência os índices de hidroxila dos polióis comerciais para que os mesmos pudessem ser comparados.

3.3.7.1. Síntese do D230 e D280

Para a produção do poliol D230, foram adicionados ao reator 184,55 g de OM e 15,45 g de DEA (razão molar OM/DEA 1:0,74), enquanto que para a produção do poliol D280, foram adicionados ao balão 173,58 g de OM e 26,50 g de DEA (razão molar OM/DEA 1: 1,35).

As misturas iniciais apresentaram forte turbidez, devido à imiscibilidade dos componentes, passando a um amarelo claro no decorrer de aproximadamente uma hora de reação a 120°C.

Na síntese dos dois polióis, foi mantida a agitação por 02(duas) horas à temperatura de 120°C, sem a presença de qualquer tipo de catalisador ou atmosfera inerte.

Em seguida, o meio reacional foi submetido ao rotaevaporador, a uma temperatura de 100°C, para a eliminação da umidade, até que a análise de Karl Fischer indicasse valores abaixo de 0,5% de água.

3.3.7.2. Lavagem dos polióis

Para que as comparações com relação à estabilidade dos polióis frente a processos de lavagens pudessem ser feitas, foi adotado o procedimento descrito a seguir.

Uma alíquota de 50 mL de cada poliol foi dissolvida em igual volume de éter etílico em um funil de separação. Em seguida, foram adicionados igual volume de água a 80°C e 5,0 mL de solução de ácido clorídrico 1,0 M.

O sistema foi brandamente agitado e a mistura, após separação das fases, teve a fase aquosa separada e desprezada. O procedimento foi repetido por mais três vezes com acréscimo do mesmo volume de água pura a 80°C. Os produtos obtidos foram transferidos para balão e levados para evaporador rotatório, onde

permaneceram por cerca de duas horas a 100°C e à pressão reduzida, até que suas umidades fossem inferiores a 0,5%.

As amostras comerciais dos polióis, adquiridas no mercado e denominadas T230 e T280, foram divididas em duas alíquotas, e uma dessas alíquotas passou pelo mesmo processo de lavagem e secagem que os polióis preparados neste trabalho.

Todas as amostras dos polióis lavados ou não, bem como suas matérias-primas de origem, foram analisados por ^{1}H e ^{13}C NMR, cromatografia em sílica e tiveram seu comportamento reológico e índice de hidroxila determinados.

3.3.8. Cromatografia em camada delgada

As matérias-primas e os polióis sintetizados foram solubilizados em etanol absoluto na razão de 1:10. Em seguida, as soluções foram "pontuadas", com auxílio de capilares, em placas de sílica.

As lâminas foram colocadas em uma cuba contendo a fase móvel (hexano/ acetato de etila, na proporção 7:3), de modo que somente a parte inferior das mesmas ficasse em contato com a fase líquida. A cuba foi fechada e o tempo de eluição foi de 30 minutos, a uma temperatura de 27°C.

O OM a DEA e a TEA também tiveram seus comportamentos analisados frente a um solvente de maior polaridade (Metanol 7, Acetato de Etila 2 e Água 1).

As placas foram compostas dos seguintes produtos:

Placa (a): óleo de mamona (OM), dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA);

Placa (b): OM, TEA, poliol de TEA (PT) e poliol de TEA lavado (PTL).

Placa (c): OM, DEA, poliol de DEA (PD) e poliol de DEA lavado (PDL).

Placa (d): Poliol de DEA (D230), poliol de TEA (T230), mistura de OM+DEA e mistura de OM+TEA.

Após a retirada das lâminas da cuba e secagem, os cromatogramas foram revelados em vapor de iodo.

3.3.9. Síntese do poliol por catálise alcalina

Em paralelo à produção do poliol de DEA, foi preparado outro poliol segundo procedimento clássico que prevê catálise alcalina, citado na literatura (KULKARNI, 2006, CONCEIÇÃO, 2005), e que obedeceu ao procedimento indicado a seguir.

Em reator descrito na seção 3.3.7, foram adicionados 107g de OM, excesso de DEA (62g) e 1% em massa de KOH sólido, como catalisador. A massa reacional permaneceu em agitação por 02 (duas) horas, à temperatura de 120°C.

Em seguida, o produto da reação foi lavado seguindo o mesmo procedimento anteriormente adotado para os outros polióis, até total neutralização verificada em papel de tornasol. Após as lavagens, foi efetuada a secagem em rotaevaporador.

O produto final, após secagem e resfriamento, apresentou aparência gelatinosa. Uma alíquota foi retirada e submetida à análise de 1H e 13C NMR para a caracterização de sua estrutura.

3.3.10. Síntese das poliuretanas (PUs)

Para a obtenção das poliuretanas, foram escolhidos os polióis preparados neste trabalho à base de dietanolamina (D230 e D280) com índices de hidroxila mais próximos dos polióis comerciais à base de trietanolamina (T230 e T280).

Aos polióis foram adicionados IPDI na proporção indicada na Tabela 3.1, para a formação das poliuretanas. As quantidades usadas dos polióis e isocianatos foram calculadas de acordo com seus equivalentes.

As Figuras 3.1 a 3.3 mostram, esquematicamente, um poliol de OM e DEA, a molécula do IPDI e a reação entre o poliol e o IPDI, destacando os pontos de crescimento da molécula.

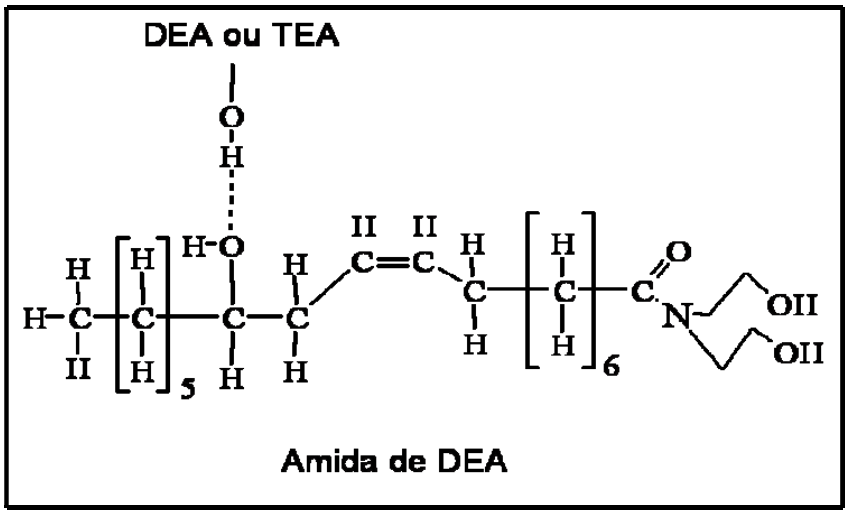


Figura 3.1 – Representação de um poliol de OM e DEA.

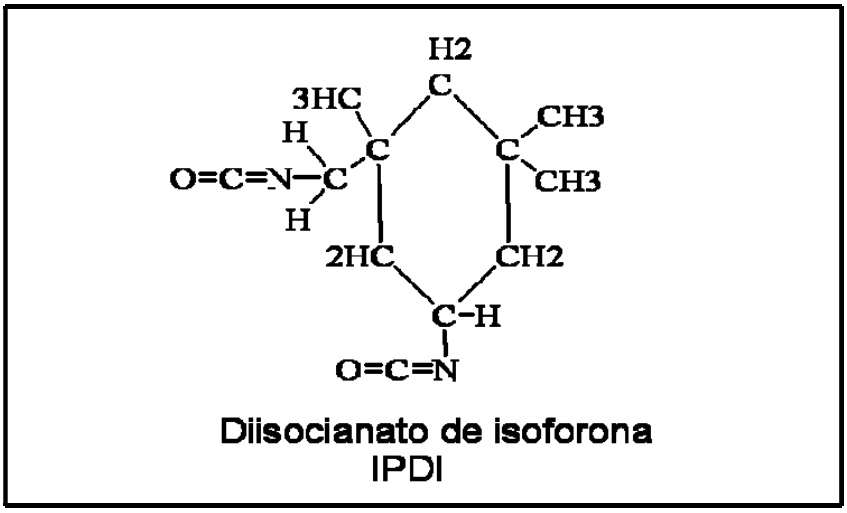


Figura 3.2 – Molécula do isocianato de isoforona – IPDI.

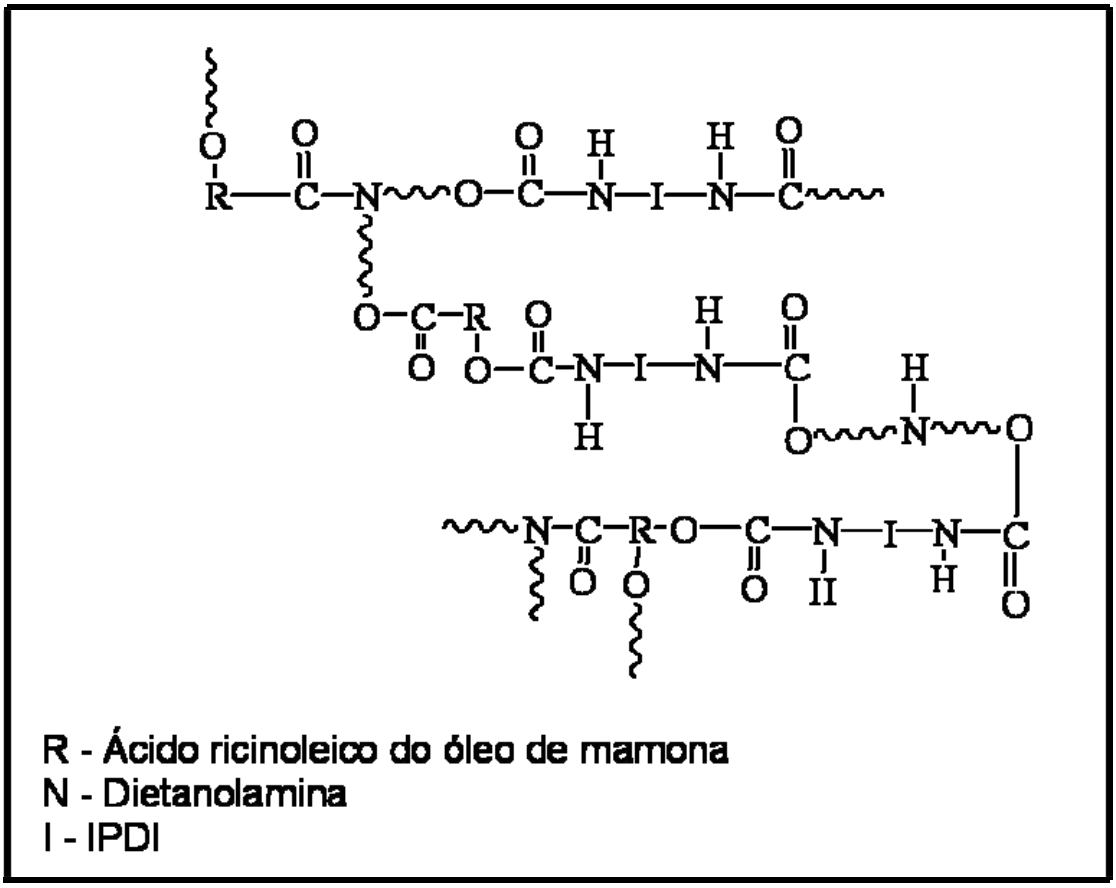


Figura 3.3 – Trecho representativo da estrutura da poliuretana resultante da reação de um poliol à base de óleo de mamona e dietanolamina e diisocianato de isoforona – IPDI.

As quantidades de isocianato, catalisadores, antiespumantes, pigmentos, retardantes de chama ou outros aditivos são sempre calculados tendo como parâmetro 100 partes do poliol, segundo as Equações 3.5 a 3.7 (WOODS,1987).

Foram utilizados frascos de polietileno de 50 mL para a preparação da massa reacional. Inicialmente, foi adicionado ao poliol o catalisador organometálico (dibutil dilaurato de estanho) e submetido à homogeneização mecânica por intermédio de agitador equipado com haste de borracha, por 30 segundos. Em seguida, acrescentou-se a massa respectiva do isocianato (IPDI) e nova agitação vigorosa, por 15 segundos, foi realizada. Após perfeita homogeneização dos insumos, a massa reacional foi deareada com auxílio de bomba de vácuo de alto desempenho, até total ausência de bolhas. O produto obtido foi submetido à análise reológica para acompanhamento da cinética da reação ou para polimerização em moldes.

Tabela 3.1 – Massas dos polióis, isocianato (IPDI) e catalisador empregadas na síntese das PUs.

Poliol	m_{Poliol} (g)	I_{OH} (mgKOH/g poliol)	m_{IPDI} a 37% (g)	$m_{catalisador}$ (g)	$C_{catalisador}$ (% m/m)
D230	6,519	228	3,0068	0,0220	0,33
D280	6,101	276	3,4043	0,0176	0,28
T230	6,711	242	3,2883	0,0220	0,32
T280	6,452	272	3,5506	0,0180	0,27

Equação 3.5

$$Número.de.Equivalentes.do.poliol = \frac{56100}{IOH}$$

Equação 3.6

$$Número.de.equivalentes.do.Isocianato = \frac{42}{\%de.NCOlivre}$$

Equação 3.7

$$Massa.de.Isocianato = \frac{100}{56100/IOH} * \frac{42}{\%deNCOlivre} * 100$$

No caso de polióis com baixo percentual de água, pode-se fazer uso da Equação 3.8 (ROSA, 2002).

Equação 3.8

$$M.pol = \frac{Miso(NCOi - NCOf)}{NCOf + \frac{IOH}{13,36}}$$

Caso haja água envolvida na reação ou quantidade residual que seja representativa, esta deve ser compensada fazendo uso da Equação 3.9.

Equação 3.9

$$M.ISO = [\frac{(m.pol. + m.água.resid.)}{(56100/IOH + IH)} + (\frac{m.água}{9})] * (\frac{42}{\%NCO}) * 100$$

Onde:

Mpol = massa do poliol

Miso = massa do isocianato

NCOi = índice de NCO inicial

NCOf = índice de NCO final pretendido para a resina ou prepolímero

IOH = índice de hidroxila do poliol

13,36 = valor constante que relaciona a massa molar do KOH e a massa molar do NCO.

3.3.11. Análise reológica dos fluidos

Todos os insumos utilizados neste trabalho (óleo de mamona, dietanolamina, trietanolamina) e os polióis obtidos foram analisados em Reômetro Rheo Stress 150 – Haake. O sensor utilizado foi o DG 41, a um intervalo de taxa de cisalhamento estabelecido entre 0 e 600 s^{-1}.

3.3.11.1. Acompanhamento da cinética de polimerização

O acompanhamento da cinética da reação de polimerização foi efetuado levando-se em conta o comportamento reológico dos polióis durante seus processos de gelificação e cura.

Os parâmetros adotados para este ensaio foram definidos através da varredura de amplitude à baixa freqüência (1,0 Hz) (DEMCHENKO, 2003), cujo objetivo foi garantir que as determinações estivessem sendo executadas dentro da faixa de viscoelasticidade linear. Para o acompanhamento da cinética da reação, foi utilizado Reômetro Haake, com sensor tipo placa-placa (base Haake D-76227 tipo 003-2069 e sensor PP-20 Ti) em regime oscilatório, à temperatura constante de 60°C, monitorada por banho térmico DC 50.

Ao se iniciar a mistura do poliol com o diisocianato, acionou-se um cronômetro. A agitação foi feita por 15 segundos sendo seguida de deaeração até o total desaparecimento das bolhas. Cerca de dois gramas foram, então, cuidadosamente colocados no prato do sensor do reômetro e a análise oscilatória ocorreu a uma tensão de 500 Pa, freqüência de 1,0 Hz e temperatura de 60°C. O ponto final para cada ensaio foi o momento em que o componente elástico se igualou ao componente viscoso.

3.3.12. Propriedades das resinas após o processo de gelificação e cura

3.3.12.1. Análises no reômetro dinâmico-mecânico DMA Q 800

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos das poliuretanas foram confeccionados utilizando-se as massas apresentadas na Tabela 3.1.

Após homogeneização e deaeração, a massa ainda líquida foi submetida à rotação no interior do recipiente de reação (frasco), com auxílio de equipamento apropriado (Figura 3.4), até a gelificação e, após a cura, foi obtido um filme homogêneo e isento de bolhas.

Figura 3.4 – Equipamento utilizado para “rolar” a resina no interior do frasco para a obtenção de filme.

Com o auxílio de um gabarito, foram cortados corpos de prova com largura de 4 mm, comprimento de 20 mm e espessuras que variaram dependendo do tipo de resina analisada e que tiveram seus valores medidos no momento do ensaio.

Para evitar que durante os testes de tensão-deformação ocorresse o rompimento da amostra na garra de fixação, os corpos de prova tiveram suas extremidades dobradas para aumentar a quantidade de massa.

Os corpos de prova tiveram suas dimensões determinadas individualmente e os respectivos valores foram inseridos no programa de gerenciamento de dados do equipamento. Em seguida, as amostras foram fixadas na garra apropriada para ensaios de tensão-deformação e aplicada uma pré-carga de valor baixo, da ordem de 0,001N, com o objetivo de manter o corpo de prova sem ondulações.

Foi pré-determinada uma deformação máxima de 500 % e a temperatura para todos os ensaios foi de 29 +/- 1°C.

3.3.12.2. Dureza

Após sete dias de cura, os corpos de prova cilíndricos das poliuretanas, de dimensões 2,5 cm de diâmetro e 2,0 cm de altura, tiveram suas superfícies plainadas e suas durezas determinadas pela norma ASTM – D 2240, 1986.

As medidas de dureza foram acompanhadas durante 93 dias e foram realizadas com o auxílio de um Durômetro da PTC - Shore D – Mod. 307, previamente zerado, durante 10 segundos, a um ângulo de 90° em relação à superfície do corpo de prova.

3.3.12.3. Ensaios Elétricos

Os ensaios elétricos para a determinação da constante dielétrica (ε) foram realizados para cada uma das poliuretanas utilizando moldes de 1,25 mm de espessura, 30mm de largura e 100mm de comprimento.

O capacitor foi construído com placas de cobre de dimensões 25mm x 25mm x 3,175mm, aderidas a placas quadradas de madeira de 55,0 mm de lado.

As determinações foram efetuadas com capacitor aberto à temperatura ambiente, como mostra a Figura 3.5.

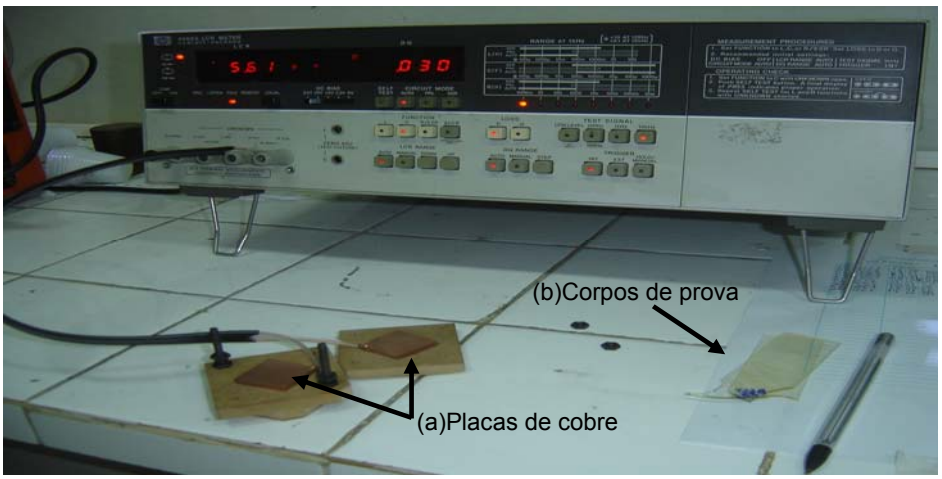


Figura 3.5 – Ponte HP LCR Meter 4262A para determinação da capacitância, com (a) capacitor de cobre e (b)corpos de prova.

O cabo de conexão apresentou capacitância residual de 4,77pF.

Inicialmente, as placas metálicas (Figura 3.5 - destaque (a)) foram posicionadas a uma distância de 1,25 mm, entre placas, cujo objetivo foi a determinação da capacitância do ar.

Cada uma das amostras de resina (material dielétrico) (Figura 3.5 – destaque (b)) foi, então, firmemente fixada entre as placas metálicas. As respectivas capacitâncias foram determinadas e os seus valores usados para o cálculo das constantes dielétricas, através da Equação 3.10. Foram também efetuadas leituras referentes à fuga dos materiais dielétricos.

Equação 3.10

$$\varepsilon = \frac{capacitância.da.amostra}{Capacitância.no.ar}$$

3.3.12.4. Absorção de água

Para a avaliação da absorção de água das poliuretanas, foi adotado o procedimento descrito a seguir.

Os polímeros foram obtidos em moldes de vidro abertos com bordas limitadoras de espessura de 2,5 cm, obedecendo às proporções poliol/IPDI/catalisador especificados na Tabela 3.1, com tempo de cura mínimo de 96 horas. Com o auxílio de um vazador, os corpos de prova foram cortados com 25 mm de diâmetro. Os discos obtidos tiveram suas massas (secas) determinadas em balança analítica e, em seguida, foram transferidos para erlenmeyers, e mantidos imersos em 100 mL de água no intervalo de 0 a 11 dias, à temperatura constante de 27°C. A cada 24 horas, os corpos de prova foram cuidadosamente secos em papel absorvente e pesados em balança analítica (YEGANEH, TALEMI, 2006). As alterações de massa das amostras resultantes da absorção de água foram apontadas, como valor médio de 4 determinações para cada CP, bem como seus percentuais médios, calculados de acordo com a Equação 3.11.

Equação 3.11

$$Absorçãodeágua = \frac{(amostra.úmida - amostra.\sec a)}{amostra.\sec a} * 100$$

Tabela 3.2 – Absorção de água das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280.

Dias	D230	D280	T230	T280
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
1	1,0043	1,0065	1,0043	1,0049
2	1,0052	1,0080	1,0052	1,0070
3	1,0044	1,0085	1,0051	1,0074
4	1,0054	1,0088	1,0051	1,0075
7	1,0052	1,0091	1,0054	1,0079
8	1,0054	1,0095	1,0054	1,0078
9	1,0054	1,0097	1,0055	1,0082
10	1,0054	1,0097	1,0056	1,0077
11	1,0054	1,0097	1,0054	1,0076
% médio de água absorvida	0,54	0,97	0,54	0,76

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos Insumos

Foram analisados, como principais insumos o óleo de mamona e as etanolaminas.

4.1.1. Óleo de Mamona

O óleo de mamona foi escolhido para o presente trabalho por ser um triglicerídeo natural, de fonte renovável, fácil processamento, elevado grau de pureza e composição estável, além de ser uma fonte natural de compostos hidroxilados e, por isso, frequentemente utilizado como poliol na síntese de vários produtos, dentre eles as poliuretanas (TRAN et. al, 1997).

Assim, em contraste com outros triglicerídeos dos ácidos graxos, o óleo de mamona possui de 87 a 90% de ácido ricinoleico em sua composição. Devido à presença dos grupos hidroxila em sua estrutura, o OM apresenta três características básicas:

- elevada viscosidade e peso específico,
- solubilidade em álcool em quaisquer proporções,
- limitada solubilidade em solventes alifáticos derivados do petróleo.

O OM foi submetido à análise de ^{1}H e ^{13}C NMR, fornecendo espectros com boa resolução do triricinoleato de glicerina (Figuras 4.1 e 4.3), compatíveis com os espectros da literatura (TRAN et. al., 1997). As atribuições referentes aos diversos núcleos de hidrogênio e carbono também são apresentadas nas respectivas figuras.

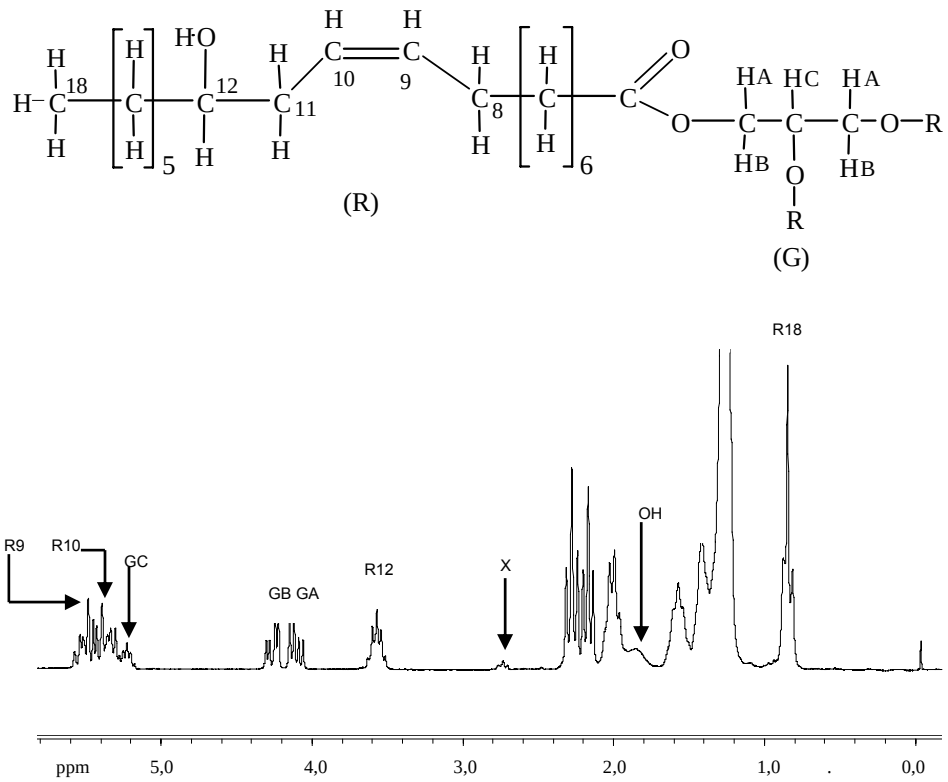


Figura 4.1- Espectro de NMR 1H (200 MHz) do óleo de mamona em CDCl3, à temperatura ambiente.

Tomando como ponto de partida o glicerol (Figura 4.2.), pode-se observar sinais em 5,26 ppm, 4,30 ppm e 4,15 ppm, referentes aos prótons Hc, Hb e Ha, respectivamente. O sinal “X” em 2,77 ppm é característico dos grupos metileno vizinhos a duplas ligações, presentes nos ácidos linoleicos (4%) e linolenicos (0,3%) que compõem o OM (TRAN et. al, 1997).

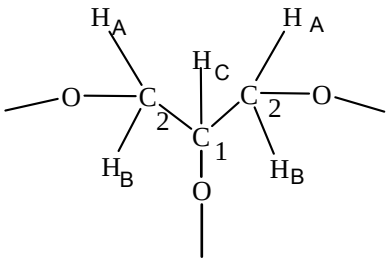


Figura 4.2 – Glicerol contido na estrutura do óleo de mamona.

Através da coincidência entre os espectros de ^{1}H e ^{13}C NMR da amostra de óleo de mamona utilizada neste estudo e os divulgados na literatura, pode-se considerar que o óleo de mamona empregado apresentou um grau de pureza satisfatório.

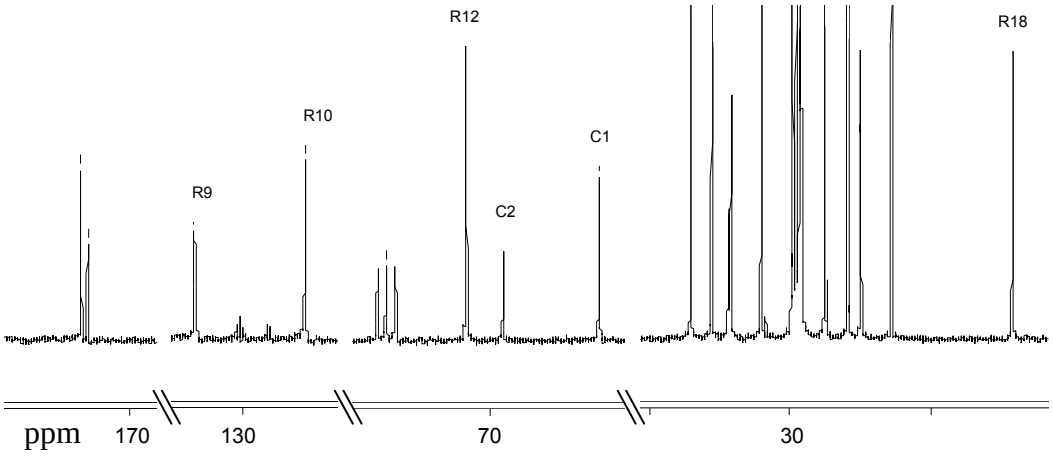


Figura 4.3 - Espectro de 13C NMR (200 MHz) do óleo de mamona em CDCl3, à temperatura ambiente.

4.1.2. Etanolaminas

Como visto no item 2.9., as etanolaminas são produtos derivados da amônia. A síntese desses produtos ocorre quando amônia e óxido de eteno reagem para formar a mais simples das etanolaminas: a monoetanolamina – MEA.

Reagindo-se MEA com óxido de eteno produz-se o dietanolamina (DEA). E, a partir desta, adicionando-se mais óxido de eteno, chega-se à trietanolamina (TEA).

No presente trabalho, foi escolhida a dietanolamina (DEA) como extensor de cadeia para o óleo de mamona, pelo fato de se tratar de uma amina secundária com duas hidroxilas, e visando um estudo comparativo entre as poliuretanas obtidas através da DEA e da TEA, sendo essa última utilizada em produtos já comercializados.

A Figura 4.4 apresenta o espectro de ^{1}H NMR da dietanolamina (DEA). As atribuições dos sinais também são apresentadas na Figura 4.4.

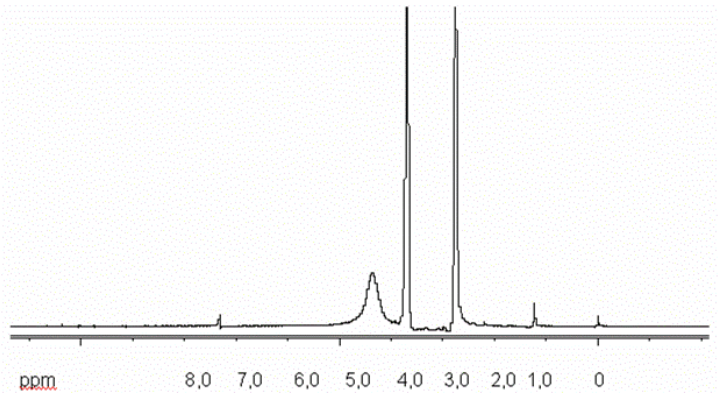


Figura 4.4 - Espectro de NMR 1H (200 MHz) da dietanolamina (DEA) em CDCl3, à temperatura ambiente (N-CH2-CH2OH a 2,7 ppm, N-CH2-CH2OH a 3,7 ppm e R-OH a 4,345 ppm).

4.1.3. Análises por via úmida

Foram efetuadas análises de determinação dos índices de hidroxila, acidez, saponificação e umidade para o OM e o índice de hidroxila para as etanolaminas.

A Tabela 4.1 mostra esses resultados, bem como a viscosidade dos insumos.

Tabela 4.1 – Resultados das análises por via úmida e viscosidade do OM, DEA e TEA.

Produto	I_{OH} (mgKOH/g)	I_{acidez} (mgKOH/g)	$I_{saponificação}$ (mgKOH/g)	Umidade %	Viscosidade [mPas] 25°C; ($\dot{\gamma}$)=304,3 s^{-1}
OM	162	1,5	191,82	0,11	534
DEA	1013	-	-	-	357
TEA	1130	-	-	-	516

As análises por via úmida têm por objetivo a verificação das propriedades das matérias-primas e seus derivados. A mais importante delas é o índice de hidroxila, pois a partir dele, serão definidas as relações entres as massas que irão compor os polióis. Em segundo plano vem o índice de acidez que fornece, um parâmetro da qualidade do óleo, desde as bagas que foram utilizadas para a obtenção do óleo até as condições de armazenagem deste, pois bagas velhas, quebradas ou mal acondicionadas.podem sofrer hidrólise gerando acido graxo livre e conseqüente aumento da acidez. Esse parâmetro se encontra dentro dos padrões normais no óleo utilizado no presente trabalho.

4.2. Comportamento reológico do OM, DEA e TEA

Nas condições do ensaio, o OM apresentou comportamento levemente pseudoplástico, com viscosidade cinemática variando entre 599 a 515 mPa.s, com taxa de cisalhamento na faixa entre 8 e 540 s^{-1}. O mesmo comportamento foi observado para as etanolaminas DEA e TEA (Figura 4.5).

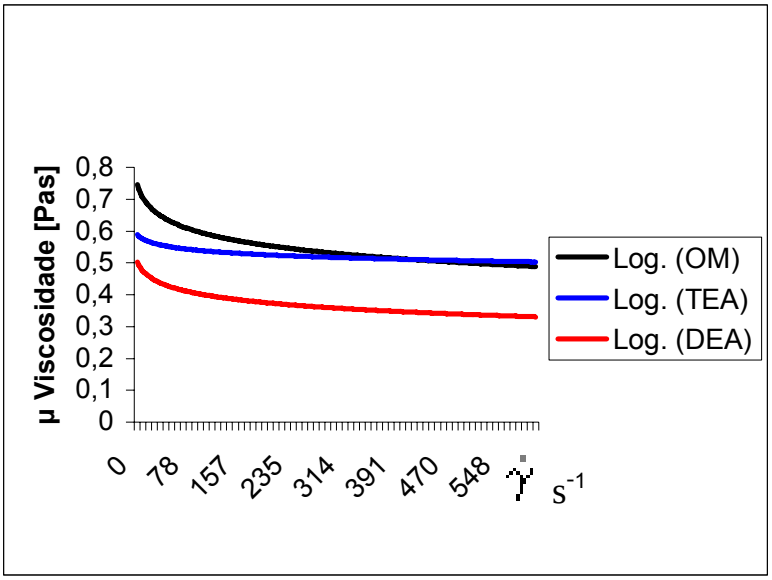


Figura 4.5 – Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento para o óleo de mamona (OM), dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA).

4.3. Análise dos polióis D230, D280, T230 e T280

Os polióis obtidos apresentaram-se como um líquido de viscosidade superior à viscosidade do óleo de mamona (Figura 4.6), o que poderia ser justificado pelo aumento das interações intermoleculares que seriam esperadas com o aumento do teor de hidroxilas no produto e conseqüente aumento da massa molar do produto resultante.

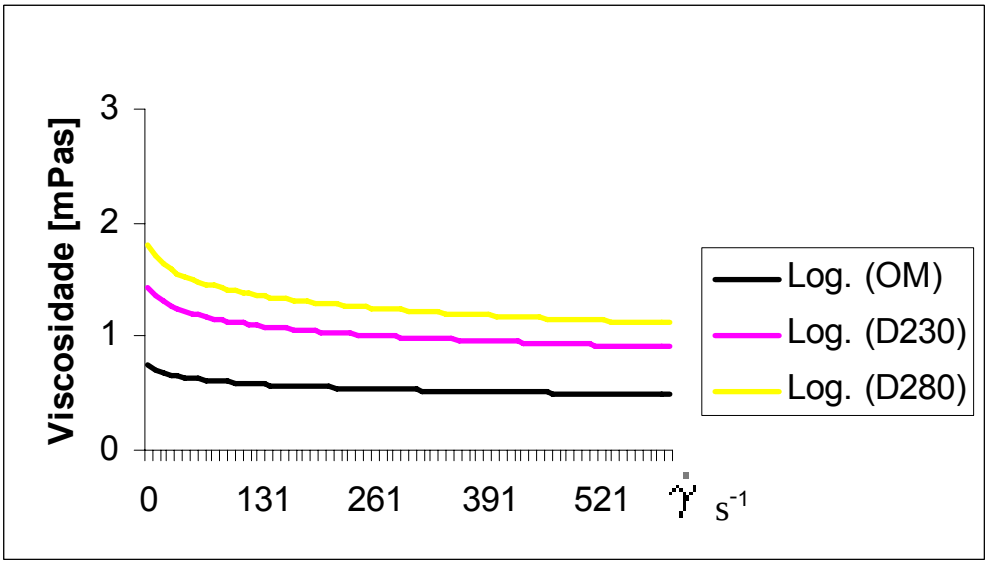


Figura 4.6. – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o OM e os polióis D230 e D280.

A Figura 4.7 (a) mostra o resultado da cromatografia em camada delgada onde foram eluídos o óleo de mamona, a dietanolamina e a trietanolamina na fase móvel composta de metanol, acetato de etila e água (7:2:1); na lâmina (b) foram pontuados o OM, a TEA, o poliol de TEA (PT) e o poliol de TEA lavado (PTL); na lâmina (c) estão o OM, a DEA, o poliol de DEA (PDL) lavado e o poliol de DEA (PD) e, na lâmina (d) estão o poliol de DEA (PD), o poliol de TEA (PT) e as misturas de OM e DEA e OM e TEA, todos eluídos pela fase móvel composta de hexano e acetato de etila na proporção de 7:3.

Os processos de lavagens dos polióis estão descritos na seção 3.3.7.2.

É possível observar que, embora na análise cromatográfica, onde tanto os polióis à base de DEA (PD e PDL) quanto os à base de TEA (PT e PTL) não tinham sofrido alterações quando submetidos às extrações, a redução no índice de hidroxila (Tabela 4.2) indica que possíveis excessos de DEA e TEA, não reagidos, possam ter sido solubilizados durante os processos de lavagens.

Os resultados das análises dos índices de hidroxila, dispostos na Tabela 4.2, sugerem o mesmo comportamento para ambos os polióis de dietanolamina DEA (PD e PDL) e para os de trietanolamina (PT e PTL), porém este índice demonstrou uma maior perda relativa do material amínico por parte do poliol de trietanolamina, sendo quase toda a TEA retirada pelo processo de lavagem, o que demonstra uma possível melhoria na estabilidade do poliol à base de DEA.

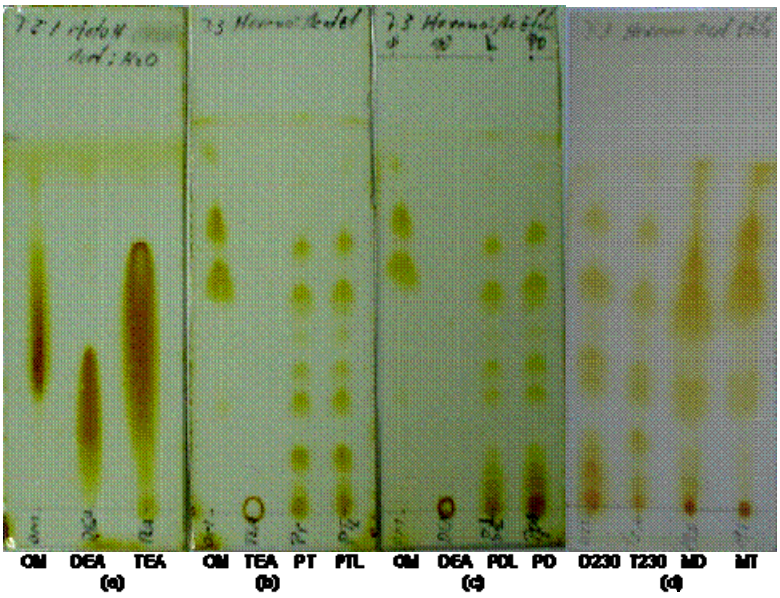


Figura 4.7 – Cromatografia em camada delgada: (a) OM, DEA e TEA em fase móvel de alta polaridade e (b) OM, TEA, PT e PTL ; (c) OM, DEA, PDL e PD e (d) D230, T230, MD e MT, em solvente de baixa polaridade.

Comparando-se o comportamento das misturas (MD e MT) presentes na lâmina (d) com o dos polióis, tanto dos puros quanto dos lavados (lâminas b e c), ficam evidentes as diferenças entre eles sugerindo a formação de novos produtos durante o processo de síntese desses polióis.

Tabela 4.2. – Índices de hidroxila do OM e dos polióis D 1:2,D 1:2L, e T230 comercial eT230L antes e após lavagem.

Poliol	OM	PD D1:2	PDL	PT230 1:0,08	PT230L
I_{OH} (mgKOH/g)	162	337	318	240	180

A Tabela 4.2 mostra, através do decréscimo dos índices de hidroxila que, embora ocorra perda de material hidroxilado durante os processos de lavagem, certa quantidade deste permanece fortemente ligado ao óleo de mamona.

Novos polióis D230 e D280, depois de preparados segundo procedimento descrito no item 3.3.7, foram analisados quanto ao índice de hidroxila, acidez, saponificação, teor de umidade e viscosidade. Os resultados são apontados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Resultados das análises por via úmida e viscosidade dos polióis.

Produto	I_{OH} (mgKOH/g)	I_{acidez} (mgKOH/g)	$I_{saponificação}$ (mgKOH/g)	Umidade %	Viscosidade [mPas] 25°C; ($\dot{\gamma}$)=304,3 s^{-1}
Poliol D230	228	1,93	174,63	0,23	937
Poliol D280	276	3,3	162,97	0,43	1235
Poliol T230	242	1,78	171,34	0,09	602
Poliol T280	272	1,97	167,25	0,11	662

A Tabela 4.3 mostra que, mesmo com os índices de hidroxila próximos, os polióis “T”, à base de TEA, apresentam menor viscosidade com relação aos polióis “D”, à base de DEA. Este fato pode estar associado aos tipos de interações entre as aminas e o ácido graxo.

Em ambos os casos, suspeitou-se que as misturas entre as etanolaminas e o OM, nas condições em que ocorreram, seriam capaz de produzir ligações novas, do tipo éster ou amida.

Esta suspeita foi confirmada pela comparação entre os espectros de ^{1}H NMR de simples misturas e efetivas reações, mostrados na Figura 4.8.

Nos espectros que representam as misturas (Figura 4.8), o que se pode verificar é um somatório dos picos do óleo e da dietanolamina e do óleo e da trietanolamina (Anexo 3 – Figura A8), indicando a presença de uma mistura física. Porém, quando se avaliam os espectros referentes à síntese dos polióis (Figura 4.9), o que se observa é que os picos em 2,5 até 3,9 ppm sofrem modificação além do aumento do pico em 2,2 ppm, região que sugere a formação de ligações éster ou amida.

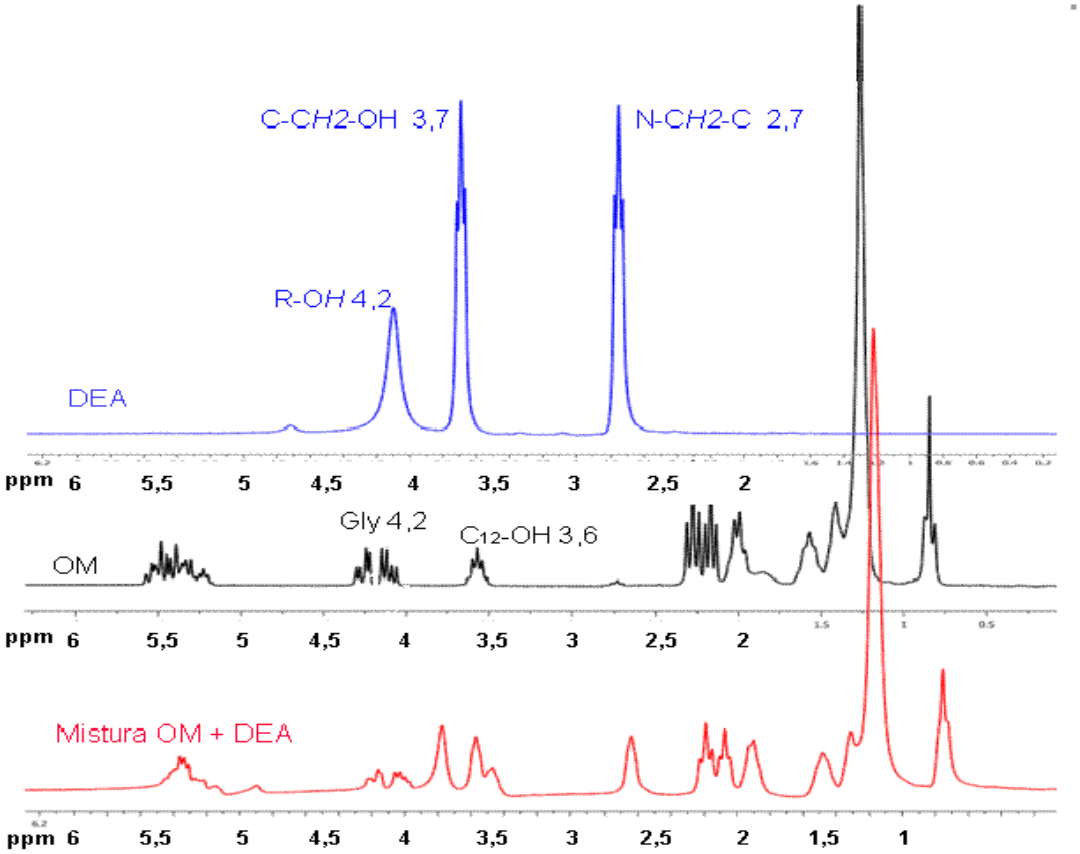


Figura 4.8 – Espectros de 1H NMR do OM, da DEA e da mistura de ambos nas mesmas proporções molares dos polióis D230 (1: 0,74).

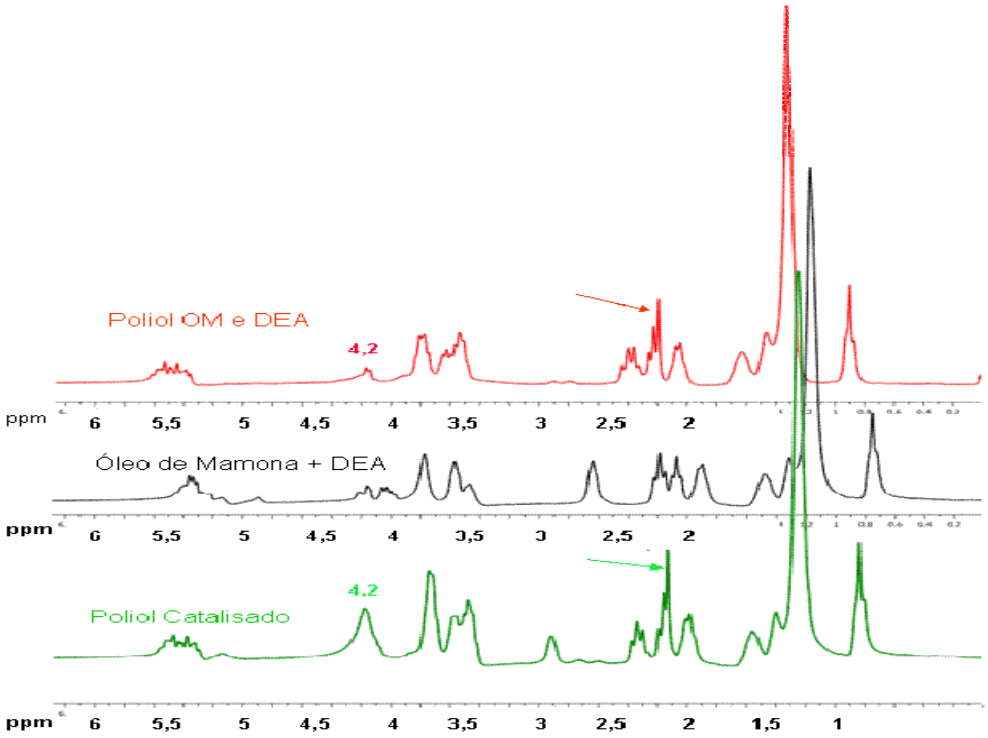


Figura 4.9 – Espectros de 1H NMR dos poliois de OM e DEA com e sem catalisador e de uma mistura de OM e DEA nas mesmas proporções molares dos polióis D230 (1:0,74).

A Tabela 4.3 mostra que os polióis em cuja composição participa a dietanolamina apresentam produtos com maiores viscosidades do que os de trietanolamina. Também pode-se observar que os polióis de DEA também tendem a possuir maiores índices de acidez, o que indica que, de certa forma, a amina secundária possui maior poder de interação com a cadeia do óleo, liberando maior quantidade de ácido graxo que pode reagir com a própria amina aumentando o tamanho das moléculas e, em conseqüência, a viscosidade do poliol resultante.

Tanto as análises de NMR quanto as placas cromatográficas evidenciam que os polióis sintetizados são constituídos de uma mistura de componentes que poderão ser ésteres e ou amidas em meio a derivados da reação incompleta com as aminas (Figuras 4.10 e 4.11).

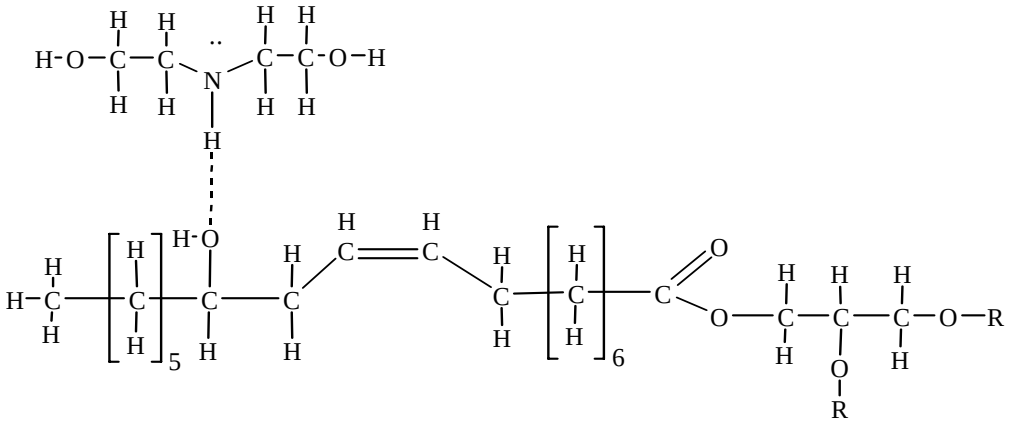


Figura 4.10 – Representação das interações via ligações hidrogênio para mistura de óleo e dietanolamina.

Além dessas interações, ambas as aminas, em condições adequadas, podem formar ésteres com o óleo de mamona, porém pela própria estrutura química da dietanolamina, poderá ocorrer, também, conversão em amidas (Figura 4.12).

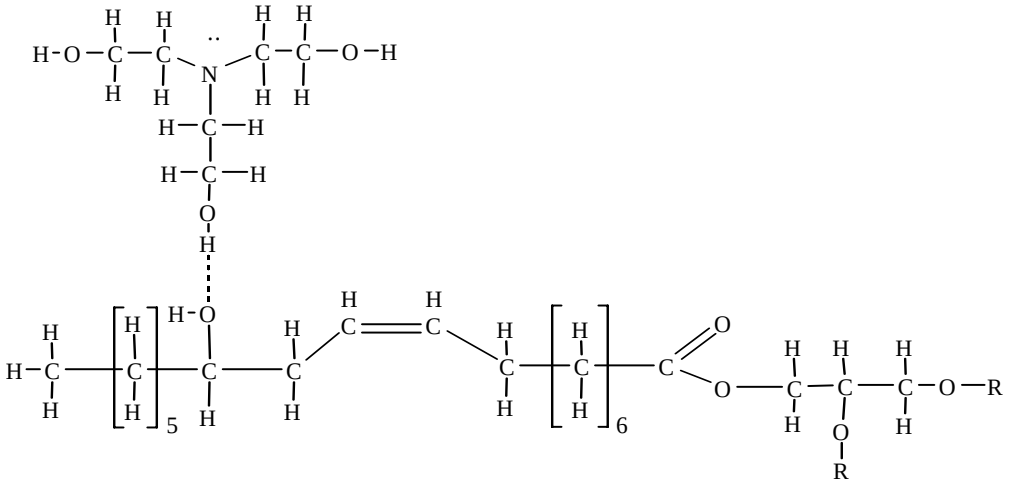


Figura 4.11– Representação das interações via ligações hidrogênio para mistura de óleo e trietanolamina.

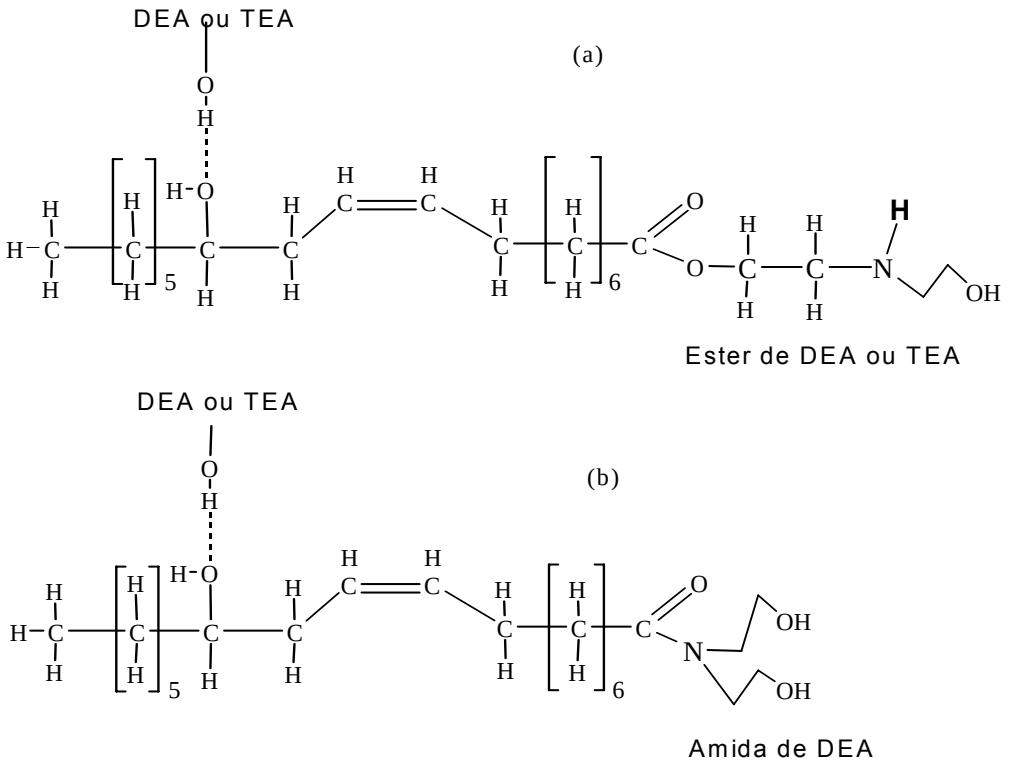


Figura 4.12– (a) Representação de ésteres de DEA ou TEA. (b) Representação de uma amida de DEA.

Assim sendo, o que se pode esperar é que as diferentes formas de interação entre as aminas com o óleo poderão refletir diretamente nas propriedades mecânicas e reológicas das poliuretanas obtidas.

O índice de saponificação não sofreu nenhuma alteração significativa para os quatro polióis e, embora o percentual de umidade esteja dentro dos limites aceitáveis, pode favorecer reações de hidrólise aumentando, desta forma, a quantidade de ácidos graxos livres e, conseqüentemente, o aumento da acidez.

Através da Figura 4.13, pode-se comparar o espectro de ^{13}C NMR do óleo de mamona com o do poliol de OM e DEA (PD) e com o espectro de um poliol de OM e DEA catalisado (PDC). Nessa comparação, temos como indício mais forte de modificação química, o desaparecimento dos picos referentes ao glicerol em 62 e 68 ppm, tanto no poliol normal quanto no catalisado.

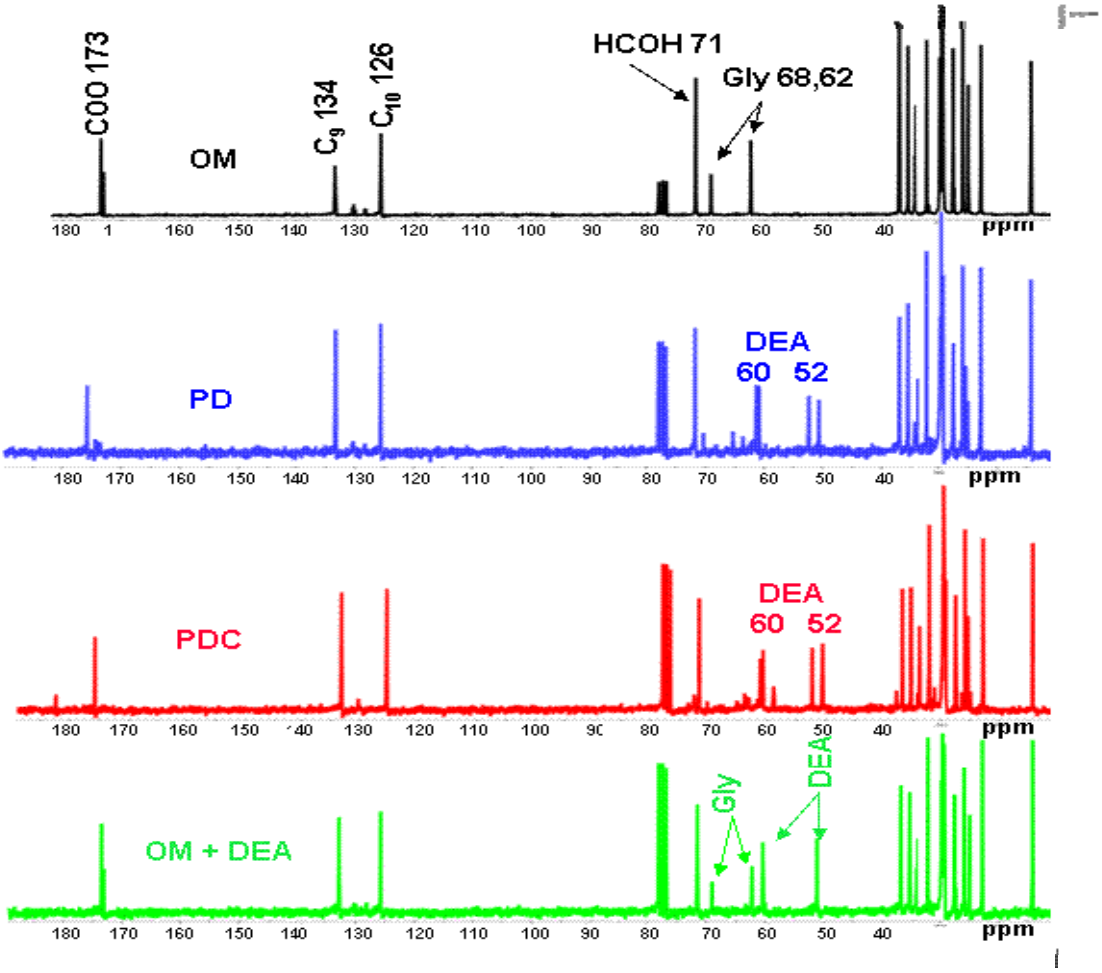


Figura 4.13 – Espectros de 13C NMR, comparando a mistura de OM e DEA com reação catalisada entre OM e DEA e a mesma reação sem catálise e o óleo de mamona – destaque para o desaparecimento dos picos do glicerol.

4.4. Síntese das Poliuretanas

Frente aos resultados obtidos, foram escolhidos polióis à base de dietanolamina (DEA) com dois valores de índice de hidroxila.

Foram denominados D 230 (IOH igual a 230 mg KOH/g) e D280 (IOH igual a 280 mg KOH/g) e dois polióis comerciais denominados T 230 e T280, também com índices de hidroxila 230 mgKOH/g e 280 mgKOH/g, respectivamente, para a confecção das resinas de poliuretana, determinação e comparação de suas propriedades.

Os polióis foram preparados conforme procedimento descrito na seção 3.3.7 e processados segundo procedimento apresentado na seção 3.3.10.

Após a operação de retirada dos gases da massa reacional de cada uma das quatro resinas, já em processo de gelificação, estas foram utilizadas de duas formas diferentes: (1) destinadas ao acompanhamento cinético da reação e (2) adicionadas a moldes para posteriores ensaios mecânicos ou elétricos.

4.4.1. Cinética da Reação

O acompanhamento cinético da reação se deu com base na reometria de placas paralelas em regime de fluxo oscilatório, segundo procedimento 3.3.11.1.

Para o acompanhamento cinético da reação de polimerização, foi utilizada uma resina com valor de hidroxila médio de 250 mgKOH/g, de forma que o resultado na determinação da amplitude de tensão pudesse ser utilizado tanto para as resinas 230 quanto para as de índice 280 mgKOH/g. Para a determinação da amplitude de tensão ótima foi efetuado o procedimento descrito a seguir.

As curvas da Figura 4.14 foram obtidas colocando-se uma resina curada entre as placas do reômetro e fazendo variar as amplitudes de tensão, mantendo a freqüência e a temperatura constantes. A varredura de tensão aplicada é um procedimento importante, pois através dela se determina a faixa ótima de amplitude para que o ensaio ocorra dentro da faixa de elasticidade linear e que não seja afetada pelo ruído do equipamento. A seta destaca a amplitude de tensão de 500 Pa, a uma freqüência de 1,0 Hz, que foi adotada para o acompanhamento tanto da cinética quanto da reologia do polímero curado.

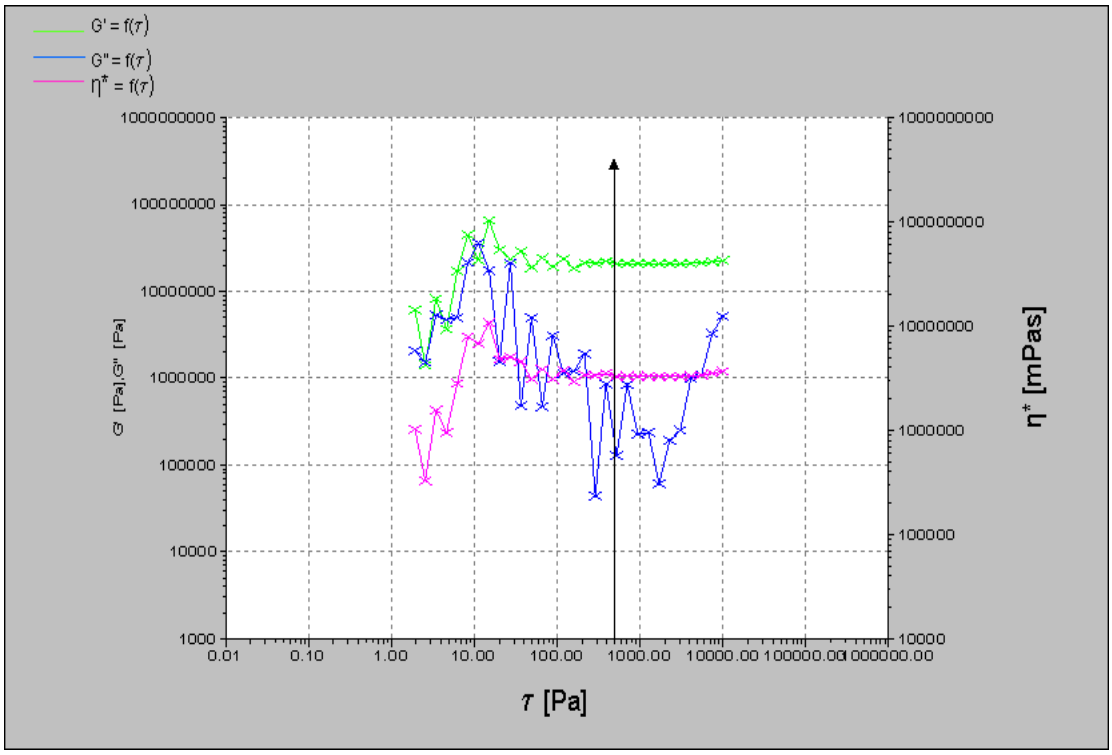


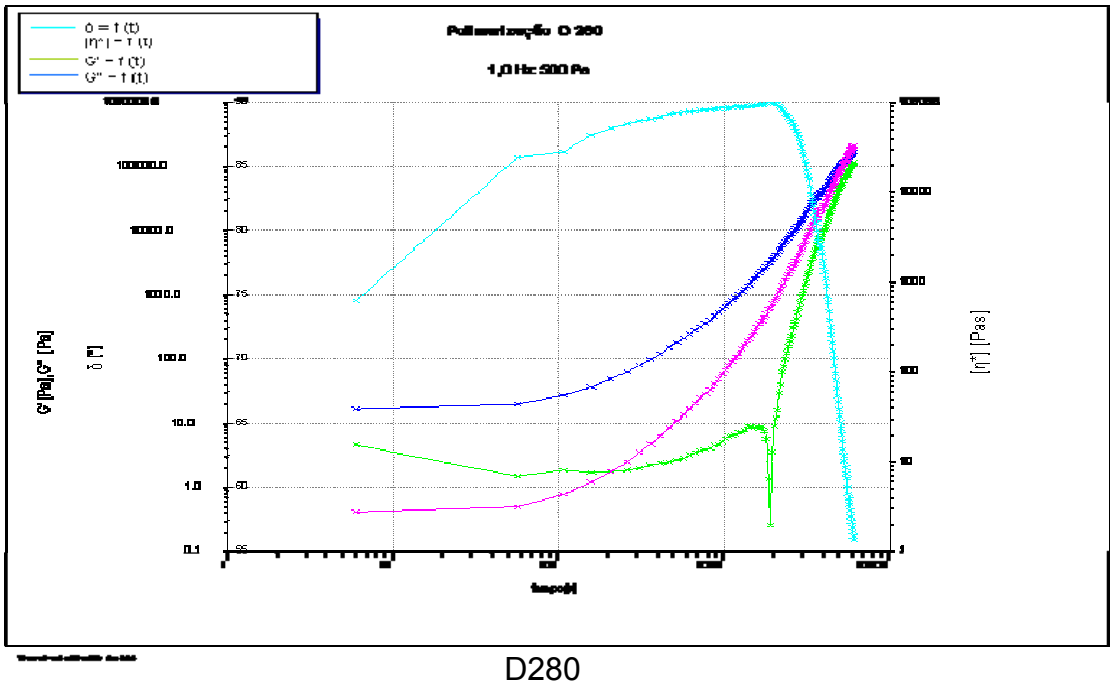
Figura 4.14 – Varredura de amplitude de tensão aplicada à freqüência de 1,0Hz para o poliol T250 e o comportamento de G', G'' e viscosidade complexa. A seta indica a amplitude de 500 Pascal, selecionada para o estudo.

Não houve nenhuma alteração acentuada no comportamento reológico entre as resinas provenientes das duas linhas de polióis, uma vez que as quatro polimerizações apresentaram os mesmos perfis de curvas, como representado nas Figuras 4.15 (D280) destacada no texto e nas presentes no Anexo 1 (Figuras A1 - D230, A3 - T230 e A4 - T280). Os gráficos mostram duas curvas referentes à G', que fornece o módulo de armazenamento (componente elástico) e G'', relativa ao módulo de perda (componente viscoso).

A reação de formação das poliuretanas é um processo que ocorre por etapas, onde moléculas de diferentes tamanhos são formadas desde o início da reação, provocando um aumento da viscosidade complexa e dos módulos de armazenamento e de perda. No caso dos polióis utilizados neste trabalho, o processo de formação dessas moléculas ocorre a três dimensões, gerando a formação de redes. Porém, em determinados momentos, essas novas interações, que ainda não são suficientemente fortes, podem romper-se, sob o efeito da tensão aplicada. Esse rompimento pode ser observado pela inflexão na curva do módulo de

armazenamento G', que ocorre de forma semelhante tanto nas resinas comerciais à base de TEA quanto nas de DEA (Anexos).

A curva que representa G" (módulo de perda), no início da reação, se apresenta acima da curva do componente elástico G'. Porém, após a inflexão, pode-se observar uma forte alteração na inclinação da mesma. Em determinado momento, a curva G' ultrapassa G'', indicando a solidificação da poliuretana.



D280

Figura 4.15 – Acompanhamento do comportamento reológico durante o processo de gelificação da poliuretana a partir do poliol D280.

A partir do ponto de inflexão observado, a curva do componente elástico assume uma nova inclinação, sugerindo um considerável aumento na velocidade de reticulação, permanecendo assim até a total polimerização.

As variações percebidas quando se comparam as curvas constantes nos quatro gráficos, com relação às viscosidades e os tempos de gelificação e cura, não são relevantes devido aos fatos de que essas variáveis são funções das quantidades relativas do catalisador adicionado e podem ser alteradas com pequenas variações nas quantidades dos mesmos.

Paralelamente, foi efetuado o teste empírico de trabalhabilidade, normalmente utilizado "no campo" e que consiste de, com o auxílio de um grampo ou estilete, se observar o exato momento onde a resina apresenta a formação de massa sólida no

núcleo da massa reacional ainda líquida ou no momento em que o líquido deixa de escorrer (Figura 4.16). Esse é o ponto onde não é mais possível a moldagem dessa resina por injeção à baixa pressão, como ocorre no caso dos bloqueios de pressurização em cabos telefônicos.

Figura 4.16 – Verificação visual do tempo empírico de gelificação.

No sistema de bloqueio de cabos, a metodologia adotada é a do "enfaixamento", que consiste em se adicionar resina a uma bolsa que envolve o cabo e fazê-la escoar para o interior do mesmo utilizando uma faixa de borracha, como disposto na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Bloqueio de cabo telefônico pelo método do enfaixamento.

No caso do encapsulamento dos circuitos eletroeletrônicos (Figura 4.18), o conhecimento do ponto de gel também é de grande importância, pois a resina, depois de homogeneizada em rotores de alta velocidade ou mesmo nos misturadores estáticos, agrega grandes quantidades de bolhas à massa reacional, que necessitam ser retiradas a fim de se evitar o enfraquecimento das paredes da resina, o que poderia ocasionar um prejuízo com relação à capacidade de isolação

do polímero. A retirada dessas bolhas somente será possível se o procedimento de deaeração ocorrer antes do ponto de gelificação.

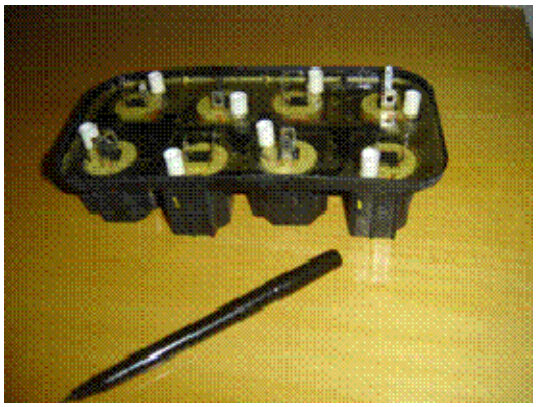


Figura 4.18 – Componentes elétricos envolvidos por matriz de poliuretana à base de óleo de mamona.

Para todas as poliuretanas sintetizadas, foi possível observar a coincidência entre o tempo de gelificação empírico e o ponto de inflexão do módulo de elasticidade G'.

O ponto de gel é citado por alguns autores como "tempo de pré-cura", e refere-se à polimerização que ocorre durante o estágio de processamento. Esse tempo de pré-cura geralmente define o tempo disponível para o processamento da resina antes da efetiva polimerização (COSTA & RAMOS, 2004).

4.4.2. Dureza

A Figura 4.19 mostra a dureza obtida para as poliuretanas sintetizadas neste trabalho. Pode-se observar que os valores de dureza mantiveram-se praticamente constantes para todos os casos ao longo de 101 dias de observação, nas condições utilizadas para os ensaios. Entretanto, verificou-se que, no caso dos polióis da linha "T" (trietanolamina como extensor de cadeia), houve apenas pequena variação da dureza com o aumento do índice de hidroxila. Essa variação foi bem mais acentuada para os polióis da linha "D", o que correspondeu à expectativa de que um aumento no índice de hidroxila deveria elevar a dureza como conseqüência do maior grau de reticulação.

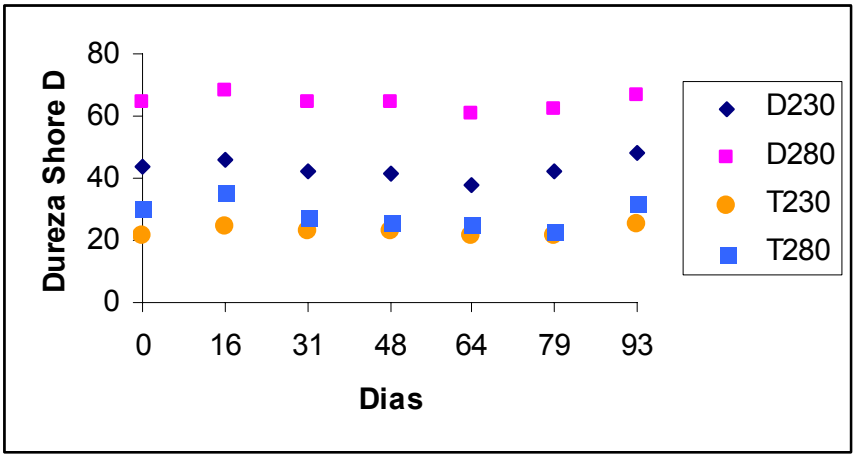


Figura 4.19 – Dureza Shore D para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T 280.

4.4.3. Ensaio mecânico

A Figura 4.20 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos obtidos para as poliuretanas estudadas. Comparando os dados das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D 230 e T230, cuja quantidade de grupos hidroxila é praticamente a mesma, o que, a princípio, indicaria o mesmo grau de reticulação para os dois polímeros, pode-se verificar que as resinas da Linha "D" apresentaram valores superiores aos da linha "T" para a tensão de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade.

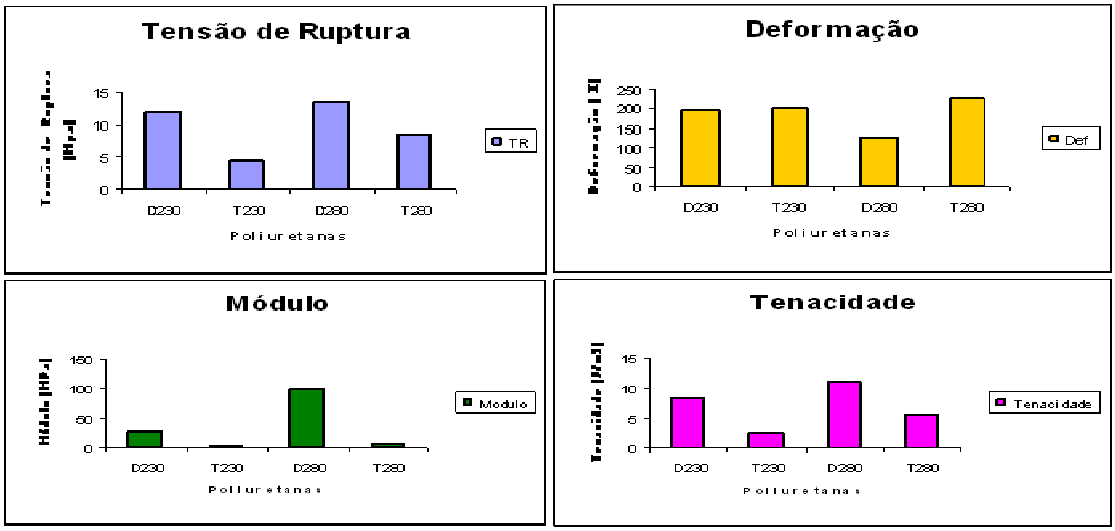


Figura 4.20 – Tensão de ruptura, deformação, módulo de elasticidade e tenacidade para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T 280.

Os resultados mostrados na Figura 4.20 estão de acordo com os de dureza mostrados na Figura 4.19, e coerentes com a idéia de que o poliol cujo extensor de cadeia é uma amina secundária (DEA), permite interações intermoleculares mais fortes que a amina terciária (TEA). Isto significa que, utilizando-se a dietanolamina, é possível se obter resinas com as mesmas propriedades mecânicas das obtidas com trietanolamina, entretanto, com o emprego de menores quantidades relativas dos insumos.

No caso da deformação, devido às resinas da linha "D" apresentarem interações mais fortes entre seus polióis, como visto anteriormente e, possivelmente, maior grau de reticulação, era de se esperar uma queda nessa propriedade.

A Figura 4.21 apresenta a curva tensão versus deformação obtida para a poliuretana preparada a partir do poliol D230, e que corresponde a uma curva típica das poliuretanas à base de óleo de mamona estudadas neste trabalho. A área abaixo dessa curva fornece a tenacidade do material dado em Joules/m3. Embora este dado seja usado exclusivamente com fins comparativos, podemos observar que as poliuretanas da linha ''D'' apresentam uma tenacidade bem superior aos apresentados pela linha "T". O aumento do número de hidroxilas nos polióis "T" fez com que a tenacidade dobrasse em números relativos, porém, ainda permaneceram abaixo dos valores observados para as poliuretanas "D".

De uma forma geral, os ensaios mecânicos apontaram melhoria em todas as propriedades para as resinas cujo extensor de cadeia foi a DEA.

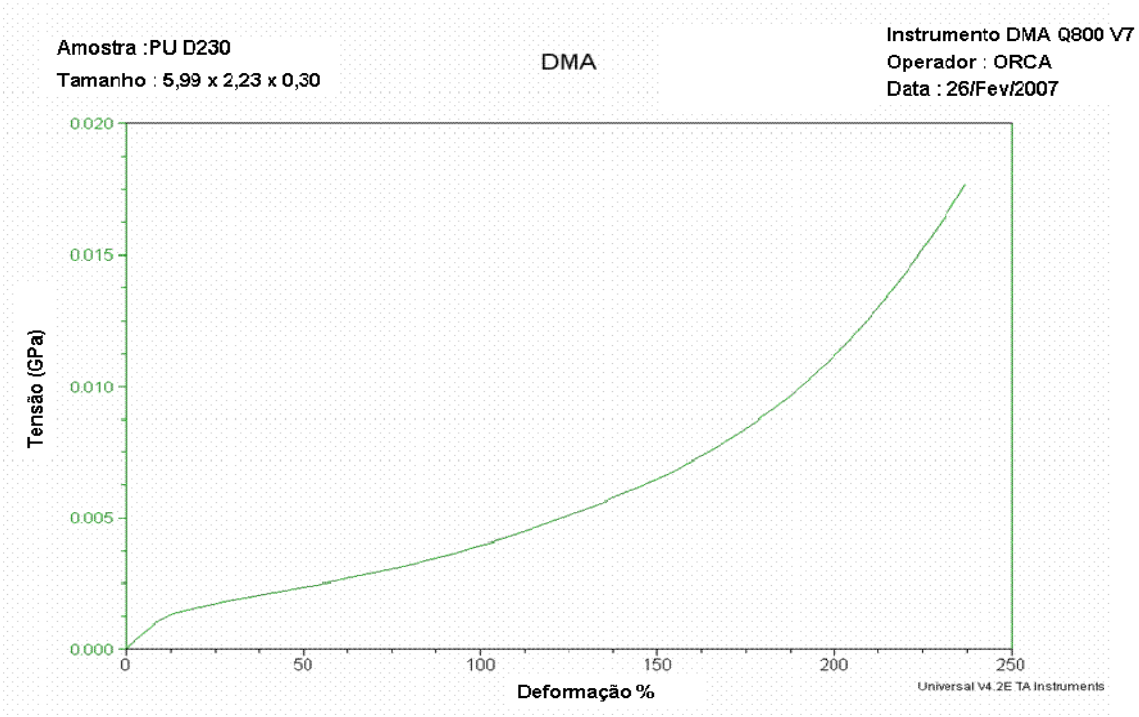


Figura 4.21 – Curva tensão versus deformação da poliuretana obtida a partir do poliol D230.

4.4.4. Ensaio Elétrico

A Tabela 4.5 e a Figura 4.22 mostram os resultados referentes às medidas elétricas das poliuretanas produzidas a partir dos polióis das linhas “D” e “T”, nas freqüências de 1,0 Hz e 10 KHz.

Tabela 4.4 – Resultados das determinações elétricas para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280.

Amostra	Espessura (mm)	Freqüência	Leitura da capacitância (pF)	Fuga (pF)	Leitura da capacitância corrigida (pF)	Cte Dielétrica
PUD230	1,25	1 Hz	24,60	0,080	19,83	2,991
		10 KHz	22,50	0,050	17,73	2,674
PUT230	1,25	1 Hz	26,30	0,089	21,53	3,247
		10 KHz	24,00	0,053	19,23	2,900
PUD280	1,25	1Hz	21,20	0,040	16,43	2,478
		10 KHz	20,30	0,029	15,53	2,342
PUT280	1,25	1 Hz	24,00	0,070	19,23	2,900
		10 KHz	22,10	0,040	17,33	2,614

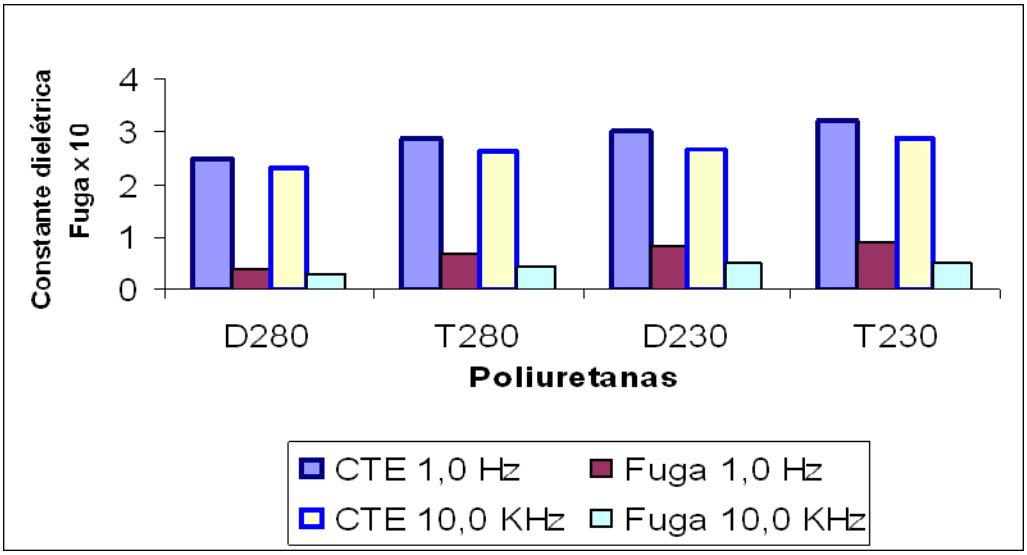


Figura 4.22 – Constante dielétrica e fuga das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280.

As alterações introduzidas na poliuretana em função do extensor de cadeia (DEA ou TEA) não alteraram a capacidade de isolação desses polímeros, tendo sido observada uma sutil redução nos valores da constante dielétrica para as resinas da linha "D". Os valores da constante dielétrica, para ambas as linhas de resina, permaneceram no intervalo de 2 a 3, portanto, dentro dos níveis apontados na literatura para os materiais isolantes (WILLIAM et. al.,1970).

Embora não tenham sido observadas alterações nos valores das constantes dielétricas, as poliuretanas da linha "D" se mostraram mais eficazes com relação à fuga de corrente, sugerindo um maior poder de isolação.

4.4.5. Absorção de água

A Figura 4.22 mostra a evolução do ganho percentual de massa dos corpos de prova quando imersos em água. Pode-se observar que todas as resinas apresentaram comportamentos semelhantes, não havendo significativa absorção de água nas condições do ensaio. Entretanto, verificou-se que os polímeros obtidos a partir dos polióis D280 e, com maior intensidade ainda os T280, apresentaram maior absorção de água. Provavelmente, este resultado está relacionado ao maior índice de hidroxilas desses polímeros, que propicia maior grau de interação com a água via ligações hidrogênio e está em perfeito acordo com as interações discutidas no ítem 4.3 (análise dos polióis) onde tratou-se da conformação dos polióis de etanolaminas.

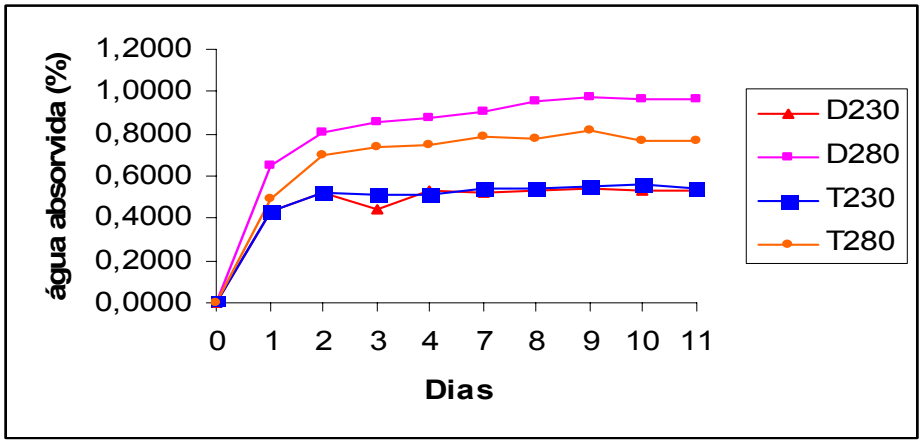


Figura 4.23 – Absorção de água das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280 em função do tempo.

4.5. Breve avaliação econômica

Na Tabela 4.5 é apresentada uma planilha de custo das principais matérias-primas utilizadas na síntese das poliuretanas obtidas a partir do óleo de mamona.

Tabela 4.5 – Comparação dos custos envolvidos na produção das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230 e T280.

	Poliol D230				**Poliol T280**		
	Massa	Preço	Total		Massa	Preço	Total
OM	1,00	3,50	3,50	**OM**	1,00	3,50	3,50
DEA	0,08	3,30	0,27	**TEA**	0,15	3,22	0,48
Total PUD230	1,08		3,77	**Total PUT280**	1,150		3,98
IPDI	0,50	11,00	5,50	**IPDI**	0,65	11,00	7,15
Total PUD230	1,58		9,27	**Total PUT280**	1,80		11,13
Preço p/Kg PU		5,86		**Preço p/Kg PU**		6,19	

Levando-se em consideração, por exemplo, a Figura 4.19, que apresenta os dados de dureza para as amostras testadas, a resina obtida a partir do poliol D230 (ou outra com menor índice de hidroxila) poderia ser utilizada em substituição àquela em que se utiliza a T280, sem nenhum prejuízo às propriedades de proteção

mecânica ou de isolação exigidas no caso dos encapsulamentos de componentes eletroeletrônicos e bloqueio de cabos telefônicos. Essa substituição, além dos benefícios econômicos observados acima (redução de custos da ordem de 5% por kilograma de resina produzida), propiciaria maior estabilidade do poliol utilizado frente a uma possível situação de umidade ambiental elevada, o que provocaria uma diminuição do tempo de estocagem do produto.

5. Conclusões:

- A análise de Ressonância Magnética Nuclear (^{1}H e ^{13}C NMR) mostrou que tanto nos polióis preparados neste trabalho, quanto nos comerciais, ocorre formação de produtos ésteres e/ou amidas e não simples misturas físicas entre o óleo de mamona e as etanolaminas.

- A cromatografia em camada delgada corroborou a ocorrência da formação desses produtos e mostrou que tanto o poliol de DEA quanto o de TEA apresentam a mesma estabilidade frente aos processos de extração e lavagem.

- As análises reológicas mostraram comportamentos idênticos para os dois tipos de poliuretana obtidos a partir da DEA e TEA, com relação à cinética das reações.

- Os polióis da linha “D” fornecem poliuretanas que apresentam durezas e demais propriedades mecânicas superiores às da linha “T”, portanto, essas resinas poderão ser formuladas com menores índices de hidroxila, menores custos e maior eficiência, além de outras facilidades relacionadas à aquisição e transporte da DEA, já que este é um produto isento de controle pelo exército.

- Analogamente às resinas da linha “T”, as resinas da linha “D” apresentaram constantes dielétricas em torno de 3,0, não havendo alteração significativa nesta propriedade, viabilizando o emprego desses polímeros no encapsulamento de componentes eletroeletrônicos.

6. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar quantitativamente os componentes do poliol obtido do óleo de mamona e dietanolamina em distintos tempos de armazenamento.
- Avaliar a influência do grau de reticulação no comportamento das resinas através de testes reológicos dinâmicos à temperaturas entre -40°C e 120°C.
- Estudar as propriedades das poliuretanas obtidas pelo uso do extensor de cadeia DEA quando reagidos com outros diisocianatos comerciais, como por exemplo, diisocianato de difenilmetano (MDI) e diisocianato de diciclohexilmetano hidrogenado (HMDI), conhecido comercialmetne como Desmodur W.

7. Referências:

Acosta, J. M., Baez, Colon, G.J., Ocasio,C.,Ortiz,J. Biomechanics of a human pacemaker 1 **Applications of engineering mechanics in medicine**, GED – University of Puerto Rico, Mayagüez, 2004.

Allinger, N.A., Cava, M.P., Jongh D.C., Johnson, C.R., Lebel, N.A. and Stevens,C.L., **Organic Chemistry** , Worth Publishers, Inc, NY,1976.

Barbat, R.P., **Los Plásticos y la química macromolecular**, Ed. Gustavo Gili – Barcelona, 1989.

Billmeyer, F.W. **Textbook of polymer science,**3ªed, N.Y., John Wiley & Sons, 1984.

Becker,R., Ihde J., Cox K. e Sarquis J., **Diário da educação em química**, n&ordm, Vol. 69, no.12, 1992.

Bonzani I. C., Adhikarib, R., Houshyarb, S., Mayadunneb, R.,Gunatillakeb, P., Stevensa,M. M. Synthesis of two-component injectable polyurethanes for bone tissue engineering**, Biomaterials**, London, v. 28, p.423-433, 2006.

Carlo D.; Junqueira R**.,** Polímero derivado da mamona acrescido de cálcio, associado ou não à medula óssea autógena na reparação de falhas ósseas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.33, n. 6, p. 1081-1088, 2003.

Conceição M.M., Candeia R. A., Silva F. C., Bezerra A. F., Fernandes V. J. Jr., Souza A. G. Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Natal, v.11, p. 964–975, 2007

Costa H.M.; Ramos V. D., Efeito do óleo de mamona em composições de borracha natural contendo sílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v.14, n.1, p. 46-50, 2004.

Demchenko, A., Studenovsky,M., Sedlakova,Z., Sikora,A., Baldrian,J., Ilavsky,M. Formation, structure, thermal and dynamic mechanical behavior of polyurethane networks basesd on a diethanolamine derivative with mesogenic group, **European Polymer Journal**, 39, 1521 a 1531, 2003

Dutta S., Karak N., Synthesys, Characterization of polyurethane amide resins from nahar seed oil for surface coating applications**, Progress in Organic Coatings**, Índia, v.53, p.147 – 152, 2005.

Hahn, W. Important building blocks for polyurethanes, in **Verlag, C.H., Polyurethane Handbook Chemistry**, Raw Materials and Applications, Gunter Oertel Ed**,** Munich, 1985.

Klock, U., Muniz, G. I. B. de, Hernandez, Andrade J. A., A. S., **Química da Madeira**, 3ª ed., Curitiba,2005.

Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi, N.N., Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive, **Bioresource Technology**, v. 98 , p. 2027–2033, Canadá, 2006

Lucas, E.F. , Soares, G.B., Monteiro, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Pesos Moleculares**, Rio de Janeiro, E-papers, 2001.

Mahapatra, S.S., Karak, N. Synthesis and characterization of polyesteramide resins from nahar seed oil for surface coating applications, **Progress in Organic Coatings**, Índia, p. 103–108, 2004.

Mano, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia,** São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1991.

Mano, E.B. P**olímeros,** São Paulo, Ed. Edgard Blucher Ltda, 1999.

Marle, C. M. Oil entrapment and mobilization. In: Basic concepts in enhanced oil recovery process. M. Bavière, **SCI by Elsevier Applied Science**, v.33, cap.1, p.3, 1991.

MIC/STI, Ministério da Indústria e do Comércio, Secretaria de Tecnologia Industrial. **Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais**, Serviço de editiração da Coordenadoria de Informações Tecnológicas do Ministério da Indústria e do Comercio, Brasília, 1985.

Morrison, R. & Boyd, R., **Organic Chemistry**., 12ª ed., Lisboa, Calouste Gulbenkian, 1995.

Munk, P., **Introduction to Macromolecular Science**, Canada, John Wiley & Sons Inc., 1989.

Mukherjea, R.N., Saha, K.K., Gupta A., and Sanyal, S.K., Isocianate modified dehydrated castor oil. **Journal of the American Oil Chemist's Society**, v.56, p.624-628, Calcutta, Índia, 1979 .

Nogueira, J.S., Silva, L.B.B., Silva, E.O. **Introdução a polímeros**, Mato Grosso, GPNM, 2000

Odian, G., **Principles of Polimerization**, 3ªed. New York, Wiley-Interscience,1991.

Ogunniyi, D.S. ,Castor Oil: A vital industrial raw material, **Bioresource Technology ,** v.97, p. 1086-1091, Nigeria, 2005.

Orel, B., Spreizer, H.,Vuka, A.S., M. Fir, Merlini, D., Vodlan, M., Khol,M., Selective paint coatings for coloured solar absorbers, **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 19, p. 108-119, 2006.

Peizhong Z., Xingyan H. , Yuansheng W. , Jinhua Z. , Qingzhen W., Structure and properties of polyurethane elastomer cured in graded temperature field, **Materials Science and Engineering,** p. 231–235, China, 2007.

Peres, T.B.,**Noções Básicas de Cromatografia**, Biológico**,** São Paulo, v.64, n.2, p.227-229, São Paulo 2002.

Silva D.D., Chierice, G.O., Galhiane M.S., Chaar J. S.,, Mouchrek Fo, V.E., Quantificação do linalol no óleo essencial da Aniba Duckei Korstermans utilizando uma nova coluna capilar polyh4-MD em cromatografia gasosa. **Química Nova**, vol.26, n.4, p.461-465, Brasil, 2003.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T. C., **Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5ªEd, Guanabara/Koogan, John Wiley and Sons**,** Inc.1998.

Solomons, T.W.G. **Química Orgânica I**, 6ª ed., Rio de Janeiro, John Wiley & Sons, Inc., 2006.

Sotomayor R.E, Collins T.F., Mutagenicity, metabolism, and DNA interactions of urethane**. Toxicol ind Health**, p.71-108. 1990

Trân N. B., Vialle,J. and Pham Q. T., **Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups**, Polymer, V. 38, n. 10 1997.

Wilcox, C.F., Wilcox, M.F., **Experimental Organic Chemistry : a small-sacle approach**, Prentice Hall, Inc., 2ª ed, 1995.

Williams, E.J., Metcalfe, H.C., Trinklein,F.E., Lefler, R.W., Mello, L.J.S., **Física Moderna - Um Curso Programado**; Renes, 2ª ed.,1970

Woods G.; **The ICI Polyurethanes Book**, ICI Polyurethanes and John Wiley & Sons; Chicester; NY; – 1987,

Yeganeh, H., Talemi, P.H. , Preparation and properties of novel biodegradable polyurethane networks based on castor oil and poly(ethylene glycol) , **Polymer Degradation and Stability**, 2006 .

Sites :

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas – Disponível em http://www.abnt.org.br – Acessado em Maio de 2007

AOCS, American Oil Chemists' Society. – Disponível em: http://www.aocs.org/tech/onlinemethods/search.asp - Acesso em Jan. 2007

Bertulani, C.A., Viscosidade, turbulência e tensão superficial, UFRJ 2005 – disponivel em www.if.ufrj.br/teaching/fis2/hidrodinamica/viscosidade.html - acessado em 22/09/2007

Caschem - Castor Oil and its Chemistry , disponivel em : www.groshea.com/caschem/beanbook/beanbookchemistry.pdf
Acessado em 20/03/20

EMBRAPA. Acessado em Jan. 2007-disponível em http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona/index.htm

Enciclopédia Wikimedia -Acessado em jan 2007- disponível em http://es.wikipedia.org/wiki/Poliuretano

Ensiclopédia Wikipédia – Acessado em outubto de 2007, disponível em: pt.wikipedia.org/wiki/Durômetro_Shore

GONSALVES R.. Acesso em 02 Fev. 2006 – Disponível em: http://www.unicamp.br/unicamp/canal_aberto/clipping/abril2004/clipping040417.correiopop.html

GRUPO TEJOFRAN Ltda. Acesso em 02 Fev. 2006 – Disponível em: http://www.tejofran.com.br

OXITENO, Brasil, 2006. Apresenta : Boletim técnico – monoetanolaminas, dietanolaminas e trietanolaminas.
Disponível em www.oxiteno.com.br/aplicações/produtos.
Acesso em 03/06/2006

Proquinor Produos Químicos do Nordeste Ltda - Acessado em jan 2007- disponível em www.proquinor.com.br/

GEOCITIES, Viena, 2006. Apresenta – Separação de compostos por cromatografia. Disponível em http://br.geocities.com/chemicalnet/cromatografia.htm - acessado em 22 março de 2006

T.A. Instruments – www.tainstruments.com – acessado em 22 setembro de 2007.

Patentes:

Rosa, D. S. ; Volponi, J. E., **Processo de Obtenção de Resina Poliuretânica** - Patente PI 8905457-1. 2002.

8. Anexos

Anexo 1

Acompanhamento cinético dos polióis das linhas “D” e”T”

Figura A.1 D230

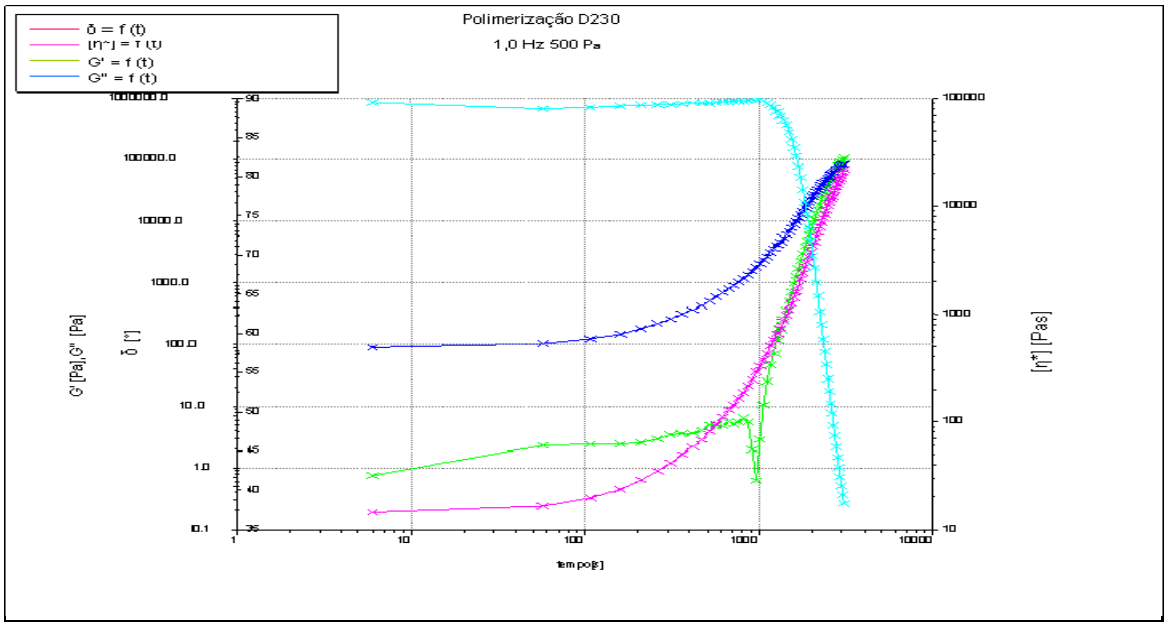


Figura A.2 D 280

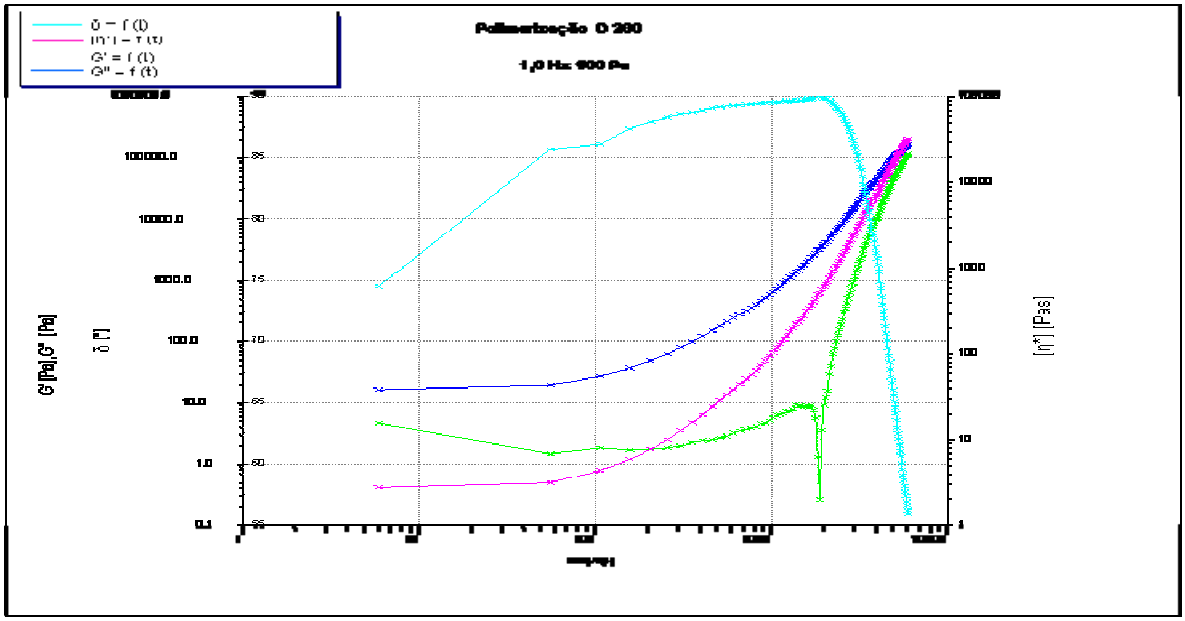


Figura A.3 T230

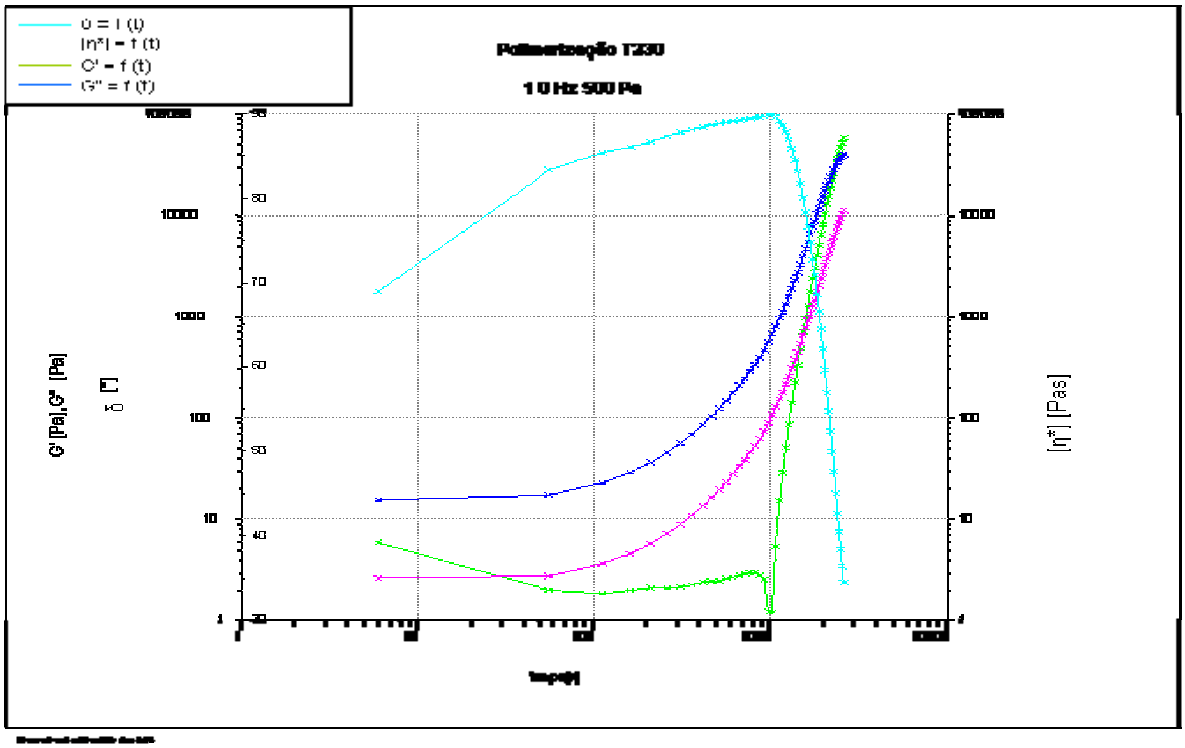
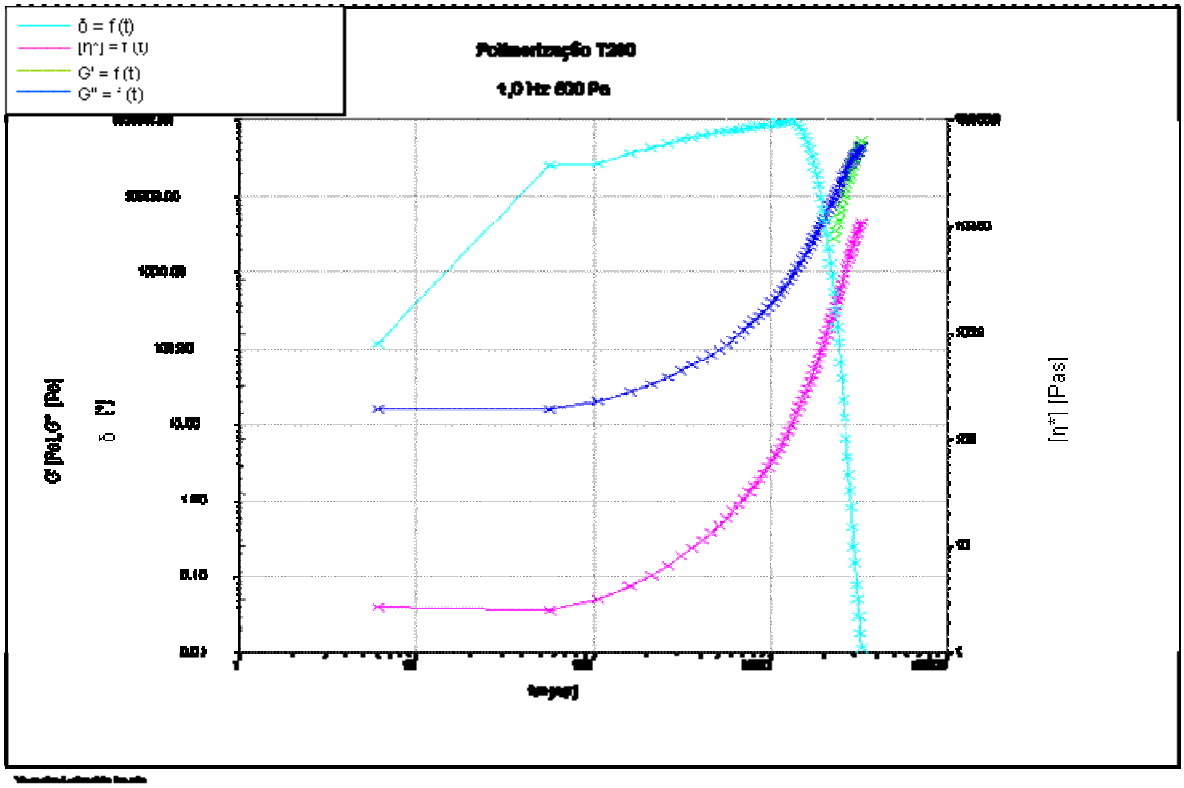


Figura A.4 T280



Anexo 2

Comportamento mecânico das poliuretanas

Figura A.5 DMA PU T230

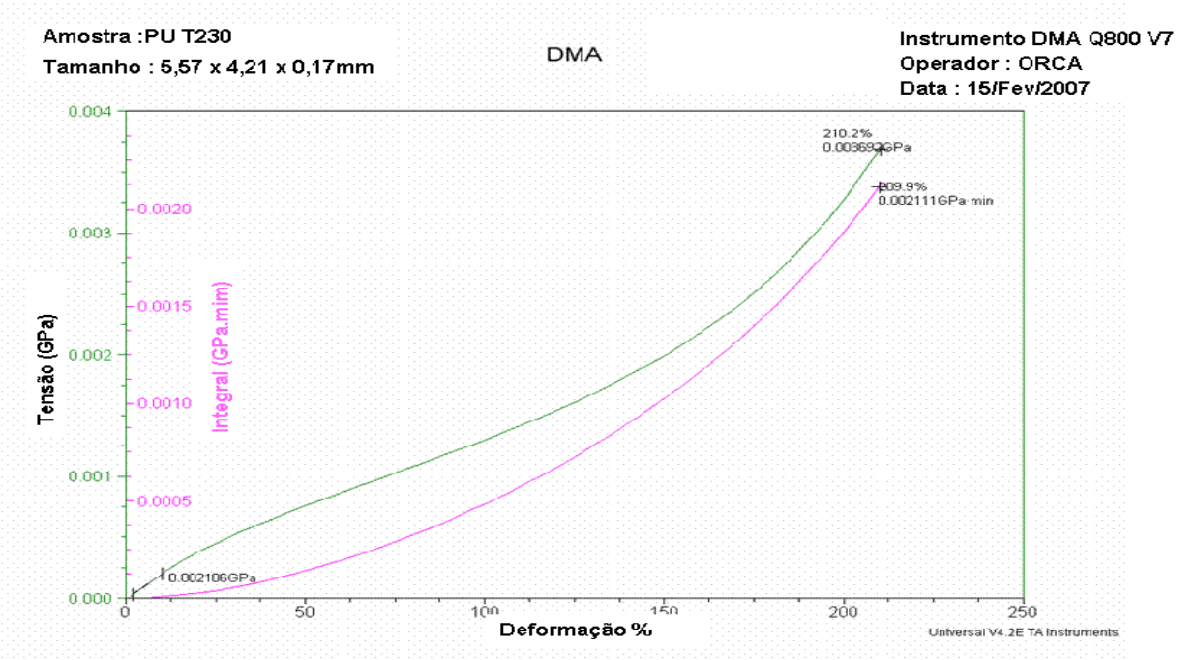


Figura A.6 DMA PUT280

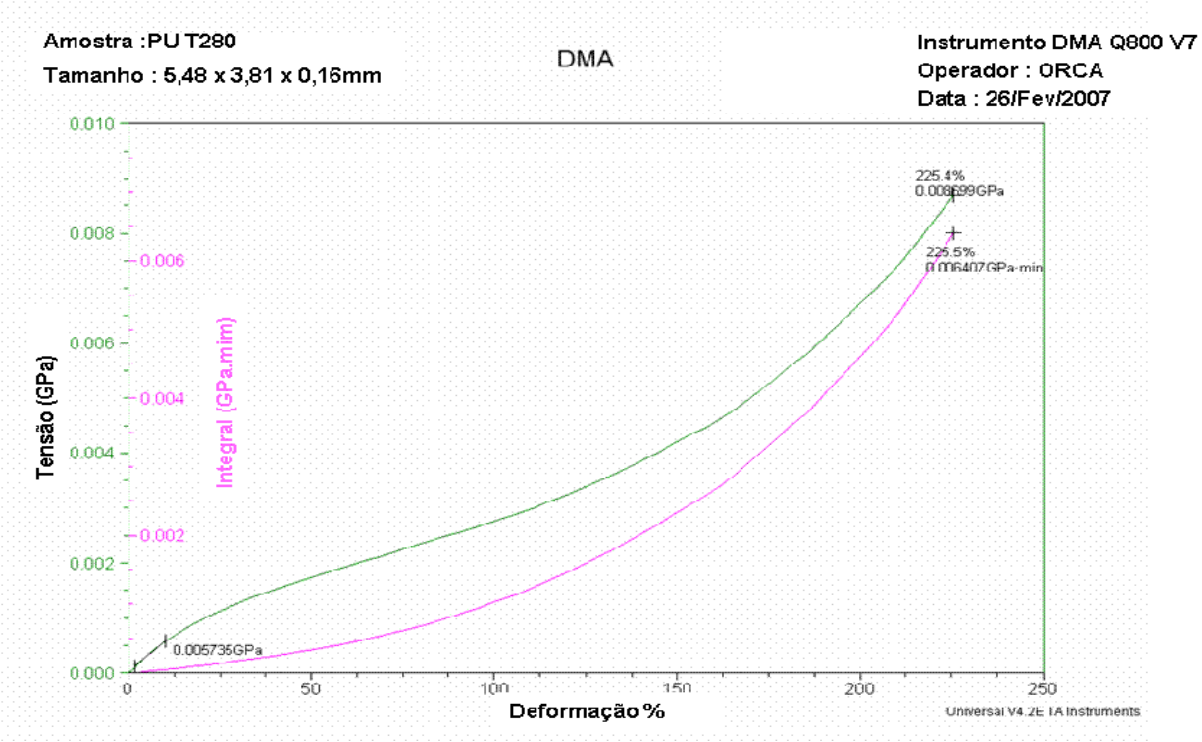
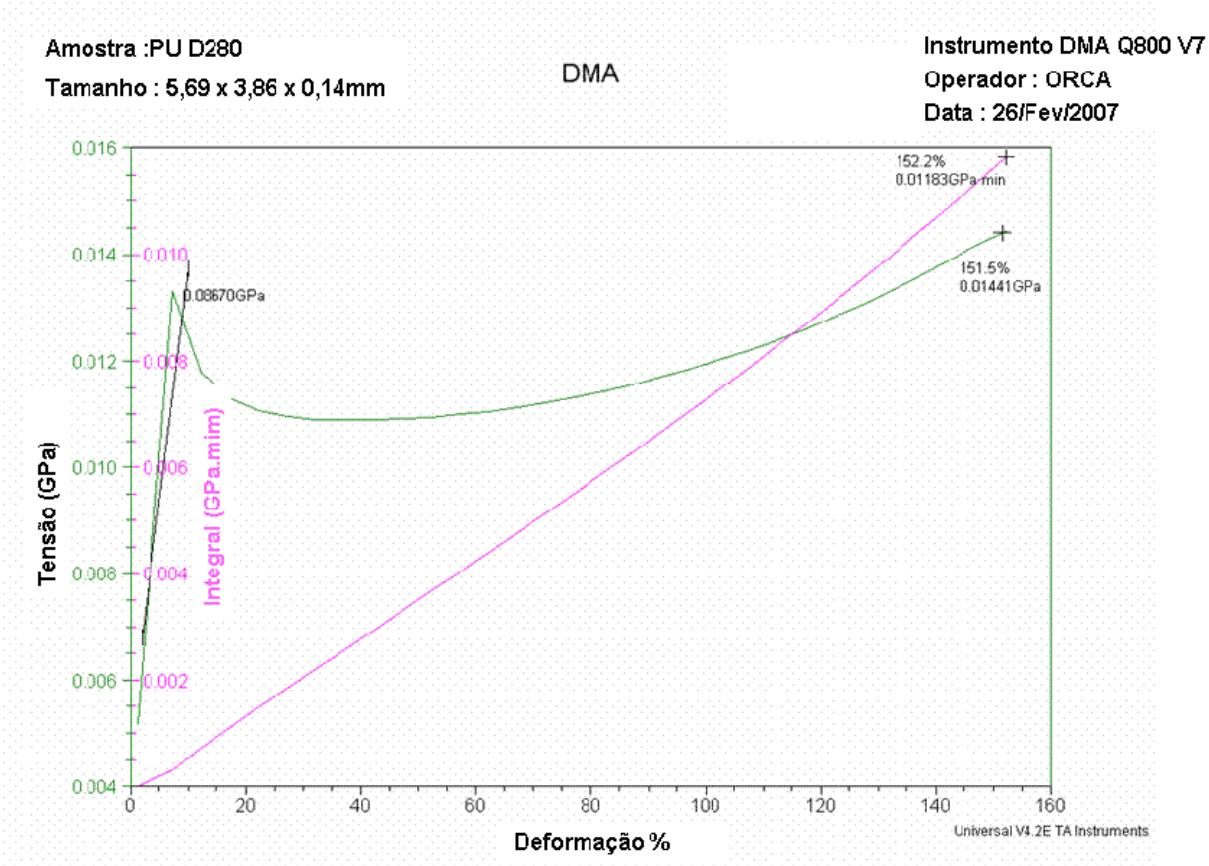
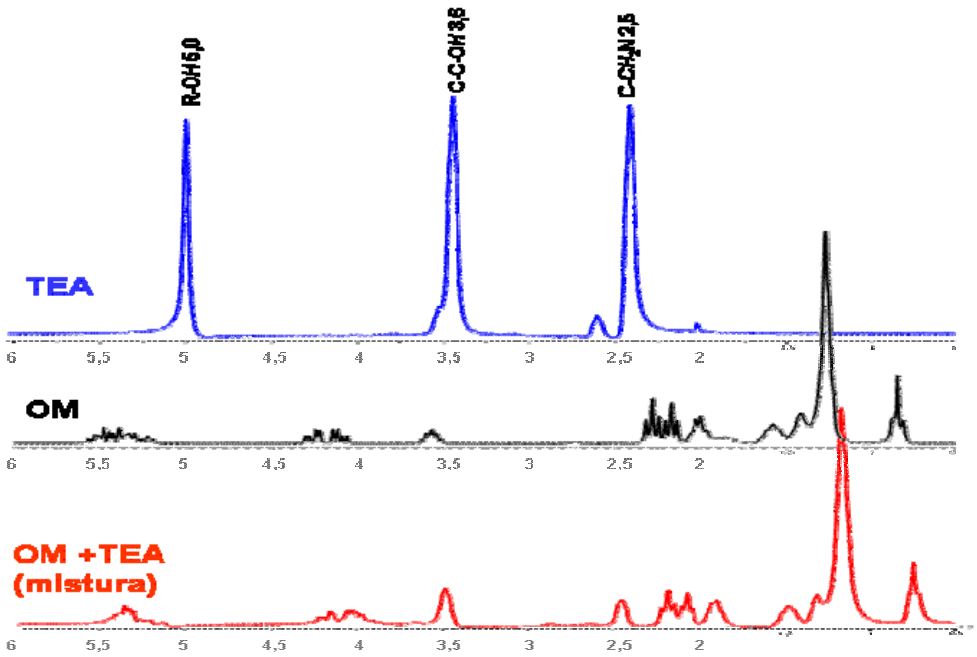


Figura A.7 DMA PU D280



Anexo 3

Figura A.8 Espectro de NMR 1H do OM, TEA e mistura física



Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo