

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**Preparação e Caracterização de Compósitos de
Poliuretanas Elastoméricas Rígidas Obtidas a
Partir de Fontes Renováveis**

Ana Paula Oliveira Costa

Porto Alegre, 10 de Setembro de 2007.

AGRADECIMENTOS

Aos Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold e a Prof^a. Dr.^a Annelise Engel Gerbase pela orientação na construção deste trabalho.

A todos os funcionários do Instituto de Química e da UFRGS.

À CAPES pela bolsa de doutorado.

Aos colegas Vinicius Veronese, Fabrício Ogliari e Eduardo Gahan pela ajuda nas análises.

Aos bolsistas do K106 e a Karla Medeiros pelas análises de BET.

Ao Prof. Paulo Brenner pelas análises no DSC.

Ao Felipe Nobre pelas análises de difração de raio laser - LACER-UFRGS.

À mineradora MINEROPAR- Minerais do Paraná pelas argilas doadas.

À Miracema-Nuodex – Indústria Química LTDA e AURIQUÍMICA pelos reagentes doados.

Ao meu atual bolsista de iniciação científica Rafael Bitello por toda ajuda e pela dedicação na realização deste trabalho. E aos que já trabalharam comigo, Graziela, Fernanda e Eduardo.

Às amigas: Marli Luiza de Sordi, Márcia C. Brasil, Ana Nery Furlan e Tatiana Calvete pelas boas horas que passamos juntos ao longo destes anos.

Em especial a minha amiga Julia Maria D. Consul, uma pessoa como ela faz toda a diferença na vida.

Em especial à minha mãe e ao meu pai “in memoriam” por me ensinarem os caminhos corretos da vida e por sempre me apoiarem em todas as minhas decisões.

Ao meu amor Ricardo Luis pelo apoio, compreensão e paciência em todas os momentos.

“Se pude enxergar mais longe, foi por me ter erguido sobre os ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo propósito debaixo do céu: tempo de nascer e tempo de morrer; tempo de chorar e tempo de rir; tempo de abraçar e tempo de afastar-se; tempo de amar e tempo de aborrecer; tempo de guerra e tempo de paz.

(Eclesiastes, 3)

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABELAS	X
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS	XI
Resumo.....	XIII
Abstract.....	XIV
Trabalhos Apresentados em Congressos	XV
1 - Introdução	2
2 - Objetivos.....	3
3 - Revisão Bibliográfica	4
3.1 - Óleo de Soja.....	4
3.1.1 - Obtenção de Polióis a Partir de Óleo de Soja.....	5
3.1.1.1 - Hidroxilação.....	6
3.1.1.2 - Transesterificação	7
3.1.1.3 - Esterificação	13
3.1.1.4 - Eterificação.....	18
3.2 - Poliuretanas	20
3.3 - Poliuretanas Sintetizadas a Partir de Óleos Vegetais.....	23
3.4 - Compósitos.....	30
3.5 - Cargas	34
3.5.1 - Cinza de Casca de Arroz.....	35
3.5.2 - Casca de Coco	36
3.5.3 - Argila.....	38
3.5.4 - Xisto Retortado e Xisto Retortado Queimado	39
3.5.5 - Negro de Fumo	40
3.5.6 - Sílica	43
4 - Materiais e Métodos	45
4.1 - Reagentes e Materiais Utilizados	45
4.2 - Metodologia das Reações de Obtenção dos Polióis	47
4.2.1 - Reação de Hidroxilação “in situ” do Óleo de Soja com ácido fórmico e Peróxido de Hidrogênio	47
4.2.2 - Reações de Transesterificação do Óleo de Soja com Glicerol	48
4.2.3 - Reação de Transesterificação do Oleato de Metila com Glicerol ¹³⁷	48
4.2.4 - Reação de Eterificação do Glicerol.....	49
4.2.5 - Reação de Esterificação do Ácido Oleico com Glicerol	49
4.3 - Metodologia do Preparo das Poliuretanas	50
4.4 - Metodologia do Preparo dos Compósitos.....	50
4.5 - Técnicas Utilizadas na Caracterização.....	51
4.5.1 - Análise Espectroscópica por Infravermelho.....	51
4.5.2 - Análise Espectroscópica por Ressonância Magnética Nuclear	51
4.5.3 - Ensaio de Flexão.....	51
4.5.4 - Análise Dinâmico-Mecânica	56
4.5.4.1 - Densimetria	57
4.5.5 - Análise Termogravimétrica.....	57
4.5.6 - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura	57
4.5.7 - Ensaio de Dureza.....	57

4.5.8 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia	58
4.5.9 - Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração de Laser	58
4.5.10 - Análise de Adsorção de N ₂	58
4.5.11 - Análise de Viscosidade	58
4.5.12 - Análise de Cromatografia Líquida de Alta Performance	59
4.5.13 - Análises Titulométricas.....	59
5 - Resultados e Discussão.....	59
5.1 - Caracterização do Óleo de Soja	59
5.2 - Síntese dos Polióis	63
5.2.1 - Reação de Transesterificação	63
5.2.2 - Reação de Esterificação.....	65
5.2.3 - Reação de Eterificação	71
5.2.4 - Reação de Hidroxilação	72
5.2.4.1 - Caracterização dos Polióis Utilizados na Preparação das PU's.....	75
5.3 - Caracterização das PU's	78
5.4 - Caracterização das Cargas	84
5.5 - Caracterização dos Compósitos	90
5.5.1 - Densidade de Reticulação	106
5.5.2 - Ensaio de Dureza.....	109
5.5.3 - Análise da Estabilidade Térmica.....	112
6 - Conclusões	119
7- Referências Bibliográficas	121
8 - Anexos.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura representativa de uma molécula de um triacilglicerol.....	5
Figura 2: Reação de hidroxilação de um triacilglicerol com ácido perfórmico.....	7
Figura 3: Reação de alcóólise de um éster com um álcool.	7
Figura 4: Reação de transesterificação de um triacilglicerol com um álcool.	8
Figura 5: Mecanismo de Transesterificação ácida de um triacilglicerol em meio ácido.	9
Figura 6: Mecanismo da reação de transesterificação de um triacilglicerol em meio básico.	11
Figura 7: Representação esquemática da reação de saponificação.....	11
Figura 8: Representação esquemática da reação de esterificação.	14
Figura 9: Representação esquemática da reação esterificação do glicerol com ácido graxo.....	14
Figura 10: Representação esquemática da reação de eterificação.....	18
Figura 11: Representação esquemática da reação de eterificação do glicerol.	19
Figura 12: Representação esquemática da desidratação do glicerol com formação de acroleína.....	20
Figura 13: Representação esquemática da reação de formação de uma uretana.	20
Figura 14: Representação da estrutura de um poliálcool éter e de um poliálcool éster. ...	21
Figura 15: Esquema de classificação geral para os compósitos.	32
Figura 16: Classificação do negro de fumo a partir do tipo de partícula.	43
Figura 17: Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.....	52
Figura 18: Geometria típica de corpos de prova para ensaios de flexão em polímeros	53
Figura 19: Curvas típicas Tensão de Flexão <i>versus</i> Deformação sob flexão e suas designações.....	55
Figura 20: Espectro de infravermelho do óleo de soja de partida	60
Figura 21: Espectro de RMN de ¹ H em CDCl ₃ do óleo de soja de partida.	62
Figura 22: Acompanhamento da reação de transesterificação do OS/Gli/NaOH (reação 4, tabela 4) no tempo de 1h, 2h, 3h e 4h.....	64

Figura 23: Acompanhamento das reações de esterificação 21, 10, 11 e 5 por CCD. A elipse refere-se ao ácido oleico de partida	69
Figura 24: Cromatograma de HPLC em (a) da reação 4 AO/Gli (sem catalisador) e em (b) da reação 20 AO/Gli/ 2,5% de Nb ₂ O ₅	70
Figura 25: Espectro de RMN de ¹ H em D ₂ O para a reação 3 de eterificação.....	72
Figura 26: Gráfico do valor médio de OH em função do tempo de reação.....	73
Figura 27: Espectro de infravermelho dos Polióis.....	76
Figura 28: Curva de TGA para os polióis 1, 2 e 3.	77
Figura 29: Curva de DTG para os polióis 1, 2 e 3.....	78
Figura 30: Espectros obtidos na região do infravermelho das PU's com razão [NCO] / [OH] igual 0,9 curadas a 65°C em a) 0h, b) após 24h e em c) após 48h de reação.....	79
Figura 31: Micrografia obtida por MEV em ampliação de 1000x das superfícies dos corpos de prova fraturados criogenicamente em (a) para a PU1, (b) para a PU2 e em (c) para a PU3.	80
Figura 32: Variação do log E' em função da temperatura para as PU1, PU2 e PU3 curadas por 24h a 65°C na razão molar [OH]/[NCO] de 0,9.	81
Figura 33: Variação da tan δ em função da temperatura para as PU1, PU2 e PU3 curadas por 24h a 65°C na razão molar [NCO]/[OH] de 0,9.	82
Figura 34: Curva de TGA para as PU's 1, 2 e 3.	83
Figura 35: Curva de DTG para as PU's 1, 2 e 3.....	83
Figura 36: Curvas de TGA para as cargas NF, Si, CCA, CCC, XQ e XR.	86
Figura 37: Curva de TGA para as argilas PIT, CT e RR utilizadas como cargas ...	88
Figura 38: Curva de DTG para as argilas PIT, CT e RR utilizadas como cargas...	88
Figura 39: Variação do log de E' em função da temperatura para os compósitos preparados com as PU1, PU2, PU3 e 10% de NF.	91
Figura 40: Variação da tan δ em função da temperatura para os compósitos preparados com as PU1, PU2, PU3 e 10% de NF.	91
Figura 41: Variação do log E' em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU1, tendo como cargas NF, XQ e CCC a 10%.....	93
Figura 42: Variação da tan δ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU1, tendo como cargas NF, XQ e CCC a 10%.....	93
Figura 43: Micrografia MEV (500, 1000 e 4000x), das superfícies dos.....	94

Figura 44: Variação do log E' em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU2 tendo como cargas a CCA e NF a 10%.....	95
Figura 45: Variação da tan δ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU2 tendo como cargas a CCA e NF a 10%.....	96
Figura 46: Micrografias de MEV (a) 100x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) 4000x da superfície da fratura do corpo de prova da PU2/CCA 10%.	97
Figura 47: Variação do log E' em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU3 tendo como cargas Si, NF, XR, CT, RR e Pit.....	98
Figura 48: Variação da tan δ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU3 tendo como cargas Si, NF, XR, CT, RR e Pit...	100
Figura 49: Variação do log E' em função da temperatura para o compósito PU1/% XQ em diferentes percentuais.....	103
Figura 50: Variação da tan δ em função da temperatura para o compósito PU1/% XQ em diferentes percentuais.....	103
Figura 51: Variação do log E' em função da temperatura para o compósito PU3/%Si em diferentes percentuais.....	105
Figura 52: Variação da tan δ em função da temperatura para o compósito PU3/%Si em diferentes percentuais.....	106
Figura 53: Curva de TGA para a PU1 e compósitos preparados com 10% das cargas NF, XQ e CCC.....	113
Figura 54: Curva de DTG para a PU1 e compósitos preparados com 10% das cargas NF, XQ e CCC.....	114
Figura 55: Curva de TGA para a PU2 e os compósitos preparados com 10% das cargas CCA e NF.....	114
Figura 56: Curva de DTG para a PU2 e os compósitos preparados com 10% das cargas CCA e NF.....	115
Figura 57: Curva de TGA para os compósitos preparados com 10% das cargas Si, CT, RR e PIT.....	116
Figura 58: Curva de DTG para os compósitos preparados com a PU3 e as cargas Si, CT, RR e PIT.....	116
Figura 59: Curva de TGA para a PU1 e para os compósitos PU1/XQ com diferentes percentuais.	118

Figura 60: Curva de TGA para a PU3 e para os compósitos PU1/Si com diferentes percentuais. 118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Ácidos graxos mais comuns no óleo de soja.....	5
Tabela 2: Composição química das argilas.....	47
Tabela 3: Resultados das análises do óleo de soja refinado.	62
Tabela 4: Condições reacionais para as reações de transesterificação.	64
Tabela 5: Condições reacionais para a reação de esterificação.	65
A Tabela 6 apresenta as condições reacionais para a reação de esterificação utilizando argilas como catalisadores.....	68
Tabela 7: Caracterização dos catalisadores heterogêneos testados.	70
Tabela 8: Condições reacionais da reação de esterificação do glicerol.....	71
Tabela 9: Caracterização dos óleos hidroxilados a partir do sistema ácido carboxílico:água oxigenada (1mol de ligações duplas:1,5 mol de H ₂ O ₂ :3,0mol de ácido carboxílico).	74
Tabela 10: Índice de hidroxila e funcionalidade dos polióis.	76
Tabela 11: Características das cargas utilizadas.....	85
Tabela 12: Distribuição do tamanho médio das partículas das cargas utilizadas.	87
Tabela 13: Análise da composição química das cargas, obtidas através de espectroscopia por dispersão de energia.	89
Tabela 14: Resultados obtidos através dos ensaios de flexão (célula de carga de 500N, velocidade de ensaio de 50mm/min e distância entre os apoios de 45mm), para a PU3 e seus compósitos com Si, RR, CT, Pit e XR.	99
Tabela 15: Resultados obtidos através dos ensaios de flexão(célula de carga de 500N, velocidade de ensaio de 50mm/min e distância entre os apoios de 45mm), para a PU1, PU2 e seus compósitos com XQ, NF, CCA e CCC.	102
Tabela 16: Resultados obtidos partir das análises de DMA e medidas de densidade.....	108
Tabela 17: Valores de Dureza Shore D dos Compósitos.....	110
Tabela 18: Valores de Dureza Shore D dos Compósitos a 10%.	111

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

AO - Ácido oleico

Ar - Argônio

Arg - Argila

A.S. - Área superficial específica

BET - Análise por Braunauer, Emmett, Teller

CCA - Cinza de casca de arroz

CCC - Cinza da casca de coco

CCD - Cromatografia de camada delgada

CT - Argila campo do Tenente

DMA - Análise dinâmico-mecânica

DTG - Derivada da curva termogravimétrica

ρ_{ret} - Densidade de reticulação

ρ_{amos} - Densidade da amostra

E' - Módulo dinâmico de armazenamento ou elástico

E'' - Módulo dinâmico de perda ou de dissipação

f - funcionalidade

FN - Fator de normalização

Gli - Glicerina

GPC - Cromatografia de permeação em gel

h - Hora

HERI - H-erionita

HMOR - H mordenita

HDI - Diisocianato 1,6-hexametileno

IV - Infravermelho

m - Massa

MCM-41 - Mobile crystalline material

MM - Massa molecular

MDI - Isocianato 4,4' metileno bis(difenilmetano)

Mord - Mordenita

nd - não determinado

ND - Número de duplas ligações
NF - Negro de fumo
N₂ - Nitrogênio
OE - Óxido de etileno
OH - Hidroxilas
OM - Oleato de metila
OS - Óleo de soja
phr - partes de carga/ 100 partes de resina
Pit - Argila Pitanga
PU - Poliuretana
PU's - Poliuretanas
Poliol 1 - Óleo de soja hidroxilado com 167,96 mg KOH/g de amostra
Poliol 2 - Óleo de soja hidroxilado com 182,54 mg KOH/g de amostra
Poliol 3 - Óleo de soja hidroxilado com 190,12 mg KOH/g de amostra
PU1 - Poliol 1 + TDI
PU2 - Poliol 2 + TDI
PU3 - Poliol 3 + TDI
RE - Reação de esterificação
REt - Reação de eterificação
RT - Reação de transesterificação
ROH - Reação de hidroxilação
RMN H¹ - Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RR - Argila Rio do Rastro
Si - Sílica
tan δ - Tangente de perda
Tg - Temperatura de transição vítrea
TGA - Análise termogravimétrica
TDI - Diisocianato 2,4 e 2,6-tolueno
T_p - Tamanho do poro
Tol - Tolueno
V_p - Volume do poro
XQ - Xisto retornado queimado
XR - Xisto retornado

Resumo

Neste trabalho foi estudada a preparação e a caracterização de compósitos de poliuretanas elastoméricas rígidas, utilizando-se um polioliol obtido a partir da modificação química de óleo de soja e cargas provenientes de refugos industriais e agrícolas.

Foram estudadas as reações de transesterificação, esterificação, eterificação e hidroxilação em diferentes condições reacionais e testados diferentes catalisadores visando a obtenção de monoglicerídeos

A hidroxilação do óleo de soja com ácido fórmico e água oxigenada foi o melhor sistema estudado. Sintetizou-se polióis-formiato com índices de hidroxila entre 169-192mg de KOH/g.

Para preparação dos compósitos utilizou-se a razão molar $[NCO]/[OH]$ igual a 0,9 e as cargas: xisto queimado, xisto retornado, negro de fumo, cinza da casca de arroz, cinza da casca de coco, sílica, e argilas das regiões de Campo do Tenente, Rio do Rastro e Pitanga, em quantidades variadas de 1 a 20% em peso, estas misturas foram curadas durante 24h a 65°C. Através de medidas de DMA determinou-se a Tg que variou de 77a 92°C. A densidade de reticulação variou de 114 a 179mol.m⁻³ e a densidade das amostras ficaram no intervalo de 0,8 a 1,1g.cm⁻³. O valor de dureza variou de 72 até 78 (Shore D).

Os dados de flexão mostraram que a incorporação de carga levou ao aumento do módulo E' e à diminuição da deformação dos materiais. As melhores cargas foram o xisto queimado, a cinza da casca de arroz e o xisto retornado. As argilas não apresentaram comportamento típico de cargas reforçantes.

As análises de TGA mostraram que a adição de carga não promoveu melhora na estabilidade térmica e que o processo de degradação ocorreu em três etapas: a primeira etapa entre 210°C e 350°C correspondendo à degradação da ligação uretana, a segunda etapa entre 360°C e 500°C correspondendo à degradação do polioliol e a terceira etapa corresponde à degradação da carga.

Abstract

In this work, rigid elastomeric polyurethane composites were prepared using a polyol obtained from chemical modifying soybean oil and fillers obtained from industrial and agricultural waste.

In order to obtain monoacylglycerides from soybean oil that could be used as polyol in polyurethane formulation, reactions such as transesterification, esterification, etherification and hydroxylation were studied, as well as different solids were tested as heterogeneous catalysts. Hydroxylation of soybean oil with formic acid/hydrogen peroxide system which was the best method. Formate polyols containing OH values between 169-192 mg of KOH/g were prepared through this method.

Composites were prepared with a molar ratio $[NCO]/[OH]$ equal to 0,9 and adding 1 to 20 % w/w of the following fillers pirolysed oil shale, oil shale retort, carbon black, rice husk ash,, coconut shell ash, silica, and clays from Campo do Tenente, Rio do Rastro and Pitanga. These mixtures were cured at 65°C during 24h. The Tg obtained from the composites was determined by DMA and the data ranged from 77 to 92°C. The crosslink density varied from 114 to 179 mol.m⁻³ and the densities ranged from 0.8 to 1.1g.cm⁻³, while the hardness ranged from 72 to 78 (Shore D).

The stress data showed that filler incorporation lead to an increase of the E' module and to a decrease of the materials deformation. Better reinforced fillers were pirolysed oil shale, the rice husk ash and the oil shale retort. On the other hand the clays did not show the expected reinforced behavior.

TGA analysis showed that filler addition did not improve the thermal stability. The degradation process occurs in three steps: 1° from 210°C to 350°C takes place the urethane bond degradation, 2°) from 360-500°C occurs polyol degradation and finally, 3° over 500°C happens filler degradation.

Trabalhos Apresentados em Congressos

9º Congresso Brasileiro de Polímeros - Campina Grande/ Paraíba/ Brasil
07 a 11 de outubro de 2007.

Título do trabalho: *CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANAS
OBTIDAS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS.*

Forma de apresentação: apresentação oral

Autores: Cesar L. Petzhold; Ana Paula Oliveira Costa; Annelise Engel Gerbase e
Rafael Bitello Silva.

19º Salão de iniciação científica e 16º feira de iniciação científica - UFRGS
21 a 26 de outubro de 2007.

Título do trabalho: *CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANAS
OBTIDAS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS.*

Forma de apresentação: apresentação oral e pôster

Autores: Cesar L. Petzhold; Ana Paula Oliveira Costa; Annelise Engel Gerbase e
Rafael Bitello Silva.

1 - Introdução

Nos dias de hoje, caracterizados por um crescimento exarcebado da população e pela exploração indiscriminada dos recursos naturais, observa-se uma clara tendência de esgotamento destes recursos naturais¹. Neste contexto é possível prever, em um curto prazo, a falta de elementos essenciais para a subsistência humana, especialmente na alimentação e na energia². Neste sentido a biomassa (primária e residual) poderá, num futuro próximo, a principal fonte de recursos para a obtenção de alimentos, combustíveis e produtos químicos³. Além disso, tendo em vista a crescente demanda mundial por produtos ecologicamente corretos e biodegradáveis, deve-se incentivar a pesquisa que tem como objetivo a utilização de fontes renováveis⁴ na síntese de novos materiais. Como exemplo de matérias-primas renováveis pode-se citar: os açúcares, o amido, a celulose, as gorduras e os óleos de origem animal^{5,6} e vegetal^{7,8}.

Os óleos vegetais são matérias-primas abundantes, a maioria não é tóxica, produzem menos resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e são biodegradáveis. Além do que, a sua utilização contribui para a manutenção das reservas mundiais de petróleo. Estas características constituem um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima na indústria química.

O óleo de soja é uma matéria-prima abundante no estado do Rio Grande do Sul, que é o terceiro maior estado produtor do grão, perdendo apenas para os estados de Mato Grosso e Paraná. No cenário mundial o Brasil é o segundo produtor mundial do grão perdendo para os EUA.

Atualmente, 77% da produção mundial de óleos são destinadas ao consumo humano e 9% para a fabricação de ração animal. O restante é utilizado para outras aplicações como emulsificantes para cosméticos, detergentes, sabões e aditivos para polímeros.

As poliuretanas são materiais versáteis possuindo aplicação em várias áreas como, por exemplo, a automotiva, a coureiro-calçadista, a moveleira, e a construção civil. São obtidas através da reação entre um diisocianato com um polioliol, normalmente de origem petroquímica e importado. No cenário mundial atual a disponibilidade dessa matéria-prima tem diminuído acentuadamente

devido à competição com o mercado asiático e, portanto, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias nacionais para obtenção de polióis.

Os compósitos⁷ surgiram em meados do século XX, são materiais que tem levado à inovação e aos esforços que se traduzem em aplicações cada vez mais exigentes. De acordo com a formulação e o tipo de carga utilizada os materiais compósitos apresentam características que podem variar enormemente. As vantagens apresentadas pelos compósitos são várias dentre elas podemos citar: a resistência às temperaturas extremas, corrosão e desgaste, especialmente em aplicações industriais. Estas características podem conduzir a custos mais baixos e aumento do ciclo de vida destes produtos.

A questão do aproveitamento dos refugos industriais e agrícolas, também têm merecido atenção, muitos esforços têm sido feitos na tentativa de minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte destes materiais no meio ambiente. A utilização de Tecnologias mais eficientes e limpas são instrumentos essenciais na busca de uma economia mais sustentável. Para isso, é importante que haja uma mudança na percepção humana da questão econômica. Estas ações, além de gerar novos produtos, contribuem na melhoria da qualidade do meio, à medida que, solucionam de forma positiva e eficiente o destino de elementos polêmicos nas questões ambientais.

Face aos desenvolvimentos tecnológicos mais recentes seria interessante investigar a possibilidade de aproveitamento de refugos, como cargas, na tentativa de obtenção de novos materiais com características semelhantes aos matérias tradicionais.

2 - Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a síntese e a caracterização de compósitos de poliuretanas obtidos a partir de fontes renováveis.

Para isto estabeleceram-se os seguintes objetivos específicos:

1) Obtenção dos polióis, através das seguintes reações:

a) Transesterificação de óleo de soja ou oleato de metila com glicerol na presença de catalisador;

b) Esterificação do ácido oleico com glicerol na presença de catalisadores heterogêneos, tais como: argila natural, Nb_2O_5 , óxidos mesoporosos e catalisador ácido H_2SO_4 ;

c) Síntese de poligliceróis-éteres através da esterificação do glicerol com catalisador Na_2CO_3 ;

d) Hidroxilação de óleo de soja, através do método de geração de perácido “in situ”;

2) Caracterização dos polióis obtidos através das análises titulométricas, espectroscopia do infravermelho, espectroscopia por ressonância magnética nuclear e viscosidade;

3) Síntese de compósitos de poliuretanas utilizando as cargas oriundas de refugos industriais como: xisto queimado, xisto retornado queimado, cinza da casca de coco, cinza da casca de arroz e comparação com as propriedades dos compósitos de sílica e negro de fumo;

4) Avaliação do potencial mineral de argilas extraídas de afloramentos como cargas em poliuretanas;

5) Caracterização dos materiais obtidos através de espectroscopia do infravermelho (IV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmica-mecânica (DMA), análise de dureza, análise termogravimétrica (TGA), análise de flexão.

3 - Revisão Bibliográfica

3.1 - Óleo de Soja

Os óleos vegetais são formados predominantemente por triacilgliceróis que são produtos da condensação entre o glicerol e os ácidos graxos. A composição química do óleo depende do tipo de vegetal, das condições climáticas, do tipo de terra e da época da colheita^{9,10}. Uma representação esquemática de um triacilglicerol está mostrada na Figura 1.

Os ácidos graxos constituintes do óleo de soja, de modo geral, possuem número par de átomos de carbono e cadeia linear. A Tabela 1 apresenta a composição química dos principais ácidos graxos constituintes do óleo de soja⁹.

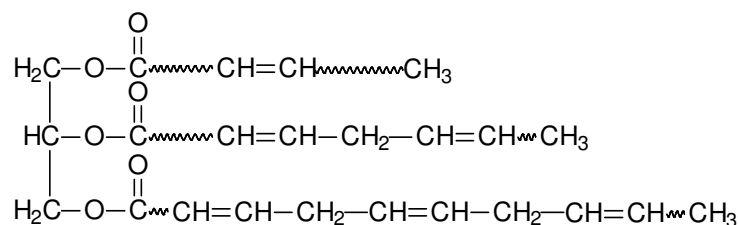


Figura 1: Estrutura representativa de uma molécula de um triacilglicerol.

Tabela 1: Ácidos graxos mais comuns no óleo de soja

Ácido Graxo	Composição Média (%)	Fórmula Estrutural
Palmítico	11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
Estearico	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
Oleico	22	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $
Linoleico	56	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4 \quad \text{CH}_2 \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $
Linolênico	7	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \quad \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $

3.1.1 - Obtenção de Polióis a Partir de Óleo de Soja

As diversas aplicações dos óleos vegetais conferem uma forte tendência no aproveitamento do potencial desta matéria-prima para a obtenção de materiais poliméricos a partir de modificação química dos mesmos⁴ gerando uma série de produtos com maior valor agregado.

As reações de funcionalização^{4,11,12} da molécula do triacilglicerol podem ser feitas através da introdução de grupos funcionais nas ligações duplas da cadeia carbônica. Sabe-se que os óleos insaturados não podem ser utilizados diretamente na preparação de poliuretanas e um dos grandes desafios consiste em transformar eficazmente as ligações duplas em grupos hidroxila.

Diferentes caminhos têm sido desenvolvidos para a preparação de polióis a partir de ácidos graxos e óleos vegetais: epoxidação seguida de álcoolise¹³⁻¹⁷, hidroformilação¹⁸, ozonólise seguida de hidrogenação¹⁹⁻²¹. Os álcoois mono e polifuncionais obtidos nos diferentes tipos de reações citadas acima apresentam estruturas e números de grupos OH variados, levando às diferenças nas propriedades do produto final.

3.1.1.1 - Hidroxilação

Através da reação de hidroxilação são preparados polióis que podem ser utilizados na produção de poliuretanas^{15,17,22}, as quais apresentam ampla aplicação na indústria da construção civil, eletrônica e no setor automotivo (mais de 30% das partes constituintes de um automóvel são confeccionadas à base de poliuretanas), além de possuírem aplicações como isolantes, adesivos, lacas e outros.

A reação de hidroxilação é frequentemente realizada em duas etapas: a primeira etapa é a epoxidação do óleo de soja através do método clássico empregando ácido peracético ou perfórmico⁴. Na segunda etapa ocorre a abertura controlada do anel epóxido na presença de catalisadores ácidos e reagentes nucleofílicos, como álcoois mono e polifuncionais.

O mecanismo da reação de hidroxilação em uma única etapa é mostrado na Figura 2. Inicialmente ocorre ataque do ácido perfórmico à dupla ligação do óleo, com formação de um intermediário epóxido e, subseqüentemente, ocorre a abertura deste anel ficando um grupo hidroxila e um grupo formiato ligados à estrutura do triacilglicerol²³.

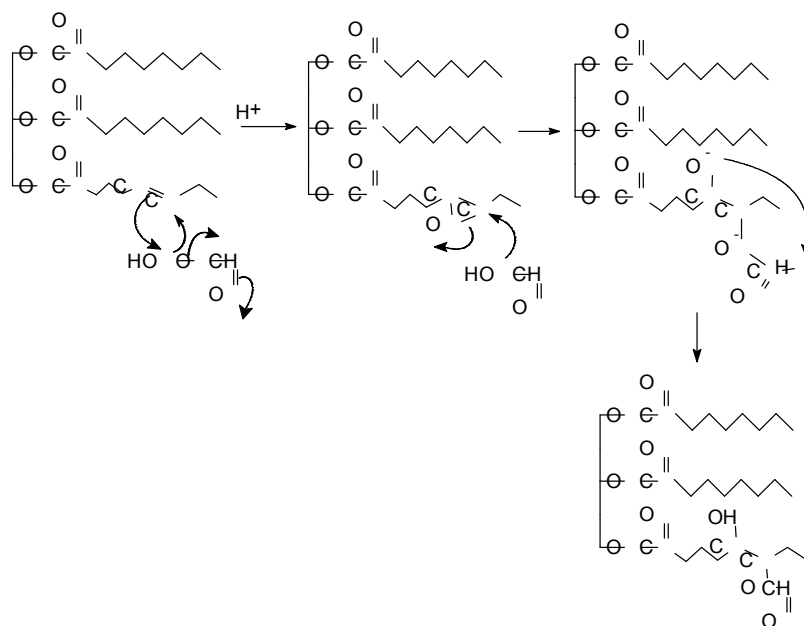


Figura 2: Reação de hidroxilação de um triacilglicerol com ácido perfórmico.

3.1.1.2 - Transesterificação

A reação de transesterificação²⁴⁻²⁶ é o termo geralmente usado para descrever a reação na qual um éster é transformado em outro através do intercâmbio do substituinte alcóxido.

A transesterificação recebe a denominação de alcóólise (Figura 3) quando um éster reage com um álcool, este termo é freqüentemente utilizado como sinônimo de transesterificação. Poderá ainda ser denominada conforme o álcool utilizado em metanólise (metanol), etanólise (etanol) ou glicerólise (glicerol).

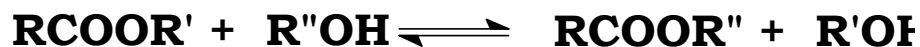


Figura 3: Reação de alcóólise de um éster com um álcool.

Na transesterificação de óleos vegetais, o triacilglicerol reage com álcool na presença de um ácido ou base forte produzindo misturas de ésteres alquídicos e glicerol, conforme mostrado na Figura 4, através de sucessivas reações a uma temperatura que será escolhida conforme o álcool utilizado.

Vários autores estudaram a reação de transesterificação de óleos vegetais^{24,27-30} como por exemplo, o óleo de girassol²⁸, óleo de semente de Nahar (*Mesia férrea*) espécie encontrada na Índia³¹, óleo de palma^{32,33} óleo de Canola³⁴⁻³⁶. Entretanto, o óleo vegetal que mais se destaca é o óleo de soja por sua composição química e pela disponibilidade no mercado³⁷⁻⁴⁰.

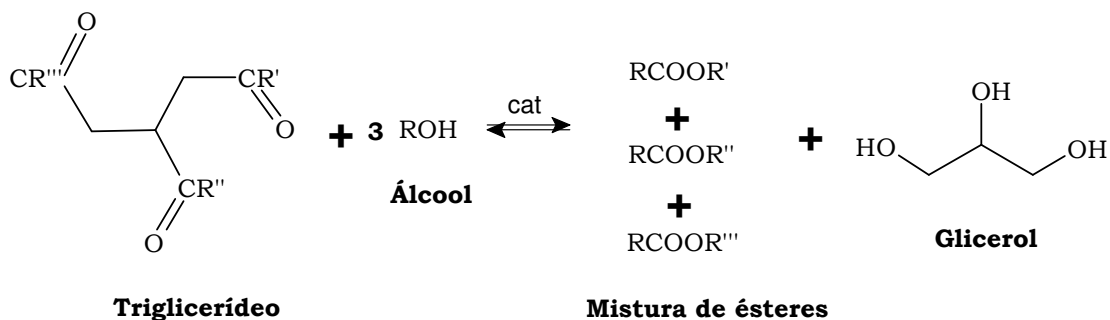


Figura 4: Reação de transesterificação de um triacilglicerol com um álcool.

A transesterificação é uma reação de equilíbrio a presença de um catalisador, (tipicamente um ácido forte ou uma base forte) é necessária e acelera consideravelmente a velocidade da reação para a formação do éster. Altos rendimentos são obtidos quando se utiliza excesso de álcool, deslocando o equilíbrio da reação no sentido de formação de produtos²⁹.

Este processo é uma seqüência de três reações consecutivas e reversíveis, na qual mono e diacilgliceróis são formados como intermediários. Apesar da estequiometria geral da equação requerer 3mol do álcool para cada mol de triacilglicerol, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoacilgliceróis.

Vários aspectos incluindo o tipo de catalisador (ácido ou básico), a razão molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes e quantidade de ácido graxo livre têm influência no curso da reação.

O processo de transesterificação ácida é catalisado por ácidos de Brønsted, preferencialmente pelos ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e orgassulfônicos. Estes catalisadores levam à obtenção de altos rendimentos de ésteres, embora a velocidade de reação seja lenta, necessitando de temperaturas acima de 100°C e tempos superiores às 3h para completar a reação²⁴.

A Figura 5 mostra o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triacilgliceróis como mono-álcool em meio ácido²⁴.

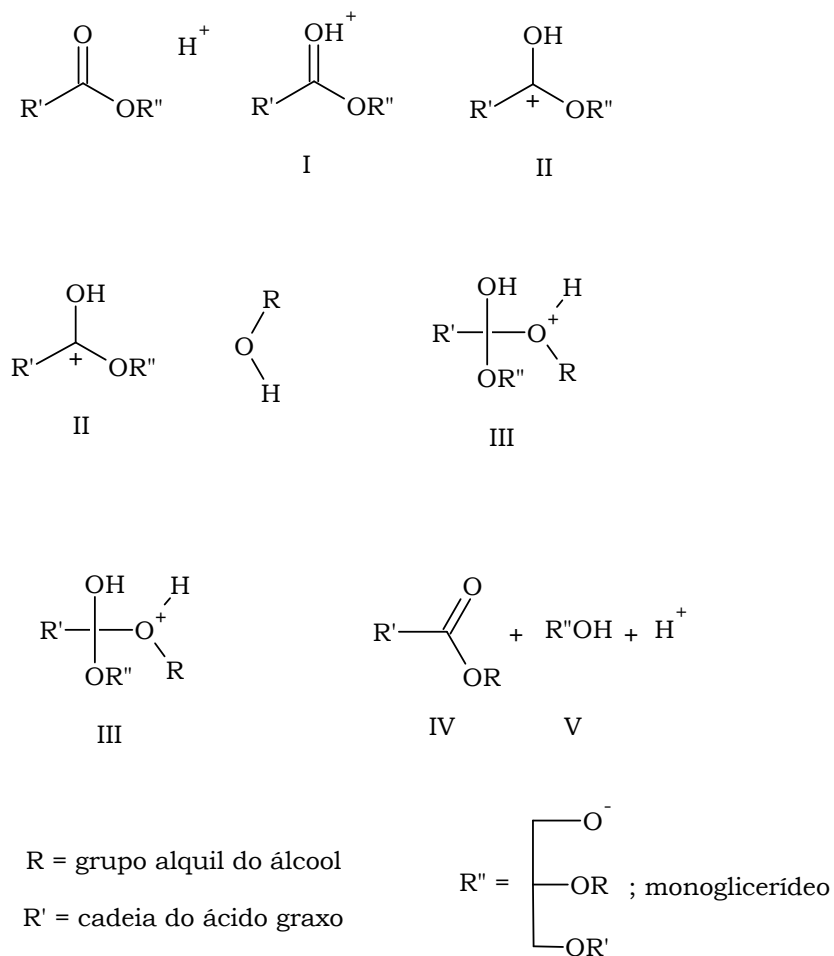


Figura 5: Mecanismo de Transesterificação ácida de um triacilglicerol em meio ácido.

Na primeira etapa ocorre a protonação do grupo carbonila, por exemplo, de um triacilglicerídeo, levando à formação de um carbocátion secundário (II). Na segunda etapa este carbocátion sofre ataque nucleofílico do mono-álcool produzindo um intermediário tetraédrico (III). Então, na terceira etapa ocorre a eliminação de, neste caso, um éster graxo e um diacilglicerídeo, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e a glicerina.

De acordo com este mecanismo, ácidos carboxílicos podem ser formados pela reação do éster com a água presente na mistura reacional. Logo, a catálise

ácida deve ser feita na ausência de água para evitar a competição entre as reações de formação de ácido carboxílico e do éster.

A catálise básica homogênea em geral é muito mais rápida do que a catálise ácida utilizando a mesma quantidade de catalisador, exige uma menor razão molar álcool/óleo, podendo ser efetuada à temperatura ambiente e o meio reacional é menos corrosivo para a superfície interna dos reatores, dependendo do óleo que está sendo utilizado. Como exemplo de catalisadores básicos pode-se citar os alcóxidos de metais alcalinos (NaOCH_3), hidróxidos (NaOH ou KOH), assim como os carbonatos de sódio ou potássio (NaCO_3 e CaCO_3)²⁹.

Na Figura 6 é mostrado o mecanismo da reação em meio básico, o qual ocorre em três etapas²⁹. A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonila do triacilglicerol gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual é formado éster de ácido graxo e o correspondente ânion do diacilglicerol. Por fim ocorre a desprotonação do catalisador, regenerando a espécie ativa, o qual está pronto para reagir com uma segunda molécula de álcool, dando início a outro ciclo catalítico.

Na Figura 6 é mostrado o mecanismo da reação em meio básico, o qual ocorre em três etapas²⁹. A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcóxido e o catalisador protonado. O ataque nucleofílico do alcóxido no grupo carbonila do triacilglicerol gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual é formado éster de ácido graxo e o correspondente ânion do diacilglicerol. Por fim ocorre a desprotonação do catalisador, regenerando a espécie ativa, o qual está pronto para reagir com uma segunda molécula de álcool, dando início a outro ciclo catalítico.

No caso da transesterificação alcalina, os triacilgliceróis e o álcoois devem ser anidros, pois a presença de água favorece a reação de saponificação dos ácidos graxos com a base, formando sabões, mostrada na Figura 7. O sabão consome o catalisador reduzindo a eficiência catalítica e aumentando a viscosidade. As conseqüências são a formação de emulsões e a dificuldade de separação do glicerol. Além disso, a concentração de ácidos graxos livre no óleo vegetal deve ser a menor possível, pois as taxas de transesterificação são

significativamente reduzidas pelo consumo de catalisador e pela formação de emulsões.

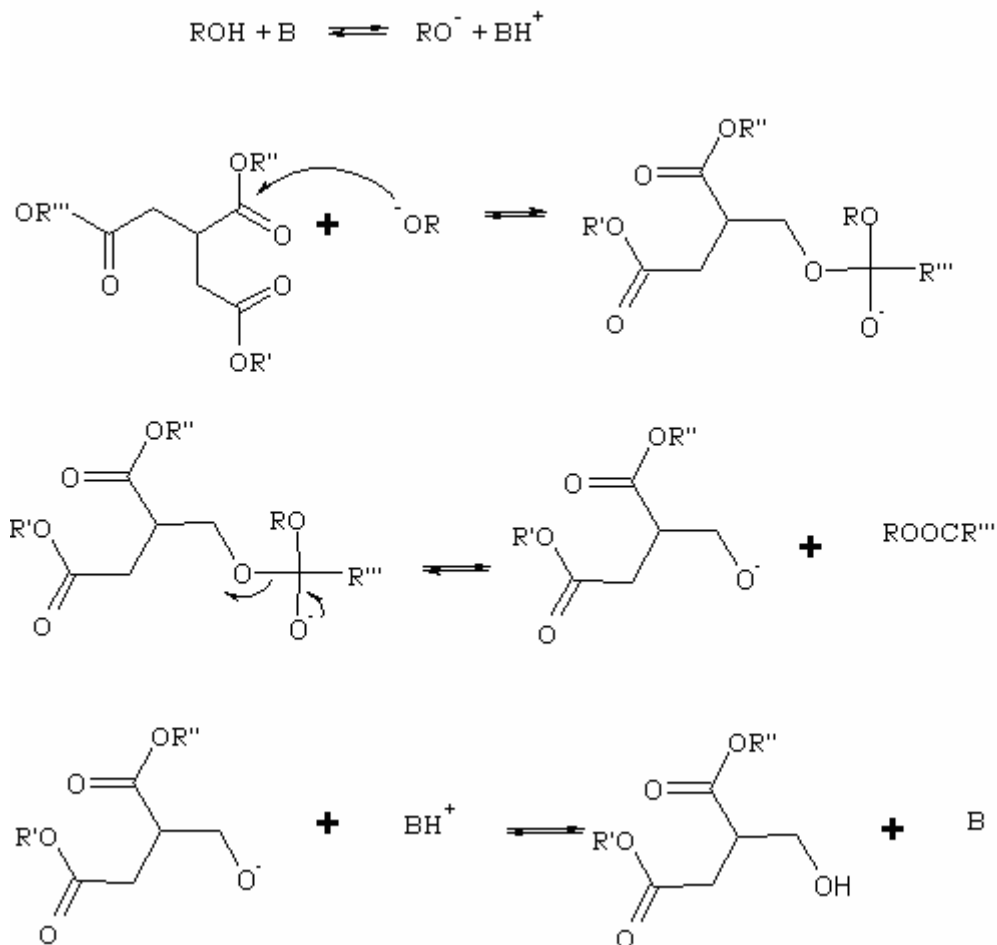


Figura 6: Mecanismo da reação de transesterificação de um triacilglicerol em meio básico.

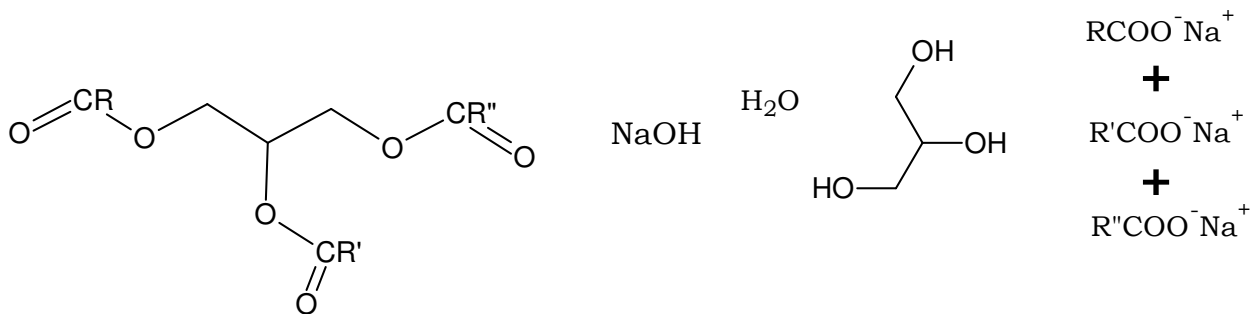


Figura 7: Representação esquemática da reação de saponificação

Uma reação típica do triacilglicerol é o desproporcionamento do glicerol em temperaturas maiores que 200°C. Dependendo da razão molar glicerol/óleo

pode-se alcançar rendimentos de 35-60% de monoacilgliceróis, 35-50% de diacilgliceróis, 1-20% de triacilgliceróis e 1-10% de produtos saponificáveis e ácidos graxos.

Os óleos e algumas gorduras gerados por atividades urbanas e rurais podem ser utilizados como matérias-primas nas reações de transesterificação. Entretanto podem apresentar elevada concentração de ácidos graxos livres. Os catalisadores ácidos heterogêneos tais como resinas de troca iônica^{25,41}, zeolitas^{39,42}, catalisadores metálicos³⁹, promovem simultaneamente reações de alcoólise dos triacilgliceróis e de esterificação dos ácidos graxos livres, apresentando-se como substitutos promissores dos catalisadores básicos. Além disso proporcionam a redução significativa do número de etapas de purificação dos produtos e a possibilidade de reutilização do catalisador.

Dentre os catalisadores básicos heterogêneos para as reações de glicerólise de triacilgliceróis têm-se os óxidos básicos insolúveis como a hidrotalcita calcinada, Al-Mg hidrotalcitas, MgO, CeO₂ e La₂O₃³⁰. Materiais mesoporosos funcionalizados com bases nitrogenadas como a zeolita MCM-41 trocadas com Césio e as espiolitas são menos ativas que os óxidos básicos. Os óxidos menos básicos como o CeO₂ podem aumentar a atividade catalítica se for aumentada sua área específica³⁰.

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais, novas classes, tais como enzimas, bases orgânicas, complexos metálicos, aluminossilicatos e óxidos metálicos, foram propostas nas últimas décadas⁴³⁻⁵¹. As enzimas são proteínas que atuam como catalisadores biológicos e quimicamente são polímeros formados por aminoácidos e que possuem as vantagens de operarem em condições brandas de temperatura e pressão, além da especificidade.

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre a transesterificação de óleos vegetais, para a obtenção de biodiesel, utilizando enzimas comerciais puras, em diversos meios reacionais (solventes, na presença de aditivos, fluidos supercríticos) ou fazendo uso da imobilização enzimática em suportes (celite e polímeros principalmente).

Em um trabalho de obtenção de biodiesel a partir de óleos altamente ácidos (contendo 50% de ácidos graxos livres) foi empregada uma lipase imobilizada. Foi possível obter rendimentos acima de 98% realizando uma etapa de

esterificação, seguida de desidratação da mistura reacional e, finalmente, a metanólise dos triacilgliceróis⁵².

Na catálise enzimática não ocorrem reações secundárias de formação de subprodutos, o que diminui gastos com a posterior purificação. Algumas enzimas necessitam de co-fatores: íons metálicos ou compostos orgânicos (coenzimas). Esses co-fatores irão influenciar na atividade do catalisador biológico.

As vantagens deste processo são: a inexistência de rejeito aquoso alcalino, a menor produção de outros contaminantes, a maior seletividade e melhores rendimentos. A principal desvantagem da metodologia é o alto custo das enzimas puras. Muito embora o processo de purificação das enzimas e sua instabilidade em solução representem também um obstáculo à recuperação do biocatalisador após sua utilização.

Outra opção para a catálise da reação de alcoólise de triacilgliceróis com mono-álcoois são as bases orgânicas, como por exemplo, as guanidinas⁵³, amidinas e triamino(imino)-fosforanos. Schuchard²⁴ ao estudar a atividade catalítica destas, observou que a mais ativa foi a guanidina 1,5,7 - triazobicyclo[4,4,0]dec-5-eno (TBD), sendo obtida conversão acima de 90% em ésteres metílicos em 1h de reação a 70°C, usando 1% em mol do catalisador.

Os excelentes resultados apresentados pelas bases orgânicas incentivaram os estudos no sentido de heterogeneizá-las em suportes poliméricos, tais como celulose microcristalina⁵².

3.1.1.3 - Esterificação

A reação de esterificação é uma reação de um ácido com um álcool, gerando um éster e água, na presença de um catalisador conforme mostrado na Figura 8.

Devido ao fato da reação ser reversível, o álcool é adicionado em excesso para deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação dos produtos, ou ainda, a água formada pode ser continuamente removida por adsorção em agentes secantes ou pela utilização de membrana seletiva. A presença de água pode causar dois efeitos negativos na reação: inibir o efeito da atividade catalítica e, pode ainda, limitar o alcance da máxima conversão⁵⁴.



Figura 8: Representação esquemática da reação de esterificação.

A reação de esterificação é geralmente catalisada por ácidos homogêneos, embora a seletividade seja baixa³⁰. Os ácidos mais utilizados são o pára-sulfônico ou ácidos de Lewis contendo metais. Estes últimos necessitam grande cuidado ao serem removidos, pelo fato de gerarem grandes quantidades de resíduos, além de criarem problemas ambientais (corrosão e dificuldade de reciclagem do catalisador) ou ainda porque podem ocorrer reações secundárias como, por exemplo, a formação de poliéteres ou poliésteres de glicerol⁵⁵.

Os monoésteres são utilizados como matéria-prima para a fabricação de emulsificantes, de agentes estabilizantes em cosméticos, de detergentes e na indústria alimentícia⁵⁵. As reações químicas envolvidas na síntese de monoésteres são reversíveis e resultam na formação de mono, di e triacilgliceróis, além de água e álcoois⁵⁶.

Devido à combinação de suas propriedades físicas e químicas, o glicerol apresenta potencial para ser utilizado em diversos segmentos industriais. O fato de não ser tóxico, ser incolor e inodoro o torna apropriado para uso. Logo, é muito utilizado como reagente para a obtenção de monoésteres a partir da esterificação com ácidos graxos, mostrado na Figura 9 ou pela transesterificação com metilésteres na presença de catalisadores básicos⁵⁷.

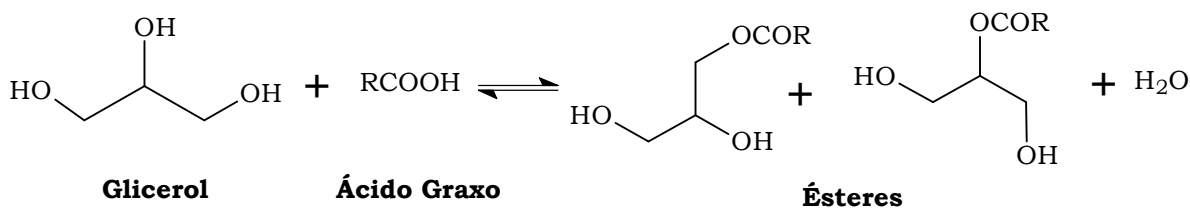


Figura 9: Representação esquemática da reação esterificação do glicerol com ácido graxo.

Os catalisadores heterogêneos são facilmente separáveis por filtração, e ainda podem ser reutilizados tornando o processo mais barato³⁰. Dentre os vários

tipos destacam-se as zeolitas⁵⁴⁻⁵⁸⁻⁶⁰, o óxido de nióbio⁶¹⁻⁶³, as argilas⁶⁴⁻⁶⁷ e as resinas trocadoras de íons⁵⁴⁻⁵⁵⁻⁶⁷⁻⁶⁸.

As propriedades das zeolitas são conseqüências das suas características físicas e químicas: diâmetro de poros bem definidos na faixa de 3 a 20Å, área específica, propriedades de troca iônica, capacidade de absorção, alta estabilidade térmica e acentuada atividade catalítica⁶⁹⁻⁷⁰. Contudo, existem algumas limitações quanto a sua utilização como catalisadores em reações em que ocorre a formação de água⁷¹, pois podem ocasionar a desativação do catalisador.

Outro aspecto que deve ser considerado são as limitações quanto a transferência de massa dos reagentes, em geral moléculas maiores, como os ácidos graxos, apresentam dificuldades de interação com catalisadores que apresentam pequenos tamanhos de poros⁷². Guisnet et al⁷³ estudaram a reação de craqueamento do n-heptano na temperatura de 450°C utilizando 4 zeolitas, a USHY e a H mordenita (HMOR) com grandes tamanhos de poros, a HZSM5 com tamanho intermediário, e a H erionita (HERI) com tamanho pequeno. Observaram que a velocidade de desativação das zeolitas foi diferente de acordo com a zeolita empregada. A HZSM5 desativou lentamente, devido ao fato de apresentarem poucos sítios ácidos em relação as demais zeolitas, conseqüentemente a velocidade de craqueamento foi inferior. A HMOR seguida da HERI foram mais rapidamente desativadas. O efeito foi mais pronunciado na HMOR pela estrutura de poros unidimensional e no caso da HERI foi devido por terem um número mais de cavidades com menores tamanhos. Logo uma molécula de coque no canal seria suficiente para tornar o sítio ácido inacessível ao reagente. A USHY apresentou comportamento intermediário. Observaram que a desativação da zeolita não ocorre pelo envenenamento do catalisador, mas sim devido ao bloqueio do acesso do reagente ao canal em que está localizado o sítio ativo. Contudo o craqueamento e a desativação não dependem somente da estrutura da zeolitas, mas também das condições experimentais empregadas, como tempo, temperatura, pressão e naturezas dos reagentes.

A MCM-41 é um material mesoporoso com arranjo hexagonal de poros paralelos cujo diâmetro de poros entre 2-10nm, que tem sido muito utilizada em reações de esterificação do glicerol com ácidos graxos⁷²⁻⁷⁴⁻⁷⁶.

Díaz et al^{72,75,76} sintetizaram a sílica MCM-41 funcionalizada com 3-metil-mercaptopropilsilano obtendo-se materiais com diferentes tamanhos de poros, entre 12-14Å, e área específica BET entre 579-850m²/g. Desta forma foi obtido um catalisador que foi testado na reação de esterificação do glicerol com ácidos oleico e láurico. A reação foi realizada entre 100-120°C na razão molar de ácido graxo/glicerol igual a 1 sendo adicionados 5% em massa de catalisador. Observaram que depois de 10h de reação a conversão foi 96% para ambos ácidos graxos. A influência do tamanho do poro foi estudada observando-se que a redução do tamanho do poro de 14Å para 10Å diminuiu substancialmente a velocidade e a seletividade da reação. Observou-se que a conversão do ácido oleico foi menor do que o ácido láurico provavelmente devido a problemas difusionais da molécula do ácido graxo. Para tempos mais longos que 24h de reação, a mistura reacional tende a alcançar o equilíbrio nas quantidades de mono, di e triacilgliceróis devido a subsequente esterificação do monoglicerídeo com o ácido oleico que permanece no meio reacional. Também foi estudado o efeito da temperatura, quando a reação foi realizada em 100°C obteve-se conversão de 5% depois de 24h, ao aumentar a temperatura para 150°C a conversão aumentou para 96% depois de 6h de reação.

O ácido nióbio tem aplicações em vários processos catalíticos, tanto como promotor como também de suporte para catalisadores metálicos, tais como: Ru, Rh, Pt, Re, Ni, Cr, W, Co, V, P, Ge etc⁶³. Dentre estas reações podem-se citar a transesterificação de ésteres⁷⁷, desidrogenação e isomerização de alcenos^{78,79}, oxidação⁸⁰, e a esterificação^{30,61,63,68,77,78}. O óxido de nióbio hidratado (Nb₂O₅. nH₂O, ácido nióbio) apresenta ambos os sítios sobre sua superfície, os sítios ácidos de Lewis (que aumentam com o aumento da temperatura de pré-tratamento acima de 500°C) e os sítios ácidos de Brønsted (que são mais abundantes a 100°C e diminuem em alta temperatura)⁸¹.

O óxido de nióbio, utilizado na reação de esterificação, tem sido objeto de muitos estudos devido ao fato que quando calcinado em temperaturas baixas (120-300°C) apresenta força ácida correspondente a 70% da força do ácido sulfúrico⁶³. Isto sugere que o ácido nióbio hidratado poderia ser um ativo catalisador em reações onde moléculas de água seriam liberadas durante a reação⁶², diferentemente ao relatado para as zeolitas. Contudo deve-se considerar que de

acordo com a temperatura empregada na calcinação, ocorre a diminuição dos sítios ácidos e nenhum tipo de óxido de nióbio apresenta características ácidas quando calcinado em temperaturas acima de 500°C^{79,81}.

As resinas catiônicas são bastante usadas como sólidos catalíticos em reações orgânicas apesar de terem custo elevado. Os materiais mesoporosos da família das zeólitas MCM não são suficientemente ácidos para catalisar a reação de esterificação, mas quando utilizados com sua estrutura modificada por grupos sulfônicos apresentaram bons resultados, conforme relatado na literatura^{69,72}.

As argilas são outra classe de materiais que apresentam ampla variedade de aplicações. São utilizadas como catalisadores heterogêneos^{64,67}, como adsorventes^{82,83}, entretanto sua utilização depende de diversos fatores, como o pH, tipo e concentração do metal adsorvido e tempo de adsorção. Também podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descolorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como agentes de filtração, como pisos de revestimentos⁸⁴, como removedores de diversos tipos de poluentes orgânicos⁸⁵. Apresentam algumas vantagens como, por exemplo, o baixo custo quando comparados com outros tipos de catalisadores ácidos heterogêneos, são geralmente estáveis até 200°C, logo, podem ser utilizadas em reações onde são necessárias altas temperaturas e sua acidez podem ser modificada através de tratamento químico. Entretanto, apresentam uma restrição, quanto a sua utilização em sistemas aquosos⁶⁶.

Quando as argilas são modificadas quimicamente, processo chamado de pilarização⁸⁶, o sistema passa a ter microporosidade, criando microporos de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, poros com dimensões, maiores que 7 e menores que 20Å. As argilas pilarizadas são sintetizadas mediante a troca iônica de cátions da argila, como Ca⁺² e Na⁺, por cátions maiores, como por ex. poliidroxi-cátions de Al, Zr, Ti e outros. O material resultante, depois da calcinação, contém óxidos que funcionam como pilares, mantendo as camadas separadas e expondo as superfícies internas das argilas. As dimensões das cavidades podem ser significativamente maiores que as produzidas nas zeólitas, e a acidez é suficiente para catalisar reações de craqueamento. Pela variação do tamanho do pilar e/ou do espaçamento entre pilares, pode-se ter um tamanho de poro adequado para uma determinada aplicação, que não se restringe ao

craqueamento catalítico. A pilarização^{87,88} aumenta a acessibilidade das moléculas reativas nos sítios catalíticos interlamelares, resultando em uma alta atividade catalítica e no aumento da estabilidade térmica. A escolha das condições em que é feita a pilarização, depende do tipo de reação em que serão utilizadas como catalisador, do tamanho, da forma e das propriedades físicas dos reagentes. As argilas pilarizadas possuem os sítios ácidos de Lewis e Brønsted. A acidez de Lewis nas argilas é comparável ou ainda maior que as zeolitas Y. A acidez de Brønsted está relacionada com a liberação de prótons durante a desidroxilação das argilas e é influenciada pelo tratamento térmico, pela desidroxilação da superfície ou pela migração dos prótons dos espaços interlamelares⁶⁵.

3.1.1.4 - Eterificação

A reação de eterificação (Figura 10) é uma reação quando álcoois primários reagem na presença de um ácido mineral.



Figura 10: Representação esquemática da reação de eterificação.

A reação de eterificação do glicerol envolve grupos hidroxila primários por serem grupos mais reativos do que os grupos hidroxila secundários. Formam-se sucessivamente di, tri e poligliceróis através da condensação de duas ou mais moléculas de glicerol (Figura 11). É necessário que a reação ocorra em temperaturas superiores a 200°C, mas temperaturas acima de 280°C não são recomendadas, pois ocorre a decomposição do glicerol, além disso, subprodutos cíclicos e ramificados também são formados. Podem ser empregados os catalisadores homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são mais ativos, porém menos seletivos⁵⁷ como exemplo, podem-se citar: hidróxido ou carbonatos de sódio e potássio. Os carbonatos são os melhores catalisadores para esta reação por apresentarem melhor solubilidade em glicerol do que os hidróxidos^{89,90}. Já os catalisadores heterogêneos são mais seletivos que os homogêneos, como exemplos citam-se as resinas super catiônicas³e as zeolitas^{89,90}.

A conversão da reação pode ser estimada através da determinação do valor de OH, do índice de refração, da viscosidade e da quantidade de água destilada durante o processo.

O esquema da reação de eterificação é mostrado na Figura 11, onde ocorre a condensação de duas moléculas de glicerol com liberação de uma molécula de água e a formação do diglicerol. Na segunda etapa mais uma molécula de glicerol é adicionada ao diglicerol com liberação de mais uma molécula de água e formação do triglicerol. E assim ocorre sucessivamente nas etapas posteriores com formação do políglicerol.

Um dos inconvenientes da reação de eterificação é o fato de poder ocorrer reações secundárias de desidratação do glicerol e seja formado a acroleína, um subproduto com elevada toxidez (Figura 12). Este inconveniente pode ser evitado realizando a reação sob atmosfera de N₂ ou CO₂ e através da utilização de catalisadores mais seletivos⁹¹.

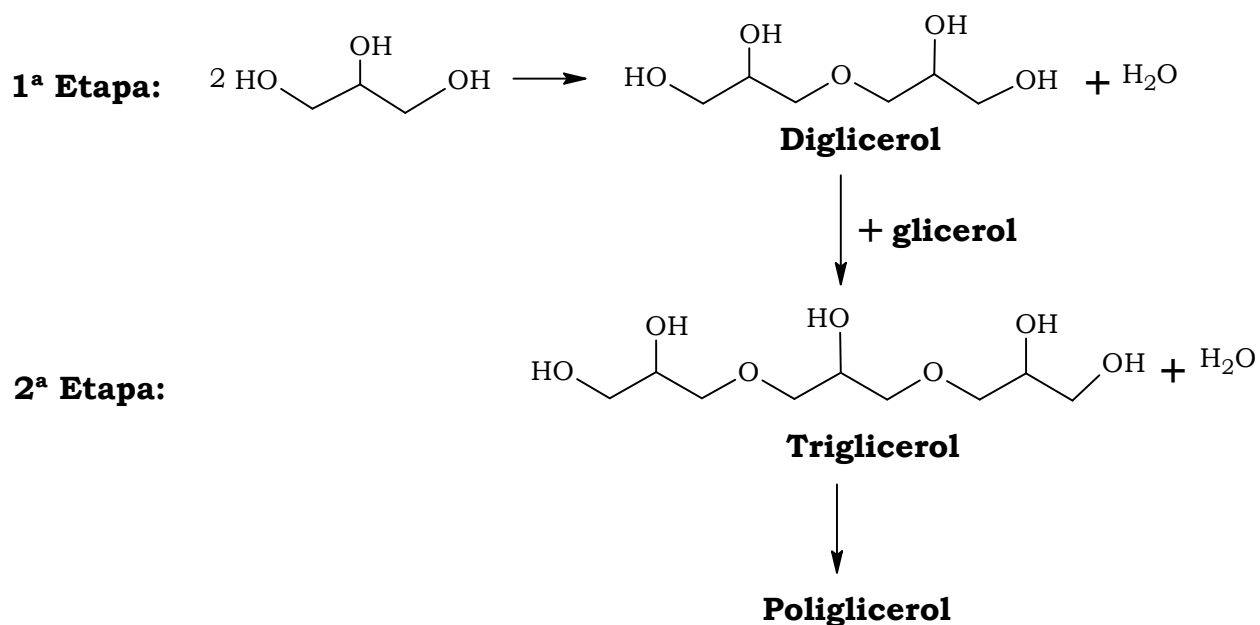


Figura 11: Representação esquemática da reação de eterificação do glicerol.

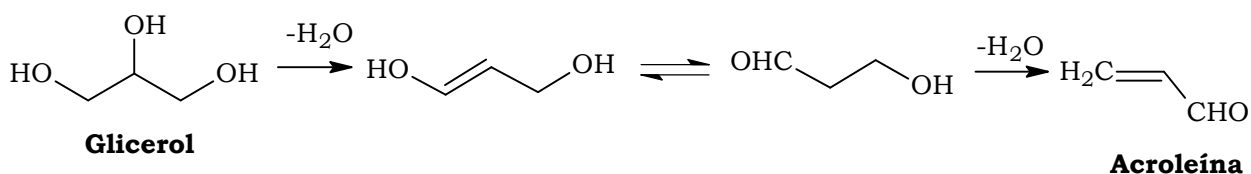


Figura 12: Representação esquemática da desidratação do glicerol com formação de acroleína.

3.2 - Poliuretanas

O termo poliuretana aplica-se à classe de compostos que contém ligação uretana, mesmo que existam outras ligações presentes. Diferentes de outros polímeros, as poliuretanas não contêm unidades uretanas repetidas se modo regular e não tem fórmula empírica que seja representativa de conjunto. Uma poliuretana típica pode conter, além de grupos uretanos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupo éster, éter, uréia, amida, etc⁹².

O produto da reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila é conhecido como uretano ou uretana conforme é mostrado na Figura 13.

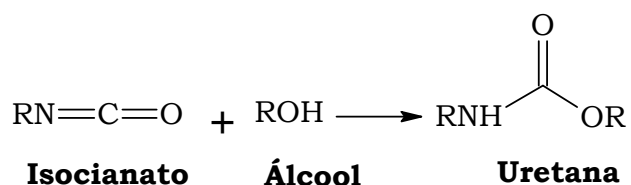


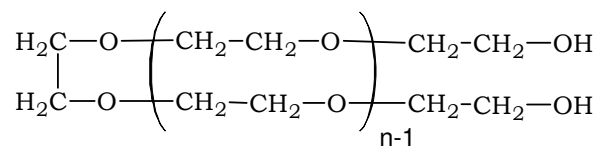
Figura 13: Representação esquemática da reação de formação de uma uretana.

Esta reação, descoberta em 1848 por Wultz, iniciou sua aplicação comercial na década de 40, quando Otto Bayer na Alemanha, os primeiros polímeros⁴⁵⁻⁹²⁻⁹³.

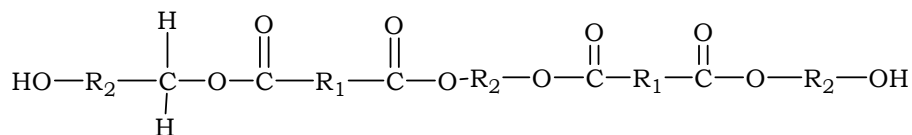
A polimerização das uretanas ocorre através da reação entre um composto contendo dois ou mais grupos isocianatos em sua estrutura e um poliálcool. Uma grande variedade de poliálcoois é utilizada na manufatura de poliuretanas, desde

compostos naturais como o óleo de mamona⁹²⁻⁹⁴⁻⁹⁷, que contém grupos hidroxilas produzindo polímeros entrecruzados, até polióis sintéticos especialmente preparados para produzir polímeros com características específicas.

O poliol confere características ao polímero final, incluindo flexibilidade, maciez, propriedades mecânicas como resistência à tração e alongamento à baixa temperatura e características de processamento, como por exemplo, extrusão, moldagem e injeção. Os polióis são encontrados na forma de poliéteres ou poliésteres, com diferentes funcionalidades e massas moleculares, conforme mostrado na Figura 14.



Poliol poliéter



Poliol poliéster

Figura 14: Representação da estrutura de um poliol éter e de um poliol éster.

Os polióis poliéteres são obtidos a partir da reação de polimerização do óxido do etileno, óxido de propileno e óxido de butileno estão disponíveis em variada escala de peso molecular, viscosidade, funcionalidade, e composição, apresentam temperaturas de transição vítrea (Tg) muito baixas devido à cadeia etérica flexível. Isto beneficia as propriedades e a flexibilidade à baixa temperatura da poliuretana resultante

Os polióis poliésteres são outra classe de polióis, baseados no ácido adípico e no etilenoglicol (adipatos do etileno) ou butanodiol 1,4 (adipatos de butileno). Os poliésteres apresentam como vantagens sobre os poliéteres certas propriedades como resistência estrutural a óleos, solventes e oxigênio, devido aos grupos polares carbonila que contribuem para aumentar às forças intermoleculares.

A funcionalidade e a estrutura do isocianato influencia também as propriedades físicas e a reatividade contribuindo para a reticulação, conduzindo, por exemplo, a uma dureza, rigidez e resistência mais elevadas. Diferentes tipos de isocianatos (aromáticos e alifáticos) são empregados na preparação de PU's. A aromaticidade provoca nos materiais uma maior capacidade de absorver radiação ultravioleta (UV), levando a ocorrência de muitas reações oxidativas, especialmente na presença de oxigênio e de água. Estas reações de oxidação conferem alterações de cor e/ou descoloração, dependendo da extensão da reação. A descoloração é indesejável na maioria de aplicações, tais como em espumas e elastômeros, mas geralmente não afeta as propriedades físicas, a menos que a extensão da oxidação seja muito extensa. Em aplicações de revestimento, esta sensibilidade à luz é crítica e pode causar não somente a descoloração, como também a perda do lustro da superfície além de muitos outros problemas. A sensibilidade à luz é mais importante em revestimentos e aplicações “de seção transversal” finas, pois a radiação UV pode penetrar numa camada mais profunda dos materiais, causando rachaduras e descascamentos. É importante salientar que, embora as uretanas alifáticas sejam menos sensíveis à luz do que as formulações contendo isocianatos aromáticos estas são ainda suscetíveis à degradação induzida por radiação UV. A segunda característica dos isocianatos aromáticos é que são muito mais reativos do que os alifáticos devido à deslocalização dos elétrons no anel aromático.

Há situações em que uma combinação de isocianatos como, quando MDI (4,4' metileno bis(difenilmetano isocianato) ou o TDI (2,4 e 2,6-tolueno diisocianato) são reagidos com polióis difuncionais de alto peso molecular, formando pré-polímeros. Inicialmente faz-se a adição a frio do diisocianato e do polioliol, nas proporções previamente determinadas para a obtenção do teor de NCO livre desejado. A reação é conduzida em atmosfera inerte e em ausência de água, na temperatura de no máximo 100°C para evitar reações secundárias. Devido a seu peso molecular, os pré-polímeros possuem viscosidade muito mais elevada do que os isocianatos iniciais em alguns são casos, podem ser sólidos à temperatura ambiente. Os pré-polímeros requerem, freqüentemente, altas temperaturas de processamento (80-100°C) para fundir e/ou reduzir a viscosidade.

A síntese de poliuretanas pode geralmente ser dividida em duas categorias: técnicas *one-shot* e *two-shot*. A maior diferença entre elas é a seqüência de adição dos reagentes.

Na técnica *one-shot*, o isocianato, o extensor de cadeia, os polióis e os aditivos são todos adicionados ao mesmo tempo e o material é derramado no molde (ou processado de outra maneira). Não há pré-polímero intermediário, embora isocianatos modificados sejam usados freqüentemente. O isocianato está, conseqüentemente, livre para reagir com qualquer outro composto do sistema. Os diversos compostos da formulação, tal como polióis e extensores de cadeia, têm reatividades diferentes e podem reagir preferencialmente com o isocianato.

O método em duas etapas *two-shot* também chamado de pré-polímero envolve uma seqüência diferente de reações: primeiro ocorre a pré-reação do diisocianato puro com um diol de alto peso molecular (PM 2000 – 4000) para formar um intermediário chamado de pré-polímero, em segundo lugar, o pré-polímero reage então com um extensor de cadeia para produzir o polímero final.

Quando os pré-polímeros contêm baixa concentração de terminação NCO (3 a 10%) são também chamados de pré-polímeros “cheios” para distingui-los dos quasi-pré-polímeros (10 a 20% de NCO), dos isocianatos modificados (20 a 28% de NCO) e dos isocianatos não-modificados (mais que 28% de NCO).

O desempenho das poliuretanas relaciona-se com uma série de características importantes, como por exemplo, a natureza química, a razão molar e a funcionalidade dos isocianatos e dos polióis, assim como, a temperatura e o tempo de cura. Através da escolha das condições reacionais podem ser formuladas poliuretanas com propriedades plásticas ou elastoméricas.

3.3 - Poliuretanas Sintetizadas a Partir de Óleos Vegetais

Vários trabalhos são descritos na literatura sobre a síntese de poliuretanas baseada em óleos vegetais. Estas têm recebido muita atenção nas últimas décadas, principalmente, devido à fonte da matéria-prima ser de natureza renovável.

Petrovic et al⁹² estudaram o efeito da estrutura de dois tipos de MDI: um impuro líquido a 20°C, e um destilado sólido à temperatura ambiente, o efeito da

quantidade de isocianato e da influência da temperatura da reação nas propriedades mecânicas. Para isso sintetizaram quatro séries de PU's elastoméricas utilizando um poliol obtido a partir do óleo de mamona e o 4,4' metileno bis(difenilmetano isocianato) (MDI). As três séries iniciais (A, B e C) foram preparadas com MDI impuro nas respectivas temperaturas: 25°C, 90°C e 120°C a quarta série (D) foi preparada com MDI puro a 100°C. Os resultados mostraram que no caso das três primeiras séries (A, B e C) o aumento da temperatura de 25-90°C acarretou em um aumento da conversão da reação refletindo-se nos dados de densidade de reticulação que aumentaram regularmente com a temperatura de reação empregada. A Tg não foi influenciada pela temperatura de reação isto foi explicado pelo fato de existir um número relativamente pequeno de retículos com cadeias longas no polímero, mas foi influenciada pelo excesso de MDI. Para a série D quando se utilizou o MDI puro a reação ocorreu mais rapidamente em relação ao MDI impuro. No entanto, o excesso de MDI não aumentou a densidade de reticulação conforme esperado.

Petrovic et al⁹⁴ prepararam uma série de PU's utilizando diferentes polióis de origem vegetal e um pré-polímero (ISONATE- uma variação do MDI modificado pela reação do diisocianato com o poliol do difenilmetano do poliéster) utilizando a razão molar $[NCO]/[OH]$ igual a 1, as misturas foram curadas a 80°C. Os polióis foram obtidos a partir da reação de epoxidação seguida de hidroxilação dos óleos de soja, milho, girassol, canola, oliva, mamona e amendoim apresentaram viscosidade variada na faixa de 840mPa.s a 4800mPa.s. Os valores de OH foram determinados experimentalmente e através de cálculos teóricos. Observou-se que os valores de OH calculados foram maiores que os valores determinados experimentalmente para todos os polióis variando na faixa de 138 a 164mg KOH/g, isto pode ser explicado pela dependência da quantidade de insaturação presente no óleo, como também do grau de conversão atingido na reação. A temperatura de transição vítrea (Tg) mostrou uma dependência linear com relação ao valor de OH, variando na faixa de 3°C até 87°C.

Petrovic et al¹⁸ estudaram também a síntese de polióis através da reação de hidroformilação do óleo de soja utilizando catalisadores de Rh e Co. Os polióis sintetizados foram misturados com MDI para produzir poliuretanas que foram caracterizadas através das propriedades mecânicas e físicas. Quando a reação de

hidroformilação foi realizada com catalisador de Rh altas conversões foram alcançadas, mas fez-se necessário um segundo metal (Ni) para a etapa de hidrogenação. Por outro lado, o catalisador de Co apesar de ser mais barato e não necessitar de um segundo metal para a hidrogenação, requereu condições severas e a conversão alcançada foi mais baixa. Com o catalisador de Rh alcançou-se conversões de 95% valor de OH 230mg KOH/g e a funcionalidade 4,1, já com o catalisador de Co a conversão foi de 67%, valor de OH de 160mg KOH/g e funcionalidade 2,7. Quando se misturou o polioli com funcionalidade 4,1 ao MDI formou um polímero com características de plástico rígido (T_g 48°C, módulo de elasticidade= 362MPa e alongação na ruptura 17%), enquanto que o polioli com funcionalidade 2,7 o material obtido apresentou características de um elastômero (T_g = 20°C, módulo E' = 6MPa e alongação na ruptura 93%) com propriedades mecânicas inferiores aos demais materiais. Com objetivo de compensar o empobrecimento das propriedades mecânicas foram adicionadas quantidades de 0-30% de glicerina, um agente de reticulação de baixo peso molecular, observando-se um resultado positivo nas propriedades.

Kazemizadeh et al⁹⁸ prepararam e estudaram as propriedades termo-mecânicas das poliuretanas obtidas a partir de derivados de óleo de soja e difenilmetanodiisocianato polimérico (pMDI). As poliuretanas foram preparadas a partir de polioli-éster fosfatado de soja variando o conteúdo de grupos OH de 122 até 145mg KOH/g, com tempo de reação de 5 min na temperatura de 150°C, sem a utilização de catalisador. A densidade de reticulação obtida variou de 1,8 a $3,0 \times 10^3$ mol/m³, enquanto que a temperatura de transição vítrea variou de 69 a 82°C. A tangente de perda ($\tan \delta$) mostrou somente uma única transição para todas as PU's, indicando um sistema homogêneo. O módulo de elasticidade a 30°C variou de 4×10^8 Pa até $1,3 \times 10^9$ Pa. Após a pós-cura a 150°C, as propriedades termo-mecânicas foram otimizadas. A densidade de reticulação melhorou significativamente para as PU's contendo valores de OH de 139 e 145mg KOH/g quando curadas por 24h. Igualmente a temperatura de transição vítrea (T_g) e o módulo de elasticidade (E') aumentaram, enquanto a $\tan \delta$ diminuiu, resultado da restrição da mobilidade das cadeias. Foi observado que longos tempos de exposição (24h) à temperatura de 150°C levam à degradação térmica, fato evidenciado através da análise termogravimétrica. As análises dinâmico-mecânicas

mostraram que a pós-cura a 100°C para tempos excedentes à 24h levou à melhora nas propriedades, contudo as densidades de reticulação foram inferiores quando comparadas com aquelas obtidas usando pós-cura a 150°C.

Petrovic et al¹⁶ sintetizaram diferentes polióis a partir da epoxidação seguida de abertura do anel com metanol dos óleos de canola, soja, girassol, milho e linhaça. Os polióis foram misturados com MDI para produzir poliuretanas. As diferenças observadas nas PU's refletiram as diferenças apresentadas pelos óleos em relação à composição dos ácidos graxos e do número de insaturações. Óleos com maiores graus de insaturações alcançaram maiores valores de conversão e conseqüentemente maior funcionalidade. A funcionalidade variou de 3,0 para o polioliol de óleo de girassol (107mg I₂/ 100g) a 5,2 para o polioliol de óleo de linhaça (182mg I₂/100g) e para os demais polióis ficou em torno de 3,5, já a massa molar média dos polióis variou de 1120 até 1300g/mol. Logo, os polióis de canola, milho, soja e girassol formaram poliuretanas com propriedades mecânicas muito semelhantes e a PU do óleo de linhaça apresentou um comportamento diferente. As técnicas DSC, TMA e DMA foram utilizadas para medir a T_g, estas apresentaram a mesma ordem de grandeza, embora os resultados medidos através de DSC sejam menores que os de DMA. Os valores das T_g's determinadas através de DSC foram: PU do óleo de canola 24°C, PU óleo de soja, girassol e milho aproximadamente 30°C, PU do óleo de linhaça 77°C. A tensão ficou na faixa de 15-23MPa exceto para PU do óleo de linhaça (56MPa). A alongação na ruptura foi de 107-168% a PU do óleo de linhaça 8% e a resistência ao impacto 178-408J/m.

Recentemente Petrovic et al¹⁹ sintetizaram polióis com diferentes funcionalidades e grupos hidroxila primários, através da reação de ozonólise da trioleína (composto modelo), do óleo de canola e do óleo de soja. A conversão alcançada nestas reações foi 99,3% para o composto modelo e 97,4% para o polioliol do óleo de soja. Os polióis foram misturados com MDI na razão molar [NCO]/[OH] de 1,02 e as amostras foram curadas toda noite a 110°C. Foram determinados respectivamente a funcionalidade e o valor de OH dos polióis formados. No caso do polioliol da trioleína os valores encontrados foram de 3,0 e 298mg KOH/g, polioliol do óleo de canola 2,8 e 260mg KOH/g e do polioliol do óleo de soja 2,5 e 228mg KOH/g. os valores das T_g's das poliuretanas sintetizadas através da reação dos polióis com MDI que foram: 53°C para a PU da trioleína, 36°C para a PU do óleo de canola e

22°C para a PU do óleo de soja. Através da análise de estabilidade térmica observou-se que a PU da trioleína apresentou uma maior estabilidade quando comparada com a PU do óleo de soja e do óleo de canola, provavelmente devido a maior densidade de reticulação. As três poliuretanas apresentaram maior estabilidade térmica quando comparadas com uma poliuretana preparada a partir de um polioliol de contendo grupos hidroxila secundários, porém de mesma funcionalidade. Este fato pode ser explicado pela formação de ramificações que não contém grupos funcionais reativos (*dangling chains*).

Petrovic et al⁹⁹ prepararam e caracterizaram de poliuretanas segmentadas. Polímeros segmentados^{100,101} são copolímeros constituídos de blocos de tamanhos variáveis no qual um dos blocos é constituído por um poliéter, poliéster ou hidrocarbeto oligomérico e outro é formado a partir da reação de um diisocianato com um diol ou com uma diamina de baixo peso molecular. O primeiro bloco é denominado de segmento flexível confere propriedades elastoméricas ao material e o segundo bloco é denominado de segmento rígido confere resistência mecânica ao material. As poliuretanas segmentadas obtidas a partir de polioliol de óleo de soja, MDI e dois dióis como extensores de cadeia: o etilenoglicol e o butanodiol em concentrações de 0, 10 e 40%. As PU's foram preparadas através de duas metodologias: o pré-polímero onde a quantidade de isocianato adicionado ao polioliol é feita para se obter um quasi-pré-polímero com grupos isocianatos terminais, e a *one-shot*. A metodologia de preparação influenciou a estrutura e propriedades finais das PU's, particularmente nas amostras com 50% de segmentos rígidos, onde foi observada a separação de fases. A compatibilização das fases foi maior nas amostras preparadas através do método do pré-polímero, resultando em um grande número de segmentos rígidos porém curtos, maior Tg da fase amorfa, alta resistência e módulo de elasticidade (E'), mas baixa resistência ao impacto. O etilenoglicol influenciou de forma mais acentuada as propriedades do que o butanodiol. Ao aumentar a concentração de segmentos rígidos para valores acima de 40% observaram um aumento na Tg, no módulo de elasticidade e na resistência à tensão, mas diminuição da resistência ao impacto, na elongação da ruptura e no grau de inchamento em tolueno.

Petzhold et al²³ prepararam polióis com diferentes funcionalidades a partir da reação de hidroxilação do óleo de soja usando ácido fórmico e água

oxigenada. Polióis com funcionalidades de 1,9 até 3,2 e valores de OH de 104 até 162mg KOH/g foram misturados com os seguintes isocianatos TDI, MDI e HDI (1,6-hexametileno diisocianato) na razão molar $[NCO]/[OH]$ igual a 0,8 a 60°C. A Tg determinada para a PU's variou de -13 até 48°C e aumentou regularmente com o valor de OH e com a funcionalidade. O mesmo comportamento foi observado para a densidade de reticulação que variou de 87 a 442mol/m³ e para a dureza 26 a 74 (shore A). A influência da estrutura do isocianato foi estudada para a PU preparada com o isocianato aromático (TDI) esta apresentou maior Tg quando comparada com a PU preparada com o HDI. O efeito das condições de cura foi estudado através do aumento da temperatura de cura de 60 para 100°C. Para as PU's curadas a 60°C o valor da densidade de reticulação determinado foi de 87mol/m³ ao elevar-se a temperatura para 100°C a densidade de reticulação aumentou para 176mol/m³.

Os mesmos autores¹⁰² estudaram também a estabilidade térmica e a cinética de degradação através de TGA das PU's descritas anteriormente²³. Todas as PU's mostraram duas etapas de degradação, a primeira entre 210-310°C e a segunda entre 320-500°C. A estabilidade térmica das poliuretanas obtidas mostrou-se dependente do número de grupos uretana por unidade de volume. Isto é com o aumento do número de grupos uretana a estabilidade térmica diminui. Observaram também que na medida em que aumenta a funcionalidade (f) do polioli ocorre a diminuição da estabilidade térmica da PU. Foi observada uma perda inicial de massa de 10% para a PU01 (f= 1,9), 14% para a PU02 (f=2,5), 15% para a PU03 (f=2,9) e 19% para a PU04 (f=3,2).

Almeida, A.E.F.S. et al¹⁰³ fizeram um estudo de avaliação da resistência ao intemperismo artificial de uma poliuretana derivada do óleo de mamona, através da obtenção de suas propriedades mecânicas e viscoelásticas. A poliuretana sintetizada derivada do óleo de mamona pode ser utilizada como revestimento na forma de película aplicada a matrizes cimentícias na construção civil. Os materiais poliméricos utilizados como revestimentos são usados com objetivo de impedir o transporte de agentes para o interior do concreto e conservar sua integridade como material empregado nas construções. Os polímeros expostos às intempéries sofrem ação da radiação solar combinada com a presença de oxigênio, entre outros elementos, que podem resultar nas modificações de suas

propriedades. O ensaio de intemperismo artificial é composto por 8 lâmpadas de radiação ultravioleta, sistema de aspersão de água, controle de temperatura e umidade, controle de programação do ciclo e suporte dos corpos de prova. Aos compararem os tempos de exposição de 2616h com 2040h, observaram a diminuição nos valores de tensão de ruptura de 25,3MPa para 26MPa. O alongamento na ruptura mostrou ser uma propriedade mecânica com valores variados, inicialmente observou-se a diminuição de 29% para 16% com 432h de exposição. Após esta data, os valores mantiveram-se entre 19 e 17%. Os valores do módulo de elasticidade variaram entre 630 a 725MPa, pois estão relacionados com os valores de deformação. Já os valores de tensão de escoamento obtidos após a exposição foram maiores que o valor inicial (sem exposição). Estes apresentaram pequenas variações entre 20 e 24MPa. Dentre as propriedades mecânicas, o alongamento foi mais influenciado por ser mais sensível para avaliar os efeitos na superfície do material devido a deformações que podem ocorrer no substrato, verificando-se uma queda de 15% para maiores valores tempos de exposição (2616h). As curvas do módulo de armazenamento e tangente de perda mostraram que a exposição ao intemperismo artificial ocasionou pequenas variações nas propriedades tais como enrijecimento devido à diminuição da tangente de perda.

Narine, S.S. et al²⁰ sintetizaram polióis a partir do óleo de canola através da reação de ozonólise seguida de hidrogenação, alcançando conversão de 87% e compararam com um poliól do óleo de soja comercial. Os polióis foram misturados com 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) nas seguintes razões molares [OH]/[NCO] 1,0:0,8, 1,0:1,0 e 1,0:1,2 na temperatura de 45°C por 10-20min. As PU's obtidas a partir do poliól de canola apresentaram melhores resultados (maiores Tg, módulo de elasticidade, tensão e deformação na ruptura) do que a PU obtida a partir do óleo de soja, provavelmente devido à alta concentração de ácidos graxos no óleo de soja e às diferenças estruturais dos polióis. O poliól do óleo de canola contém grupos OH terminais e o poliól do óleo de soja tem grupos OH secundários no interior da cadeia, resultando num maior impedimento estérico e conseqüentemente menor reticulação. Observou-se que a Tg aumentou com a diminuição da razão molar. Na razão [OH]/[NCO] igual a 1:0,8 obteve-se um valor de Tg igual a -11°C, para a razão 1:1 a Tg foi -8°C e para a razão 1:1,2 a Tg foi -5°C. Utilizando-se a mesma razão molar [OH]/[NCO] igual a 1 observou-se que a PU de óleo de canola

apresentou Tg igual a -8°C e a Tg da PU do óleo de soja Tg igual a -43°C . O processo de degradação térmica mostrou que a forma apresentada pelos termogramas são muito semelhantes e dois processos de degradação foram observados. O primeiro com perda de massa de 25-30% na faixa de temperatura de 160 a 300°C , referente à degradação da ligação uretana e o segundo processo, na faixa de temperatura de 300 até 490°C referente à cadeia principal. A PU obtida do óleo de canola apresentou menor estabilidade térmica provavelmente devido ao fato do poliálcool do óleo de canola apresentar alto teor de diacilglicerídeo que diminui a densidade de reticulação, pois os diacilglicerídeos atuam como terminadores de cadeia.

3.4 - Compósitos

Compósitos são materiais estruturais que consistem na combinação de dois ou mais constituintes¹⁰⁴. Um dos constituintes é denominado de fase reforço e o outro é responsável pela impregnação do reforço, conhecido como matriz. Estes constituintes são combinados em nível macroscópico e não são solúveis entre si.

Há muitas razões para uso de materiais compósitos ao invés do uso de materiais homogêneos, como por exemplo:

- 1 - aumento da rigidez, da resistência e da estabilidade dimensional.
- 2 - aumento da ductibilidade ou da resistência ao impacto.
- 3 - aumento da temperatura de distorção térmica.
- 4 - aumento do amortecimento mecânico.
- 5 - redução na permeabilidade de gases e líquidos.
- 6 - modificação nas propriedades elétricas.
- 7 - redução no custo do material polimérico.

Holanda, J.A.S.¹⁰⁵ indica que o módulo elástico de um material compósito deve ser independente do tamanho de partícula. Entretanto os experimentos mostraram que ocorre um aumento no módulo de elasticidade quando o tamanho da partícula decresce.

As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, da fração volumétrica, das suas quantidades relativas, formato e do

tamanho das partículas na fase dispersa, da sua distribuição e orientação (unidimensional e multidimensional)¹⁰⁶.

Um esquema para classificar os materiais compósitos é mostrado na Figura 15. Este esquema consiste em três tipos principais que são: a) compósitos reforçados com partículas, b) compósitos reforçados com fibras e c) compósitos estruturais. Existem pelo menos duas subdivisões para cada um dos tipos. No primeiro caso nos compósitos reforçados com partículas, a fase dispersa tem eixos iguais, isto é, as dimensões das partículas são aproximadamente iguais em todas as direções. Para os compósitos reforçados com fibras a fase dispersa tem geometria de uma fibra, isto é, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro. No terceiro caso, os compósitos estruturais, são normalmente combinações de outros compósitos e materiais homogêneos, cujas propriedades dependem não somente das propriedades dos materiais como também do projeto geométrico dos elementos estruturais, como exemplo podemos citar os painéis em sanduíche e os compósitos lamelares.

No caso dos compósitos que têm a sua resistência mecânica aumentada por dispersão, as partículas são, em geral, muito pequenas, com diâmetros entre 0,01 e 0,1 μ m (10 e 100nm). As interações partícula-matriz que levam ao aumento de resistência ocorrem no nível atômico ou no nível molecular. O mecanismo de aumento de resistência (reforço) ocorre quando a matriz suporta a maior parte da carga que é aplicada. Desta forma o limite de escoamento, o limite de resistência à tração e a dureza são melhorados.

O termo reforço, em polímeros, significa aumento do desempenho mecânico, principalmente em resistência ao rasgamento, à tração e à abrasão. Uma consequência do reforço é o aumento da vida útil do material¹⁰⁶. Os compósitos também podem ser empregados visando melhorar outras propriedades que não somente as propriedades mecânicas, como no caso, onde a condutividade elétrica dos materiais é requerida¹⁰⁷. As vantagens dizem respeito não só à capacidade para produzir materiais condutores elétricos, mas também, à possibilidade para modificar suas propriedades em uma faixa maior.

A literatura cita vários trabalhos que demonstram o crescente interesse na utilização de materiais oriundos de fontes naturais ou de rejeitos de processos

industriais, como exemplo, pode-se citar os rejeitos lignocelulósicos, utilizados como reforço em compósitos de matriz termofixa e/ou termoplásticos. Alguns destes são descritos de forma sucinta no texto que segue.

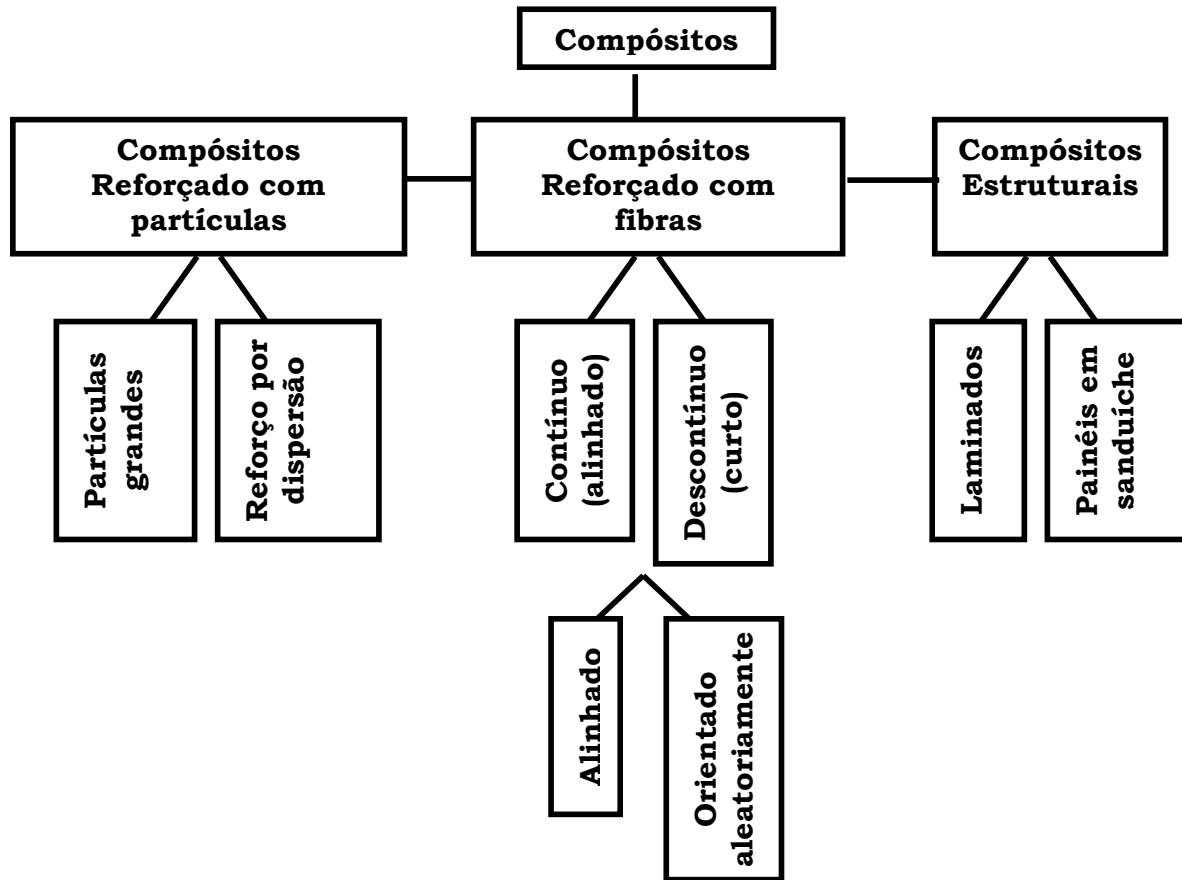


Figura 15: Esquema de classificação geral para os compósitos¹⁰⁶.

Titã, S.P.S. et al¹⁰⁸ estudaram a síntese de pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos (substituição de 40% em massa de fenol por lignina, extraída do bagaço da cana) para preparar compósitos com matrizes termofixas, usando bagaço da cana de açúcar como agente de reforço.

Para otimizar a interface entre a fibra e a matriz foram utilizados métodos químicos, como o tratamento com álcalis e esterificação, e métodos físicos, como o ar ionizado. Inicialmente a fibra foi tratada com solução de NaOH em concentrações que variaram na faixa de e 2 a 10% de NaOH por 1h a 0°C. As

fibras tratadas com solução 10% de NaOH foram esterificadas com anidrido succínico por 24, 36 e 48h. Por último as fibras foram submetidas ao tratamento com ionizador de ar elétrico. Os autores observaram que a substituição do fenol por lignina pode ser feita sem prejuízo da resistência ao impacto, pois os pré-polímeros fenólicos e lignofenólicos apresentaram valores de resistência ao impacto, muito próximos, entre 12,8 e 13,3J/m. Os compósitos fenólicos sintetizados com fibras que não foram tratadas apresentaram resistência ao impacto superior ao do termofixo, mostrando que as fibras atuam como reforço. Os valores de resistência ao impacto das fibras tratadas com diferentes concentrações de NaOH apresentaram um tendência a diminuição até 8%, isto indica maior fragilidade das fibras possivelmente, causada pela maior remoção de frações de lignina e hemicelulose com o aumento da concentração da solução de NaOH. Para os compósitos tratados com solução de NaOH a 10% verificou-se uma tendência de aumento ao impacto, valor médio de 22J/m, quando comparado com os compósitos reforçados com bagaço de cana tratadas nas demais concentrações. Ainda observou-se através de MEV uma maior separação dos feixes de fibras o que deve ter propiciado uma distribuição mais homogênea das fibras na matriz em relação às outras concentrações das soluções NaOH estudadas. A esterificação não proporcionou melhora na resistência ao impacto, tanto para a matriz fenólica como para a lignofenólica. Os compósitos tratados com ar ionizado mostraram os melhores resultados de resistência ao impacto pelo fato de não envolver na sua preparação a utilização de solução aquosa alcalina. Esta solução e o tratamento para sua eliminação formam as fibras mais fracas uma vez que estas apresentam caráter hidrofílico.

Mothé, C. et al¹⁰⁹ prepararam compósitos de poliuretanas derivadas do óleo de mamona reforçados com fibras de Curauá. O óleo de mamona foi misturado com MDI sendo posteriormente adicionado fibras de Curauá nas proporções de 5, 10 e 20% (p/p). Avaliaram também, propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos através da comparação com uma PU comercial (Elastollan). As amostras apresentaram dois estágios de degradação similares. Para a PU comercial, o primeiro estágio foi atribuído à decomposição do segmento rígido e para os compósitos, à presença de segmentos rígidos e celulose na fibra. A PU comercial apresentou maior estabilidade térmica que os compósitos de

PU/curauá. A estabilidade térmica dos compósitos com 5, 10 e 20% de Curauá foi bastante semelhante. Os compósitos apresentaram resistência à tração inferior ao da PU comercial pura. Dentre os compósitos o que apresentou melhor resistência à tração 14,7MPa foi o compósito com 5% de fibra. A deformação na ruptura decresce de 362% (compósito com 5% de fibra) para 28,1% (compósitos com 20% de fibra). O módulo de elasticidade mostrou um progressivo aumento, chegando a um máximo de 98,3MPa para o compósito com 20% de fibra, visto que é dependente da concentração de fibra.

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma nova classe de materiais onde pelo menos um de seus componentes tem dimensões nanométricas são exemplos as argilas^{110,111} como a montmorilonita^{112,113} e os silicatos. Os nanocompósitos poliméricos apresentam boas propriedades óticas além de apresentarem propriedades superiores às dos polímeros puros ou às de compósitos convencionais.

3.5 - Cargas

As cargas são materiais normalmente sólidos. Uma grande variedade de cargas é usada na indústria para melhorar e/ou modificar as propriedades físicas dos materiais. De forma geral, espera-se que as cargas diminuam o custo final do produto, sem prejuízo de suas propriedades ou de suas características de processamento. Atualmente as cargas de maior interesse tecnológico são aquelas que aumentam o módulo de elasticidade, a resistência à tração, à abrasão e ao rasgamento¹¹⁴.

Os tipos de cargas são baseados em uma classificação arbitrária de acordo com a área superficial. O tamanho das partículas e a área superficial fornecem a classificação das partículas e determinam seus efeitos no sistema ligante/carga. A área superficial é uma das propriedades mais importantes de uma carga. As cargas podem afetar as propriedades mecânicas, de acordo com, o empacotamento, o tamanho e a ligação interfacial. As grandes partículas causam maiores concentrações de tensões na matriz do que as partículas menores. As cargas para serem consideradas como reforçantes devem variar de 0,01 até 1µm em tamanho de partículas¹⁰⁵.

Os compósitos reforçados com cargas naturais podem ser uma alternativa ética e economicamente viável em relação àqueles sistemas que utilizam cargas como a fibra de vidro pelo seu alto custo. A incorporação de materiais ligninocelulósicos como componente reforçante em compósitos poliméricos tem recebido atenção crescente devido aos seus preços baixos e pelo maior potencial de aplicação. Esses materiais apresentam diversas vantagens sobre materiais inorgânicos, podendo-se citar a menor densidade e grande deformabilidade, além do que as cargas naturais contribuem para a biodegradação e renovação do ciclo ecológico.

3.5.1 - Cinza de Casca de Arroz

Na indústria do arroz^{3,106}têm-se como subprodutos as cascas e palhas, as quais podem ser aproveitadas de diversas maneiras.

A casca de arroz é uma capa lenhosa do grão, dura, com alto teor de sílica, composta de aproximadamente 50% de celulose, 30% de lignina e 20% de sílica anidra. Quando queimada, a lignina e a celulose podem ser removidas, resultando numa estrutura porosa. Dependendo de como a cinza é gerada, duas variedades são produzidas, as quais diferem principalmente no percentual de sílica. A cinza branca origina-se a temperaturas maiores e é quase totalmente composta por sílica enquanto que a cinza preta, formada a temperaturas mais baixas, contém além de sílica uma boa quantidade de carbono residual que é um grave poluente para o solo. Sabe-se que a microporosidade e as irregularidades das partículas de casca de arroz, que conferem altos valores de área de superfície específica, estão relacionadas à quantidade de carbono presente na cinza. Para a queima entre 450-500°C, o carbono é mantido na cinza, que apresenta cor negra. O carbono que se mantém na cinza pode ser retirado, queimando-se novamente o material, entretanto, a retirada de carbono numa segunda queima requer temperaturas elevadas e tempo, o que pode modificar a estrutura da sílica contida na cinza¹¹⁵.

Gerar energia através da queima da casca de arroz é uma alternativa viável do ponto de vista tecnológico e do ponto de vista econômico e ambiental. Uma vez que existe tecnologia para a conversão da casca de arroz em cinza, a

matéria-prima é abundante na região e todo CO₂ produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre. No caso da geração de energia pela combustão direta, o resíduo final é a cinza impura. Se ela for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial se fechará o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima proveniente da lavoura, já que o farelo, o gérmen e as outras partes já têm seu destino no mercado. A literatura recente^{3,115} descreve algumas alternativas para o aproveitamento das cinzas da casca de arroz, tais como: a obtenção de carbeto de silício, produção de sílica pura, a utilização das cinzas da casca de arroz como absorvente em óleos, aditivo em concreto e materiais poliméricos¹¹⁶⁻¹¹⁸. Desta forma evita-se que a cinza seja descartada no meio-ambiente provocando poluição.

Considerando o potencial de aplicação desta carga seria um grande desperdício de matéria-prima nobre não utilizá-la, já que pode ser usada em várias áreas industriais, tais como, eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas entre outros.

3.5.2 - Casca de Coco

A casca do coco um subproduto gerado após o uso dos produtos principais que são a água e a parte carnosa (comestível). O aproveitamento da casca de coco está atrelado a uma necessidade ambiental, pois as cascas são depositadas em lixões e muitas vezes às margens de estradas. É um material de difícil de determinar a composição levando mais de 8 anos para se decompor¹¹⁹. Quando as cascas são queimadas, estas passam a conter cerca de 4% de silício¹²⁰ que pode ser transformado em carbureto de silício e usado como reforço em compósitos. Foram identificadas em sua constituição química substâncias como: celulose (23-43%), hemicelulose (3-12%), lignina (35-45%), pectina e minerais (+ ou - 39%).

A fibra da casca do coco verde já vem sendo utilizada na agricultura como substrato¹¹⁹ e água de coco verde, na indústria alimentícia. Entretanto, poucos trabalhos são encontrados na literatura referente à sua utilização, tanto da fibra de coco maduro, da fibra de coco verde, como também da cinza da casca de coco para a produção de compósitos poliméricos¹²¹. Existe a perspectiva de que

estes poderão se tornar matéria-prima utilizada neste setor, pela grande expansão da produção do coco que garantirá sua disponibilidade.

Silva, R.¹²² estudou o processamento e a caracterização do compósito de poliuretana derivada do óleo de mamona e fibras de sisal e coco. O processamento foi realizado utilizando-se a técnica de moldagem por compressão. As fibras foram utilizadas em diferentes formas como fibras curtas, longas e fios condutivos.

Avaliou-se o efeito do tratamento com solução de NaOH (10%), nas fibras de sisal e coco. Os resultados mostraram que o tratamento alcalino retirou material da superfície da fibra de sisal deixando as fibrilas mais expostas. Para a fibra de coco a tratamento por 24h foi mais eficiente no lixiviamento da camada superficial que recobre a fibra do que o tratamento por 1h. Devido à grande oscilação nos resultados não foi possível avaliar este efeito.

Nos ensaios de tração a poliuretana derivada do óleo de mamona apresentou uma curva da carga em função do deslocamento característica de polímeros dúcteis. Dentre os reforços utilizados, os compósitos com fibras longas de sisal unidirecional mostraram o melhor desempenho. Comparando os compósitos com fibras curtas de sisal e coco foi evidente o melhor desempenho mecânico dos compósitos com fibras curtas de sisal. Foi observado o aumento da resistência à tração com o aumento da fração volumétrica de fibras, porém, ocorreu o inverso com a resistência à flexão. Em ambos os ensaios, o tratamento alcalino promoveu aumento da resistência para os compósitos com fibras longas e curtas de sisal.

Foi observado aumento no nível de absorção de água dos compósitos com o aumento da fração volumétrica de fibras. O máximo percentual de absorção foi de 17% para os compósitos com fibras de coco não tratada. O tratamento alcalino reduziu os níveis de absorção de água dos compósitos. Na análise através de DTMA os compósitos mostraram de forma geral, o aumento do módulo de elasticidade e o decréscimo do amortecimento e da temperatura de transição vítrea em relação a PU sem carga. Também foi observada a diminuição da Tg com o tratamento alcalino, provavelmente devido à umidade absorvida pelas fibras ou, no caso dos compósitos com fibras tratadas, devido à presença de resíduo de NaOH do tratamento. Em ambos os casos, há excesso de grupos de baixo peso molecular na matriz, no caso, grupos hidroxila, que podem atuar como plastificantes,

diminuindo a temperatura de transição vítrea da matriz e conseqüentemente dos compósitos.

3.5.3 - Argila

As argilas¹²³ são materiais naturais, de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros minerais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são essencialmente silicatos hidratados de alumínio podendo conter outros elementos como ferro, potássio, lítio. Possuem estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4^{4-} , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. A maioria dos argilominerais é constituída essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de 2000nm. Alguns podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica. Devido às dimensões micro ou nanométricas, os microcristais da maioria dos argilominerais só podem ser visualizados por microscopia eletrônica de transmissão e alguns também podem ser observados por microscopia eletrônica de varredura.

Devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções novos materiais começaram a ser estudados. Matérias-primas como a bentonita, talco e mica são usadas como cargas inorgânicas^{110,124} em compósitos poliméricos com o objetivo de reduzir custos ou para modificar propriedades tais como módulo de elasticidade, dureza, estabilidade térmica, isolamento elétrico, opacidade e brilho. No entanto, as diferenças entre a energia superficial e elasticidade da matriz polimérica e das cargas inorgânicas induzem a um decréscimo de outras propriedades tais como resistência e rigidez. Para reduzir esta diferença de energia superficial as argilas são modificadas organicamente e para reduzir a tensão interna na interface os compósitos são preparados com tamanhos de partículas tão pequenos quanto o possível^{125,126}. Isto resulta no desenvolvimento de uma nova classe de materiais

denominada nanocompósito especialmente aqueles desenvolvidos com silicatos em camadas. O grande número de publicações sobre nanocompósitos mostra os avanços na área de síntese e caracterização destes materiais^{112,113,124,126}.

3.5.4 - Xisto Retortado e Xisto Retortado Queimado

O xisto¹²⁷⁻¹²⁹ é uma rocha sedimentar do tipo oleígena, normalmente argilosa, que contém betume (chamado de xisto betuminoso) e querogênio (chamado de xisto pirobetuminoso), que se decompõe termicamente e produzindo óleo e gás. Ao ser submetido a temperaturas elevadas, o xisto libera um óleo semelhante ao petróleo, água e gás, deixando um resíduo sólido contendo grande quantidade de carbono. O xisto é considerado mundialmente a maior fonte em potencial de hidrocarbonetos.

No refino tradicional do xisto obtêm-se nafta, gasolina, óleo diesel, óleo combustível e gás liquefeito - correspondentes aos mesmos derivados do petróleo extraído dos poços. As características desses produtos dependem do tipo de matéria orgânica e inorgânica que possuem e do solo onde foram formados.

O xisto gera uma infinidade de subprodutos e rejeitos que podem ser aproveitados em diversos segmentos industriais. É utilizado na produção de vidros, cimento e cerâmicas vermelhas, além de ser ótima matéria-prima na produção de argila expandida, empregada em concretos estruturais e isolantes termoacústicos.

Os rejeitos economicamente aproveitáveis após a mineração do xisto são:

Calxisto: rocha carbonada empregada na agricultura para corrigir a acidez do solo.

Cinzas de Xisto: utilizadas como insumo para a produção de cimento;

Torta Oleosa: combustível sólido alternativo à lenha e ao carvão mineral;

Finos de Xisto: utilizados como combustível e em cerâmica;

Água de Retortagem: utilizada na produção de adubo e defensivos agrícolas.

Um dos subprodutos do xisto betuminoso é o xisto retortado cuja estrutura é semelhante à da montmorilonita modificada organicamente que contém uma mistura inorgânica constituída de silicatos e de uma parte orgânica

que facilita a compatibilização com polímeros¹²⁸. Além disso, a vantagem deste minério em relação à argila modificada é que ele possui essa composição naturalmente, sem ter sido submetido a qualquer tratamento orgânico, esta característica torna-o uma alternativa mais viável em relação ao custo de outras cargas modificadas quimicamente, porém com o inconveniente de afetar a transparência do produto final.

Atualmente tem-se investigado sua utilização, como carga em materiais poliméricos. Barbosa et al¹²⁸ avaliaram a possibilidade de utilização de xisto queimado como carga no polietileno de alta densidade (HDPE) através do estudo das propriedades mecânicas. Para isso estudou o efeito da incorporação de 1, 5 e 10% em peso de carga, o efeito causado pela incorporação de partículas com tamanhos de 125, 83, 10 μ m (125x10³, 83x10³, 10x10³nm) e compararam com os resultados obtidos quando foi utilizado o CaCO₃. Observaram que o aumento da quantidade de xisto queimado (1-10%) não acarretou aumento da viscosidade (torque), como foi observado para o CaCO₃, provavelmente devido à quantidade de resíduo do coque que poderia atuar como um agente lubrificante. Os resultados de tensão de escoamento e alongação para o HDPE/CaCO₃ foram semelhantes aos obtidos para o polímero HDPE sem carga. Observaram que a tensão de escoamento para o polímero puro e para os compósitos com CaCO₃ foram independentes das concentrações usadas. Quando foi adicionado xisto queimado com diferentes tamanhos de partículas ao HDPE este apresentou o mesmo comportamento para a tensão de escoamento e para a alongação, mesmo quando foram variadas as concentrações de 1-10%. Quando 10% de xisto queimado, com tamanho de partícula, de 120 μ m, foram adicionados ao HDPE observou-se o desaparecimento da alongação na ruptura e da tensão). As propriedades mecânicas mostraram-se dependentes do tamanho das partículas e não foram observadas separações de fases para os compósitos preparados com xisto queimado.

3.5.5 - Negro de Fumo

Negro de Fumo é um termo genérico usado para identificar uma ampla variedade de materiais carbonáceos finamente divididos, produzidos através da

decomposição térmica controlada de hidrocarbonetos aromáticos. É largamente utilizado como agente reforçante para compostos de borracha, pois melhora o limite de resistência à tração, a tenacidade, e a resistência à ruptura e à abrasão¹³⁰. É empregado também como pigmento para indústrias de tintas e de plásticos, protetor contra a degradação por radiação ultravioleta em certos polímeros, e em aplicações onde se requer condutividade elétrica.

O negro de fumo possui duas propriedades que definem a maioria absoluta das suas aplicações: elevado poder de pigmentação e capacidade de, em misturas com borrachas, elevar substancialmente a resistência mecânica desses materiais.

Nunes et al¹⁰⁶ estudaram o efeito da carga e de seu conteúdo nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de compósitos preparados com policloropreno e negro de fumo. Variando-se os teores de 0 a 45% mostraram que o efeito produzido é função principalmente do estado de dispersão do negro de fumo, tanto em relação ao tamanho e número de aglomerados, quanto da distância de separação entre eles.

Os mesmos autores¹³³ estenderam o estudo, visando a obtenção de compósitos elastoméricos para utilização como Materiais Absorvedores de Radar (RAM) de plataformas militares. Os RAMs são recobrimentos cujas propriedades elétricas e magnéticas podem ser alteradas de forma a permitir a absorção de microondas em frequências específicas ou em um mesmo espectro de frequência mais amplo. A influência do negro de fumo como carga de reforço nas misturas com policloropreno apresentou melhor desempenho mecânico, quando comparado com uma formulação semelhante, porém sem carga. Observaram que, ao variar o teor de carga de 0 a 45%, a dureza (Shore A) aumentou de 40 para 70 este fato pode ser justificado pela menor flexibilidade das cadeias devido à presença de teores crescentes de carga. A incorporação de até 40% de negro de fumo ao policloropreno causou aumento na resistência à tração indicativo de reforço mecânico. No entanto, através de medidas de refletividade observaram uma absorção máxima superior a 99,90% em aproximadamente 3,2GHz, para o compósito com 30% de negro de fumo. Nos ensaios de névoa salina (teste realizado para avaliação de resistências a intempéries) novamente obtiveram-se melhores

resultados para o compósito com 30% de negro de fumo, sendo, portanto recomendado pelos autores que fosse utilizado como um eficiente RAM.

Oliveira et al¹³¹ estudaram a interação carga-elastômero pela comparação de propriedades e do desempenho dos materiais nas formulações de borracha natural com diferentes concentrações de negro de fumo e silicato de alumínio. As propriedades típicas das cargas foram observadas, e ressaltaram que, a densidade do silicato de alumínio é quatro vezes menor que a do negro de carbono, ou seja, para a mesma percentagem em massa, o volume de silicato de alumínio ocupado no material é quatro vezes superior. Logo o material com negro de fumo devido à maior densidade da carga, ocupou menor volume no corpo de prova. Os resultados obtidos através dos ensaios mecânicos convencionais mostraram que as amostras com silicato de alumínio ficaram mais rígidas, além de ocorrer a redução da tensão e alongação na ruptura indicando uma baixa interação com o elastômero. Por outro lado, na série com negro de fumo o aumento da dureza foi menor e o alongamento e módulo permaneceram praticamente estáveis, indicando maior interação entre a carga e o polímero. A análise dinâmico-mecânica demonstrou que as amostras com silicato de alumínio apresentaram maior Tg (tangente delta) e maior módulo de elasticidade (E'), este comportamento não está de acordo com os dados observados através de ensaios mecânicos convencionais descritos.

Existem muitos tipos e derivados de negro de fumo, devido ao fato de que este pode ser produzido por vários métodos os quais diferem significativamente na tecnologia empregada por produtos e na quantidade do produto final. Cerca de 95% da produção de negro de fumo é feita pelo método do forno.

Através de especificações bem definidas, que podem ser reproduzidas com regularidade pelo controle das condições do processo de produção, obtém-se o controle das propriedades de suas partículas, em especial o tamanho e a estrutura. A modificação das condições e do tipo de equipamento tem permitido o desenvolvimento contínuo de uma grande variedade de tipos de negro de fumo. Segundo o processo de produção adotado, o negro de fumo pode ser classificado como:

- a) *Lampblack* – negro de fumo produzido por combustão incompleta de petróleo ou resíduo de alcatrão de carvão;
- b) *Channel black* – negro de fumo de canal produzido através da queima de gás natural;

- c) *Thermal black* – negro de fumo térmico produzido pela decomposição térmica do gás natural;
- d) *Furnace black* – negro de fumo de fornalha;
- e) *Acetylene black* – negro de fumo de acetileno obtido da dissociação do acetileno em carbono e hidrogênio.

O negro de fumo é classificado a partir do processo de produção em quatro tipos, conforme mostrado na Figura 16. Neste trabalho utilizou-se o negro de fumo tipo 1- esferoidal.

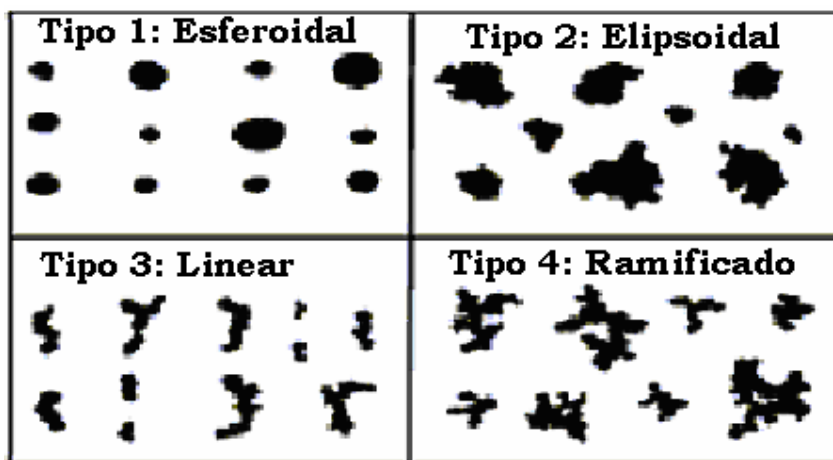


Figura 16: Classificação do negro de fumo a partir do tipo de partícula¹³¹.

3.5.6 - Sílica

O termo sílica refere-se aos compostos de dióxido de silício, SiO_2 , nas suas várias formas incluindo sílicas cristalinas; sílicas vítreas e sílicas amorfas. A sílica e seus compostos constituem cerca de 60% em peso de toda a crosta terrestre.

Nas plantas, o silício concentra-se nos tecidos de suporte do caule e das folhas, oferecendo estrutura e resistência ao acamamento, mas também pode ser encontrado em pequenas quantidades nos grãos e frutos.

Os principais componentes da casca de arroz são: celulose, lignina, hemicelulose e a sílica, que se distribui principalmente pela epiderme da casca, no

entanto outras partes da planta, onde perdas de água são elevadas, também contém sílica¹¹⁵. A sílica pode existir moída ou finamente moída (micronizada)¹¹⁵. Estes tipos de sílica são naturalmente brancos, com baixa umidade e quimicamente inertes. São usados em produtos que requerem um controle rígido de suas propriedades físico-químicas. A sílica micronizada é utilizada como carga e em formulações de tintas melhorando a adesão de camadas subseqüentes de tinta, bem como sua resistência à abrasão. Pode ser utilizada em tintas para pisos conferindo maior resistência aos ataques químicos e coeficientes de atrito. Comercialmente, a sílica é usada em grande quantidade como um constituinte de materiais de construção, possui também numerosas aplicações especializadas, como cristais piezoelétricos. Na sua forma amorfa é utilizada como dessecante, adsorvente, carga e catalisador. Na sua forma vítrea é muito utilizada na indústria de vidro e em componentes ópticos. A sílica é um material básico na indústria de vidro, cerâmicos e refratários, e é uma importante matéria-prima na produção de silicatos solúveis, silício e seus derivados, carbetos de silício e silicones.

A reatividade da sílica depende fortemente da sua forma, pré-tratamento e estado de subdivisão da amostra específica em estudo.

A sílica é, juntamente com o negro de fumo, a carga de reforço mais usada em polímeros, em particular em composições elastoméricas¹³², por aumentar a dureza, a resistência ao rasgamento, à abrasão, ao calor e outros. Entretanto, a sílica não provê o mesmo nível de reforço quando comparada ao negro de fumo de mesmo tamanho de partícula.

Pérez¹³³ relata que as borrachas são reforçadas com cargas para melhorar suas propriedades mecânicas. As cargas mais utilizadas na forma pó são: o negro de fumo e a sílica amorfa. A área superficial, o tamanho de partícula, o grau de dispersão e de interações entre carga e cadeias da borracha são características importantes para se obter um bom reforço. Partículas menores que 100nm agregam boas propriedades. As partículas com até 1.000nm têm ação menor e as de 103nm não trazem qualquer benefício ou podem ter até ação deletéria. As interações sílica-sílica promovem a formação de aglomerados apresentando uma geometria complexa, o que aumenta a viscosidade do sistema, diminui a área superficial exposta e assim as interações com a borracha. Além disso, a sílica

apresenta baixa afinidade química com elastômeros não polares como o copolímero estireno-butadieno.

Para aumentar a dispersão da carga e a compatibilidade entre borracha SBR e sílica é necessário modificar sua superfície pela adição de um agente que reaja com os grupos silanol para formar ligações siloxanas. Pois a área superficial específica das partículas e poros de uma carga tem importância fundamental nas propriedades de reforço, Pérez e seu grupo prepararam novas sílicas mesoporosas, com propriedades diferentes das sílicas precipitadas, com altas áreas superficiais e estruturas de poro organizadas, com tamanhos de 1,5 a 10nm. Usando essa carga, as cadeias da borracha puderam penetrar nos poros, aumentando a interação.

4 - Materiais e Métodos

4.1 - Reagentes e Materiais Utilizados

O óleo de soja refinado fornecido pela empresa Oleoplan S/A Óleos Vegetais, foi caracterizado através das seguintes análises: índice de acidez (AOCS Ca 3a-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de peróxido (AOCS Cd 8-53) e viscosidade Brookfield. Também foram utilizadas as técnicas espectroscópicas de RMN ^1H e de IV.

O glicerol, o ácido oleico e o oleato de metila cujo nome comercial é Liovac® 3219 (Miracema-Nuodex LTDA) foram destilados à pressão reduzida e analisados segundo metodologias indicadas pela AOCS para índice de iodo (Tg 1-64), índice de acidez (Te 2a-64) e ainda pelas técnicas de RMN de ^1H e espectroscopia de IV.

A mordenita (CBV 10A), zeolita NaY (CBV 100), argilas comerciais pilarizadas K10, KSF e a argila natural (resíduo do processo de fabricação do xisto pela empresa Petrosix) foram fornecidos pelo Departamento de Química Inorgânica da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - URI.

As zeolitas foram utilizadas na forma ácida, para tal realizou-se uma troca catiônica com NH_4^+ , seguida da seguinte calcinação: aquecimento a partir da temperatura ambiente até 150°C por 2,5h; aquecimento até 350°C por 1,5h; aquecimento até 580°C por 3h resfriar sob passagem de ar sintético.

As argilas K10, KSF e argila natural foram secas por 3h a 200°C e depois calcinadas da seguinte forma: aquecimento a partir da temperatura ambiente até 150°C por 1h, manutenção a 150°C por 30 min, aquecimento até 300°C por 3h a seguir resfriamento em dessecador.

O óxido de nióbio hidratado (NIOBIA HY-340) fornecido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foi tratado termicamente através de 4 procedimentos distintos baseados na literatura, são eles:

- a) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1)- secagem por 2h a 250°C e depois calcinação por 2h a 500°C sob O_2 ⁷⁸;
- b) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2)- secagem por 4,5h a 100°C⁸⁰;
- c) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3)- Fez-se 5 lavagens com 20mL de água bidestilada consecutivas no Nb_2O_5 com 6g de Nb_2O_5 . Secagem por 40h a 100°C e calcinação por 3h a 120°C sob N_2 ⁶⁸.
- d) $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (4)- calcinação por 2h a 250°C sob O_2 .

O ácido sulfúrico (Synth) e o tolueno (Synth), foram utilizados como recebidos. Os carbonatos de sódio e de cálcio (Nuclear) foram secos por 2h a 120°C.

Utilizou-se a mistura 2,4 e 2,6-Tolueno diisocianato (TDI) (Synth) destilada à pressão reduzida. O índice de NCO havia sido determinado previamente¹³⁴ de acordo com a norma ASTM D 5155-96.

A carga xisto queimado, fornecida pela TECPOL Solutions Provider, a casca de arroz, fornecida pela Irgovel e a casca de coco fornecida pela Artecologia Indústrias Químicas Ltda foram calcinadas por 5h a 600°C. O negro de fumo, fornecido pela empresa Borrachas Tipler e o xisto retortado, fornecido pela TECPOL e a sílica WL-180 fornecida, pela empresa Auriquímica, foram somente secos por 2h a 150°C. As argilas fornecidas pela Mineropar-Minerais do Paraná S.A, Campo do Tenente, Rio do Rastro e Pitanga foram secas por 24h a 200°C, moídas em moinhos de bolas e antes de serem utilizadas, foram secas novamente por 2h a 150°C.

As argilas utilizadas como cargas foram caracterizadas quanto à composição química pela empresa Mineropar. Foi constatada que as argilas apresentaram composição mineralógica do grupo dos óxidos como exemplo podemos citar a presença de TiO_2 (rutílio), SiO_2 (quartzo), Al_2O_3 (bauxita), Fe_2O_3

(hematita), e minerais do grupo dos hidróxidos como: $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita), $\text{K}_{1-1,5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-6,5}\text{Al}_{1-1,5}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ (ilita) e $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ (caulinita). Os percentuais são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição química das argilas

Determinações (%)	Campo do Tenente (CT)	Rio do Rasto (RR)	Pitanga (Pit)
Fe_2O_3	8,91	6,79	6,34
Al_2O_3	17,40	20,05	30,70
SiO_2	54,90	61,84	45,78
CaO	0,02	-	-
MgO	2,28	1,58	0,76
TiO_2	0,10	0,54	1,67
MnO	0,01	0,08	0,03
K_2O	7,20	2,30	0,15
Na_2O	0,24	0,05	0,01
P.F.	8,29	7,90	15,10

4.2 - Metodologia das Reações de Obtenção dos Polióis

4.2.1 - Reação de Hidroxilação “in situ” do Óleo de Soja com ácido fórmico e Peróxido de Hidrogênio

Na preparação do polioliol, misturou-se em reator Büchi à temperatura ambiente, o óleo de soja ao ácido fórmico na proporção molar de 0,7mol de óleo (645g): 9,5mol (319mL) de ácido mantendo-se a seguinte relação molar (1mol de ligações duplas:3,0mol de ácido). Adicionou-se 430mL (4,7mol) de H_2O_2 para cada mol de ligações duplas com funil de adição por 60 min sob agitação mecânica. Logo após a mistura foi aquecida até a temperatura de 65°C por 3h e 30min. A reação foi terminada pela adição de uma solução de bissulfito de sódio a 10% para eliminar o excesso de peróxido e perácidos formados. Adicionou-se éter etílico à fase orgânica e depois se lavou esta fase com uma solução de carbonato de sódio a 10% até a neutralização. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio e extraiu-se o éter com evaporador rotatório.

Foram preparadas 3 amostras de polióis, poliól 1, 2 e 3 que apresentaram valores de OH de 168, 182 e 192mg de KOH/g de amostra, respectivamente.

4.2.2 - Reações de Transesterificação do Óleo de Soja com Glicerol

a)CaCO₃¹³⁵. Pesou-se 45g (58mmol) de óleo de soja em balão de fundo redondo. A seguir foi misturado 3,3g de CaCO₃ (3,3% em relação à massa de total da mistura), sob agitação mecânica de 462 rpm e por último adicionou-se 55g (600mmol) de glicerol. Aqueceu-se o sistema a 240°C por um período que variou de 2 a 4,5h. A reação foi monitorada de hora em hora, por CCD em placa de sílica gel e usando como eluente numa solução de cicloexano/éter etílico/ácido acético (90:10:1 em volume). Após seu resfriamento, extraiu-se a fase orgânica com éter etílico, lavou-se com solução de NaCl saturada até atingir pH=7 e secou-se com Na₂SO₄. O éter etílico foi extraído sob vácuo, após a filtração do Na₂SO₄.

b)PbO³¹. Pesou-se 31,1g (40mmol) de óleo de soja em balão de fundo redondo e a seguir foi adicionado 0,0155g de PbO (0,04% em relação à massa de total da mistura) e 7,36g (80mmol) de glicerol. Aqueceu-se até 240°C sob agitação mecânica de 534rpm por 1,5h.

c)NaOH¹³⁶. Foi pesado 59g (64,2mmol) de óleo de soja e foi adicionado de 0,05g a 0,54g de NaOH (0,04 a 0,5% em relação à massa de total da mistura), a mistura foi aquecida a 70°C, a seguir foi adicionado 50g (60mmol) de glicerol com funil de adição sob agitação e atmosfera de argônio e então aquecida a 240°C por período de 2,5 a 4,5h sob agitação (mecânica e/ou magnética).

4.2.3 - Reação de Transesterificação do Oleato de Metila com Glicerol¹³⁷

Pesou-se 51,8g (564mmol) de glicerol em balão de fundo redondo e a este foi adicionado aproximadamente 0,04g de NaOH (0,04% em relação à massa da

mistura reacional) a 80°C sob fluxo de argônio e agitação mecânica de 618rpm. As reações foram realizadas nas temperaturas de 230 a 240°C enquanto adicionava-se 121,4mmol de oleato de metila (36g) com funil de adição por 10min. O tempo de reação variou de 30min até 4h Após o resfriamento adicionou-se 50mL de uma solução H₃PO₄ 5% em massa. Formou-se uma pasta ácida (pH≈0). Lavou-se com água e depois se dissolveu com éter. A fase orgânica foi recolhida e seca com Na₂SO₄. A reação foi monitorada de hora em hora, por CCD em placa de sílica gel usando como eluente numa solução de cicloexano/éter etílico/ácido acético (90:10:1 em volume).

4.2.4 - Reação de Eterificação do Glicerol^{60,89,90}

As reações foram feitas nas temperaturas de 220°C, 240°C e 270°C sob atmosfera de argônio. Para isso pesou-se 300g (3,26 mol) de glicerol em um balão e misturou-se 6,0g de Na₂CO₃ (2% em relação à massa de total da mistura). Acoplou-se o sistema Dean-Stark para remoção de água da reação. A reação foi monitorada por CCD com placa de sílica gel eluída com ciclohexano/éter etílico (50:50 em volume) e índice de hidroxila (AOCS Tx 1a-66).

4.2.5 - Reação de Esterificação do Ácido Oleico com Glicerol

Realizaram-se reações para verificar o potencial das argilas naturais e comerciais, das zeolita NaY, e mordenita, do Nb₂O₅ atuarem como catalisadores heterogêneos comparando-se os resultados com a reação feita com H₂SO₄ concentrado (Tabela 5). Todas as reações foram monitoradas através de CCD com placas de sílica gel eluída com solução de cicloexano/éter etílico (70:30, vol/vol) e reveladas com iodo.

a) H₂SO₄ – Pesou-se na faixa de 1,20g a 0,3439g (4,2mmol a 1,2mmol) de ácido oleico adicionou-se de 2,94g a 2,6092g (32mmol a 28,4mmol) de glicerol, 0,1% em massa do catalisador ácido sulfúrico e por último 20mL de tolueno.

b) Zeolita mordenita - Pesou-se 1,00g (3,5mmol) de ácido oleico adicionou-se 3,27g (35,5mol) de glicerol, de 0,002g (0,05%) a 1,2g (3%) de mordenita e por último 14mL de tolueno.

c) Zeolita NaY - Pesou-se 1,00g (3,5mmol) de ácido oleico adicionou-se 3,27g (35,5mmol) de glicerol e 0,03g (0,7%) de zeolita.

d) Nb₂O₅ - Pesou-se 9g (32mmol) de ácido oleico adicionou-se 27g (293mmol) de glicerol e de 0,005g (0,5%) a 1,2g (3%) de Nb₂O₅ e por último 14mL de tolueno.

e) Argila natural - Pesou-se 1,13g (4,0mmol) de ácido oleico adicionou-se 2,95g (32mmol) de glicerol de 0,002g (0,04%) a 0,12g (3%) de argila natural e por último 10mL de tolueno.

f) Argila KSF - Pesou-se 9g (32mmol) de ácido oleico adicionou-se 27g (293mmol) de glicerol e 1,2g (3%) de argila KSF.

g) Argila K10 - Pesou-se 9g (32mmol) de ácido oleico adicionou-se 27g (293mmol) de glicerol e 1,2g (3%) de argila K10.

4.3 - Metodologia do Preparo das Poliuretanas

Os polióis sintetizados foram desgaseificados sob vácuo à 70°C por no mínimo 3h. Adicionou-se TDI ao poliol, a frio, sob agitação e as misturas foram vertidas nos moldes de aço inoxidável.

A razão [OH]/[NCO] utilizada foi de 0,9. A mistura foi mantida a 65°C em estufa a vácuo por 24h.

4.4 - Metodologia do Preparo dos Compósitos

Para a preparação dos compósitos foram utilizados os polióis com valor de OH de 168 a 190 mg de KOH/g de amostra. As cargas, cinza da casca de arroz (CCA), cinza da casca de coco (CCC) e xisto queimado (XQ), foram calcinadas por um período de 5h a 600°C e antes de sua utilização secas em estufa por 2h a 150°C. As argilas de Campo do Tenente (CT), Rio do Rastro (RR) e Pitanga (PIT) foram secas por 24h a 200°C e antes de serem utilizadas foram secas em estufa por 2h a 150°C. O xisto retortado (XR), negro de fumo (NF), sílica (si) foram secos por 2h a 150°C. Cada carga adicionada ao poliol em frações mássicas correspondentes a 1, 2,5, 5, 10, 15 e 20%, mediante agitação manual com bastão de vidro por 2 a 3min. Para isso pesou-se o poliol em um balão, adicionou-se a

carga e em seguida adicionou-se o TDI, mantendo-se constante a razão $[NCO]/[OH]$ de 0,9. As misturas foram curadas por 24h em estufa a vácuo à 65°C.

4.5 - Técnicas Utilizadas na Caracterização

4.5.1 - Análise Espectroscópica por Infravermelho

As análises por espectroscopia de infravermelho foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS, em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR, modelo 8300, com Transformada de Fourier, usando cristais de NaCl.

4.5.2 - Análise Espectroscópica por Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN 1H foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS em um equipamento Varian VXR-200 de 200MHz. As amostras foram preparadas em $CDCl_3$, utilizando-se como referência o tetrametilsilano.

4.5.3 - Ensaio de Flexão

Os ensaios de flexão foram feitos à temperatura ambiente, utilizando uma máquina de Ensaio EMIC CL no modo de flexão com apoio em três pontos, no Instituto de Química da UFRGS. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições: célula de carga Trd 21 (500N) velocidade de ensaio de 50mm/min, distância entre os apoios de 45mm. E célula Trd 24 (5000N) velocidade de 1mm/min, distância entre os apoios de 20mm. Para cada amostra curada no molde foram analisados de 3 a 5 corpos de prova, para fins de reprodutibilidade, com as seguintes dimensões 10mm x 2mm x 40mm.

Propriedades Mecânicas sob Flexão

Nos ensaios de flexão em três pontos, o corpo de prova, uma barra de seção cruzada retangular, é colocado em dois apoios fixados a um suporte (travessa fixa) e o carregamento é realizado por meio de um terceiro apoio (travessa móvel), posicionando a uma distância média entre os apoios inferiores. Os apoios devem possuir superfícies cilíndricas de modo a evitar endentações ou falhas devido à concentração de tensões em pontos dos corpos de provas em contato com estes apoios. Na Figura 17, é representado esquematicamente o dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.

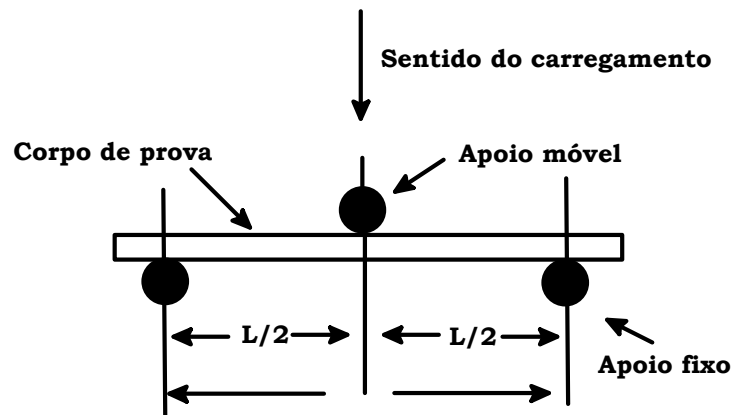


Figura 17: Representação esquemática do dispositivo de ensaio de flexão em três pontos.

A separação dos apoios fixos (L) deve ser ajustada de modo que a razão L/d onde d é a profundidade do corpo de prova seja igual a 16.

Estes ensaios são, geralmente, aplicados em materiais poliméricos rígidos e semi-rígidos. O corpo de prova é defletido até que sua ruptura ocorra na superfície oposta ao carregamento ou até que uma deformação máxima de 5,0% seja alcançada. Entretanto, a resistência à flexão não pode ser determinada para aqueles materiais que não rompem ou não falham na superfície oposta ao carregamento de 5,0% de deformação.

Para um ensaio de flexão em três pontos, a deflexão na qual a máxima deformação permitida (5,0%) irá ocorrer pode ser calculada através da equação 1, adotando-se r igual a 0,05mm/mm:

$$D = \frac{rL^2}{6d} \quad (1)$$

Onde: D é a deflexão no ponto médio entre os apoios, r é a deformação, L é a distância entre os apoios e d é a espessura do corpo de prova.

No procedimento utilizado é aplicado principalmente aos materiais que rompem em deflexões comparativamente pequenas. Deve ser utilizado para medidas de propriedades sob flexão, particularmente o módulo sob flexão.

Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova para os ensaios de resistência à flexão são preparados na forma de barras retangulares com seção transversal plana. Na Figura 18, é mostrada uma geometria típica de corpos de prova para ensaios de flexão. Suas dimensões mais importantes são destacadas.

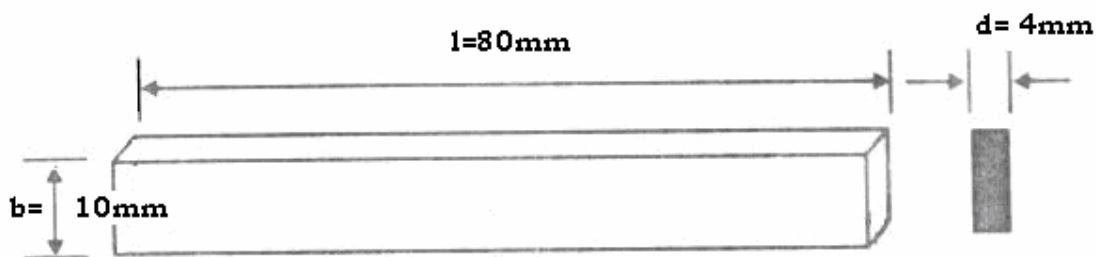


Figura 18: Geometria típica de corpos de prova para ensaios de flexão em polímeros

Na Figura 18, os parâmetros destacados são: l é o comprimento, b é a largura e d é a espessura do corpo de prova, respectivamente.

Segundo a norma ASTM D790, um corpo de prova padrão (moldado) para um ensaio de flexão deve possuir as seguintes medidas: $l= 127\text{mm}$, $b= 12,7 \pm 0,2$ e $d= 3,2 \pm 0,2\text{mm}$. Para testes a partir de corpos de prova retirados de chapas, a norma ASTM D790 sugere que este seja posicionado no suporte deitado ou em pé.

Velocidade do Ensaio

A velocidade do ensaio deve ser escolhida de acordo com o procedimento a ser utilizado. No procedimento A, deve-se utilizar uma taxa de deformação constante de $0,01\text{mm/mm/min}$ (por definição, a taxa de deformação é a taxa de mudança da deformação, ou seja, a quantidade de deformação colocada em um material por unidade de tempo), enquanto no procedimento B a taxa de deformação deve ser de $0,1\text{mm/mm/min}$.

A velocidade da travessa fixa é calculada a partir da taxa de deformação a ser utilizada, através da seguinte equação:

$$R = \frac{ZL^2}{6d} \quad (2)$$

Onde: R é a velocidade da travessa fixa, L é a distância entre os apoios, d é a profundidade do corpo de provas, e Z é a taxa de deformação na superfície oposta ao carregamento.

Definição dos Parâmetros

Os principais parâmetros mecânicos que são medidos ou calculados através dos ensaios de flexão são descritos a seguir, sendo alguns deles identificados nas curvas da Figura 19.

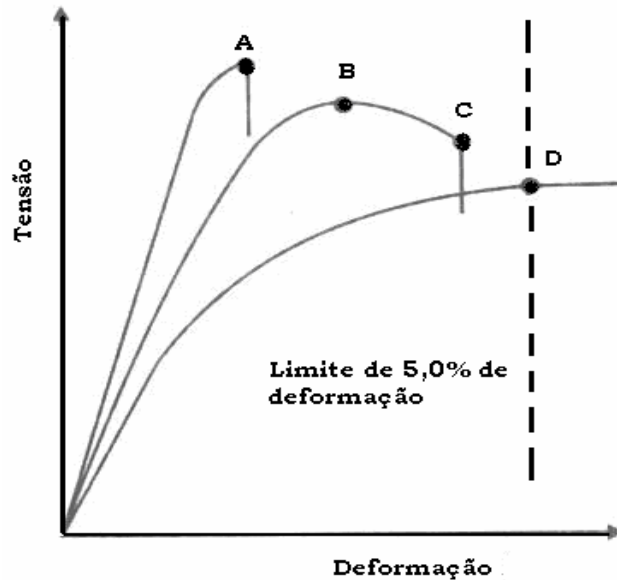


Figura 19: Curvas típicas Tensão de Flexão *versus* Deformação sob flexão e suas designações.

Tensão de flexão (σ_f): em ensaios de flexão em três pontos, a tensão máxima ocorrerá na superfície oposta ao carregamento, em um ponto médio entre os apoios. Este valor pode ser calculado de qualquer ponto da curva carga *versus* deflexão através da seguinte equação:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3)$$

Onde: σ_f é a tensão, em MPa, , P é a carga, em Newtons, em um dado ponto da curva carga *versus* deflexão, L é a distância entre os apoios, b é a largura em mm e d é a profundidade do corpo de provas. Esta equação é válida para materiais cuja tensão é proporcional à deformação até o ponto de ruptura, para deformações pequenas.

Resistência à flexão (σ_{fM}): é a máxima tensão sob flexão sustentada pelo corpo de prova durante o ensaio de flexão (pontos A, B, e D da Figura 19). Materiais não rompem a deformações de até 5,0% e podem apresentar uma curva com um ponto de escoamento (Figura 19). A resistência à flexão pode ser calculada

para estes materiais através da equação 3, adotando-se o valor de P como igual ao valor de tensão neste ponto da curva. É normalmente expressa em MPa.

Tensão de flexão na ruptura (σ_M): é a tensão no material no ponto de ruptura (pontos de A e C na Figura 19). É calculada de acordo com as equações 1 ou 2. Alguns materiais podem gerar uma curva carga *versus* deflexão que apresenta um ponto de ruptura, sem ponto de escoamento (Figura 19, pontos B e C, respectivamente). A tensão de flexão na ruptura, nestes casos, pode ser calculada através das equações 3 ou 4, adotando-se o valor de P como igual ao valor de tensão no ponto C da curva. É normalmente expressa em MPa.

Deformação sob flexão (ϵ_R): é a variação percentual no incremento do comprimento de um elemento da superfície aposto ao carregamento, onde a deformação máxima irá ocorrer. Pode ser calculada para qualquer deflexão, através da equação 4:

$$\epsilon_f = \frac{6Dd}{L^2} \quad (4)$$

Módulo de Elasticidade Tangente (E_f): também chamado módulo de elasticidade, é a razão dentro do limite de elasticidade entre a tensão de flexão e a deformação correspondente. É calculado traçando-se uma tangente na proporção linear inicial da curva carga *versus* deflexão, e aplicando-se a seguinte Equação 5:

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (5)$$

Onde: E_f é o módulo de elasticidade, em MPa, m é a inclinação da tangente da curva carga *versus* deflexão, em sua porção inicial.

4.5.4 - Análise Dinâmico-Mecânica

Foram estudadas as propriedades dinâmico-mecânicas das PU's e dos diversos compósitos de PU obtidos, visando determinar a temperatura de transição vítrea T_g , o módulo armazenamento (E') e de perda (E''). Os ensaios foram

realizados no modo de flexão, com frequência de 1Hz, a 2°C/min na faixa de temperatura de -60 a 100°C. O equipamento usado foi o *DMA Q800*, da TA Instruments, do Instituto de Química da UFRGS.

4.5.4.1 - Densimetria

As medidas de densidade foram feitas de acordo com o método D 792-91 usado para determinar a densidade dos compósitos à 18°C.

4.5.5 - Análise Termogravimétrica

As amostras foram submetidas a um programa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera inerte, na faixa de temperatura compreendida entre 20 a 800°C. O equipamento usado na análise termogravimétrica foi Shimadzu modelo TGA-50, do Instituto de Química da UFRGS.

4.5.6 - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura

Para a realização das análises por DSC, pesou-se cerca de 5 a 10 mg dos materiais em um porta-amostras de alumínio que foram submetidos à taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 30°C a 300°C. Em todas as análises fez-se uma segunda corrida a 40°C. min⁻¹ a fim de se detectar material não reagido. As análises foram realizadas no equipamento *Du Point Instruments* modelo *DSC 2910*, do Instituto de Química da UFRGS.

4.5.7 - Ensaio de Dureza

A dureza das amostras foi determinada conforme a norma ASTM D 2240-97, após serem condicionadas por 24h a 25°C, utilizando-se um durômetro digital Teclock modelo GS-709 tipo Shore D, do Instituto de Química da UFRGS.

4.5.8 - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

Os corpos de prova preparados para os ensaios de flexão foram inicialmente submetidos à fratura criogênica, fixação no porta espécime com auxílio de uma fita adesiva e metalização com ouro. A seguir foram analisados através Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 6060, do centro de microscopia eletrônica da UFRGS.

4.5.9 - Análise de Distribuição de Tamanho de Partículas por Difração de Laser

Utilizados um analisador marca CILAS, modelo CILAS 1180, fabricado na França, faixa de detecção: 0.04 – 2500 μm , comprimento de onda do Laser: 830 nm, rotação do agitador: em torno de 200 rpm. A quantidade de amostra variou entre 0,1 e 5g. O valor alvo de concentração usualmente em torno de 150mol/L, a capacidade de água ou fluido utilizado no circuito totaliza 0,4L, no laboratório LACER da UFRGS.

4.5.10 - Análise de Adsorção de N_2

A área superficial dos materiais foi determinada utilizando o método de BET (Braunauer, Emmett and Teller) e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida usando o método BJH (Barret, Juyner and Halenda). As amostras foram previamente degaseificadas sob vácuo, por 4h a 100°C. O aparelho utilizado foi ASAP 2010 modelo Micrometrics, do Instituto de Química da UFRGS.

4.5.11 - Análise de Viscosidade

Para determinar a viscosidade do óleo e do poliol foi utilizado o viscosímetro programável Brookfield DV-II, spindle S34 a 20 e 30°C.

4.5.12 - Análise de Cromatografia Líquida de Alta Performance

As análises cromatográficas foram realizadas no equipamento Shimadzu LC - Modelo 20A fabricado em Kyoto Japão, prominence líquido chromatograph equipado com um detector SPD-M20A e um sistema de de 4 solventes.

Os solventes foram filtrados através de um filtro milipore 0,45µm e degaseificados.

Foram utilizados em todos os experimentos o volume de injeção de 10 µl e a taxa de fluxos de 1ml/min.

Todas as amostras foram dissolvidas em 2-propanol-hexano (5:4, v/v).

Fou utilizada uma coluna Shimpack VP-ODS, com tamanho de partícula de 4,60µm, 250x4.6mm.

Método utilizado: Um reservatório A contendo água, um reservatório B contendo acetonitrila e um reservatório C contendo a mistura de 2-propanol-hexano (5:0, v/v). Um gradiente ternário de 50min com duas etapas de gradiente linear: 30% de A + 70% de B em 0 min, 100% de B em 15min, 50% de B + 50% de C em 30 min, seguido por eluição isocrática com 50% de B + 50% de C nos 20 min finais .

4.5.13 – Análises Titulométricas

- a) Índice de acidez conforme metodologia AOCS Te 3a-63;
- b) Índice de iodo conforme metodologia AOCS Cd 1-25;
- c) Índice de peróxido conforme metodologia AOCS Cd 8-53;
- d) Índice de hidroxilas conforme metodologia AOCS Tx 1a-66.

5 - Resultados e Discussão

5.1 - Caracterização do Óleo de Soja

O óleo de soja foi caracterizado através da técnica de espectroscopia no infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear de ¹H (RMN de ¹H) através da análise quantitativa dos sinais de hidrogênios presentes no espectro foi

determinada a massa molecular média, o número de ligações duplas e a conversão das reações. Além disso, realizou-se análise do índice de acidez (AOCS Te 3a-63), índice de iodo (AOCS Cd 1-25), índice de peróxido (AOCS Cd 8-53)¹³⁸ e viscosimetria.

Analisando o espectro do infravermelho é possível observar as bandas características do óleo de soja refinado em: 3010cm⁻¹ (deformação, CH), 2926 e 2855cm⁻¹ (deformação axial, CH₂), 1747cm⁻¹ (deformação axial, C=O), 1660cm⁻¹ (deformação axial, C=C), 1465 cm⁻¹ (deformação angular, CH₂) e 1378cm⁻¹ (deformação angular, CH₃), 720 cm⁻¹ (deformação angular, CH₂) conforme mostrado na Figura 20.

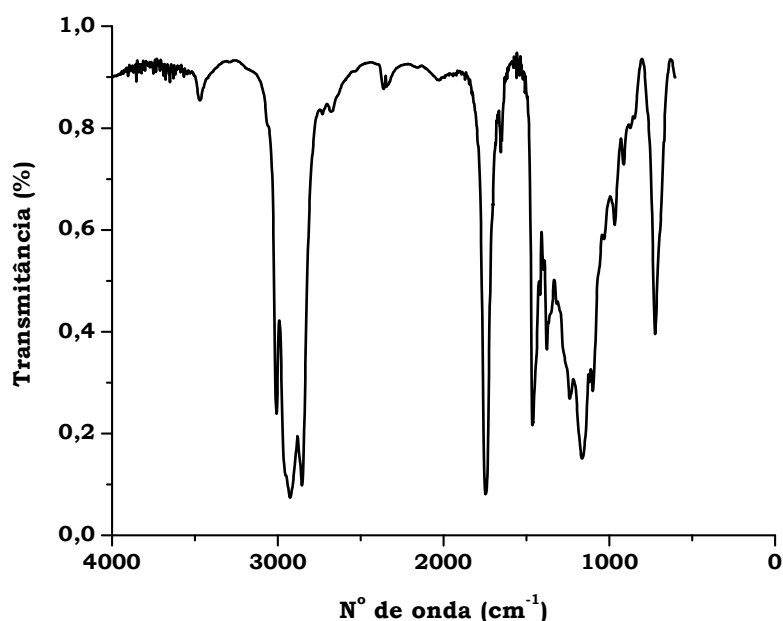


Figura 20: Espectro de infravermelho do óleo de soja de soja de partida (filme, NaCl).

A partir do espectro de RMN de ¹H do óleo de soja refinado (Figura 21), podem-se determinar as seguintes características do óleo:

1) Cálculo da massa molar média do óleo de soja (MM)¹²⁻¹³⁹.

$$MM = 15,03x \frac{H}{9xFN} + 14,03x \frac{C + D + E + F + G}{2xFN} + 26,02x \frac{A - FN}{2xFN} + 173,1 \quad (6)$$

onde:

- H é a área do sinal dos hidrogênios dos grupos metilas (de massa molar igual a 15,03g) do triacilglicerol; C, D, E, F e H são as áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupos metilenos (de massa igual a 14,03g) do triacilglicerol;
- A é a área dos hidrogênios olefinicos (5ppm), sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol (H^A da Figura 21), que aparece na mesma região. Este fragmento possui massa de 26,02g;
- 173,1 é o valor da massa molar, em g.
- FN é o fator de normalização, calculado a partir da área dos quatros hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (H^B da Figura 21).

2) Cálculo do número de ligações duplas presentes no óleo de soja^{12,140,141}.

$$ND = \frac{(A - FN)/2}{FN} \quad (7)$$

3) Cálculo da percentagem de conversão da reação (%)

$$Convers\tilde{a}o(\%) = \frac{ND_i - ND_f}{ND_i} \times 100 \quad (8)$$

onde:

ND_i igual ao número de ligações duplas iniciais no óleo de soja;

ND_f igual ao número de ligações duplas finais no óleo de soja;

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos das análises realizadas para o óleo de soja refinado. Apesar dos valores poderem variarem conforme a espécie, o tipo de solo e as condições climáticas e observou-se que os dados determinados experimentalmente estão em conformidade com os dados descritos na literatura^{12,142,143}.

Tabela 3: Resultados das análises do óleo de soja refinado.

Análise	Resultados
Índice de Acidez	1,1mg de KOH/g de óleo
Índice de Iodo	132g de I ₂ /g de óleo;
Índice de Peróxido	0,5meq de peróxido/Kg de óleo
Viscosidade à 20°C	58,7mPa.s
Número de duplas (RMN)	4,8mol de dupla/mol de óleo
Massa molecular média (RMN)	853g/mol

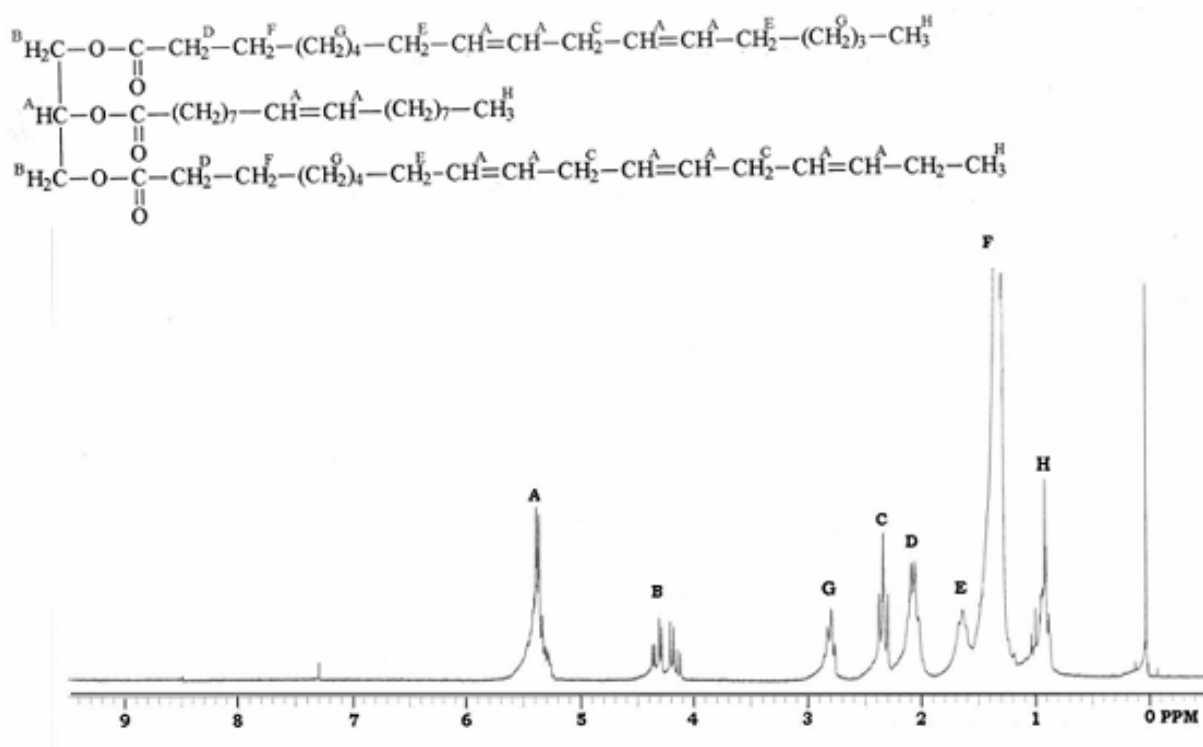


Figura 21: Espetro de RMN de ¹H em CDCl₃ do óleo de soja de partida.

5.2 - Síntese dos Polióis

O objetivo desta seção foi desenvolver uma metodologia para sintetizar polióis através das reações de transesterificação, esterificação, eterificação e hidroxilação, a fim de serem utilizados como matérias-primas na síntese de poliuretanas e de seus compósitos. As condições reacionais utilizadas foram baseadas nos dados de literatura^{144,145} e foram descritas na seção 4.2.1.

5.2.1 - Reação de Transesterificação

As diferentes condições de transesterificação utilizando catálise são apresentadas na Tabela 4.

A transesterificação do óleo de soja com glicerol foi realizada inicialmente na presença de CaCO_3 na temperatura de 240°C (reação 1), foi acompanhada através de cromatografia de camada delgada (CCD) sendo que, não foi observado o consumo dos reagentes. Este fato não era esperado, pois esta reação foi realizada conforme as condições experimentais descritas por Suppes et al¹³⁵ em 2,5h de reação alcançou conversão maior que 95%.

Na reação 2 empregando o PbO como catalisador³¹, também foi observada a formação de produtos.

Devido a estes resultados negativos, nas reações 3 e 4 foi usado NaOH como catalisador em diferentes proporções na temperatura de 240°C .

Na reação 3 foi empregado 0,04% de NaOH e agitação magnética por um período de 4,5h. A partir da análise de RMN ^1H não foi possível observar a formação de produtos, entretanto ao aumentarmos a quantidade de catalisador para 0,5% (reação 4) constatou-se a formação de produtos após 2h de reação. A cada hora foi retirada uma alíquota da reação, diluída em éter etílico e comparada com o óleo de soja de partida através de CCD (Figura 22), onde é observada a formação de produtos que poderiam ser mono, di e triacilgliceróis. Após 4,5h de reação ainda observa-se o sinal relativo ao triacilglicerol indicando que não houve conversão total.

Devido à dificuldade de separação entre as fases e também pelo fato que durante o tratamento ocorriam muitas perdas, resolveu-se repetir a

transesterificação empregando ao invés de óleo de soja um composto modelo, o oleato de metila (reações 5 e 6, Tabela 4). Em ambas as reações foi observada a conversão total do oleato de metila, mas a separação das fases e identificação dos produtos não foi possível pela pequena quantidade utilizada.

Tabela 4: Condições reacionais para as reações de transesterificação.

RT	Sistema	Proporção Molar ^{a)}	Catalisador (%) ^{b)}	T (°C)	t (h)	Agitação (rpm)	Atm.	Prod ^{c)} .
1	OS/Gli/CaCO ₃	[1:10]	3	240	4,5	462	ar	-
2	OS/Gli/PbO	[1:2]	0,04	240	1,5	534	N ₂	-
3	OS/Gli/NaOH	[1:10]	0,04	240	4,5	magn.	Ar	-
4	OS/Gli/NaOH	[1:10]	0,5	240	4,5	350	Ar	+
5	OM/Gli/NaOH	[1:5]	0,1	240	2,5	magn.	Ar	+
6	OM/Gli/NaOH	[1:5]	0,04	240	4,0	618	N ₂	+

RT é o número da reação de transesterificação, OS (óleo de soja), Gli (glicerol), OM (oleato de metila), magn.(magnética), a) proporção molar entre OS:Gli e OM:Gli, b) (%) em massa de catalisador adicionado em relação a massa total da mistura reacional, c) aparecimento de produtos monitorados por CCD.

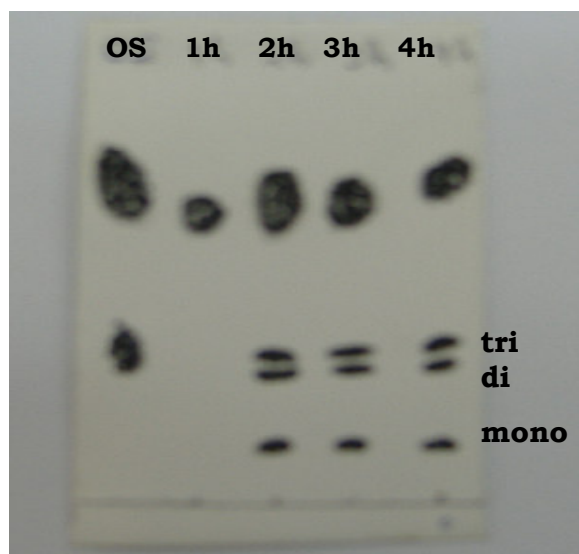


Figura 22: Acompanhamento da reação de transesterificação do OS/Gli/NaOH (reação 4, tabela 4) no tempo de 1h, 2h, 3h e 4h.

5.2.2 - Reação de Esterificação

A Tabela 5 mostra as diferentes condições reacionais empregadas na reação de esterificação.

Tabela 5: Condições reacionais para a reação de esterificação.

RE	Sistema	Proporção molar ^{a)}	Catal (%) ^{b)}	T (°C)	t (h)	Agitação (rpm)	Atm.	Prod. ^{c)}
1	AO/Gli	[1:10]	■	80	7,0	350	Ar	-
2	AO/Gli	[1:10]	■	100	7,0	350	Ar	-
3	AO/Gli	[1:10]	■	120	7,0	350	Ar	+
4	AO/Gli	[1:10]	■	150	7,0	1300	Ar	+
5	AO/Gli	[1:10]	■	170	7,0	1300	Ar	+
6	AO/Gli/H ₂ SO ₄ ^d	[1:10]	0,01	80	23	magn.	ar	-
7	AO/Gli/H ₂ SO ₄ ^d	[0,4:10]	0,01	80	4,0	magn.	ar	-
8	AO/Gli/Mord ^d	[1:10]	0,05	80	4,0	magn.	Ar	-
9	AO/Gli/Mord ^d	[1:10]	3,0	100	7,0	350	Ar	-
10	AO/Gli/NaY	[1:10]	0,7	170	2,5	magn.	vácuo	+
11	AO/Gli/NaY	[1:10]	0,7	180	5,0	magn.	vácuo	+
12	AO/Gli/NaY	[1:10]	0,7	100	7,0	350	Ar	-
13	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^{d,e}	[1:8]	0,5	80	4,0	magn.	ar	-
14	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^{d,e}	[1:50]	0,02	80	4,0	760	ar	-
15 ^a	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^{d,e}	[1:10]	3,0	80	7,0	760	ar	-
16	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^{d,e}	[1:10]	2,0	100	7,0	1000	ar	-
17	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^{d,e}	[1:20]	2,0	100	7,0	1000	ar	-
18	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^f	[1:10]	3,0	100	7,0	350	ar	-
19	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^f	[1:10]	3,0	100	7,0	760	Ar	-
20	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^g	[1:10]	2,5	150	7,0	1300	ar	+
21	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^g	[1:10]	0,7	175	3,0	760	ar	+
22	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^h	[1:10]	1,0	175	6,0	760	ar	+
23	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^h	[1:10]	3,0	175	6,0	760	ar	+
24	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^h	[1:10]	4,0	175	7,0	1300	ar	+
25	AO/Gli/Nb ₂ O ₅ ^h	[1:10]	4,0	175	7,0	1300	ar	+

RE é o número da reação de esterificação, Gli (glicerol), AO (ácido oleico), magn (magnética), Atm (atmosfera da reação), Mord (mordenita), a) proporção molar entre AO:Gli, b) (%) em massa de catalisador adicionado em relação a massa total da mistura reacional, c) prod. aparecimento de produtos monitorados por CCD, d)reações com solvente, e) Nb₂O₅- 2h a 500°C// 2h a 250°C sob O₂, f) Nb₂O₅- 4,5h a 100°C, g) Nb₂O₅- 40h a 100°C// 3h a 120°C sob N₂; h) Nb₂O₅- 2h a 250°C sob O₂.

Inicialmente realizou-se a reação de esterificação do ácido oleico com glicerol, sem catalisador (reações 1 a 5), com o objetivo de se verificar a influência da temperatura sobre a reação. A formação de produtos (oleato de glicerol) foi acompanhada através de CCD e por espectroscopia no IV, pelo aparecimento das

bandas de absorção do éster. Em todas as reações utilizou-se excesso de glicerol em relação ao ácido oleico, isto é, uma proporção de 10:1.

Nas temperaturas de 80°C e 100°C não foi observada a formação do éster. Entretanto a 120°C, após 2h de reação, ocorreu a formação do éster, que não se completou após 7h. À medida em que, aumentava-se a temperatura (150-170°C), a reação iniciava em tempos menores (1h e 30min, respectivamente). Para estas temperaturas observou-se o escurecimento do meio reacional indicando provável degradação do produto. Com base nestes resultados iniciou-se o estudo da esterificação com emprego de catalisadores a temperaturas inferiores a 120°C ou conversão total a tempos inferiores a 7h.

A seguir testou-se o sistema tradicional de esterificação em catálise ácida homogênea à temperatura de 80°C (reações 6 e 7).

Foi utilizado como catalisador o ácido sulfúrico, um catalisador de baixo custo, muito ativo^{30,146} para a esterificação do glicerol com ácido oleico. Variou-se o tempo e a proporção molar dos reagentes. A reação com glicerol não ocorreu em meio ácido. As condições reacionais utilizadas foram baseadas na literatura¹⁴⁶, onde Türkay, S. et al estudaram a esterificação do óleo de arroz com metanol usando ácido sulfúrico como catalisador na temperatura de 65°C, sendo obtidos rendimentos de 67%.

A catálise heterogênea ácida tem sido muito utilizada em reações de esterificação e transesterificação^{688, 809}, pois apresenta vantagens tais como: redução do número de etapas de purificação dos produtos, além da possibilidade de reutilização do catalisador, apesar do rendimento ser inferior à catálise homogênea.

Por estes motivos resolveu-se testar as zeolitas mordenita e a NaY nas condições experimentais apresentadas nas reações 8 a 12 Tabela 5. Com a mordenita foram utilizadas duas proporções de catalisador 0,05 e 3% em relação à massa total da mistura reacional, a 80 e 100°C, respectivamente. Em ambas as condições (reação 8 e 9) não houve formação de produtos. Acredita-se que sua estrutura porosa unidimensional, com tamanhos de poros de 3,7nm e área específica BET de 414m²/g (Tabela 7), não favoreça a difusão das moléculas dos reagentes no catalisador. Um comportamento semelhante foi observado por Diaz et al^{72,76} ao utilizar na esterificação do ácido oleico e do ácido láurico com glicerol

uma MCM funcionalizada com grupos alquila e sulfônicos, com área específica entre 677m²/g a 1221m²/g, volume do poro entre 0,41cm³/g a 0,78cm³/g e tamanho do poro entre 1,5nm a 2,1nm. A reação foi realizada na razão molar de 1:1, temperaturas de 100°C e 120°C e 1 a 5% em massa de catalisador, observando-se que provavelmente devido à dificuldade difusional das moléculas do ácido oleico no catalisador tenha sido alcançado um rendimento de 45%, inferior ao rendimento com ácido láurico que foi de 60%.

Para a zeolita NaY observou-se através de CCD a formação de produtos (Figura 23, letras b e c). Entretanto, como a temperatura utilizada foi superior a 150°C, acredita-se que os produtos tenham sido obtidos devido ao efeito de auto-catalise do ácido oleico e não catalítico. Porém quando a reação foi realizada a 100°C (reação 12) não foi observada a formação de produtos confirmando que o efeito é principalmente devido a temperatura.

A literatura cita vários exemplos de reações catalíticas utilizando o ácido nióbio como um eficiente catalisador⁶² dentre elas está a reação de esterificação⁸¹. Vèdrine et al⁸⁰ estudaram a influência da temperatura de calcinação sobre a área específica, observando que ao variar a temperatura entre 109 a 500°C ocorria a diminuição da área específica de 140 para 35m²/g, concluindo que esta, era fortemente influenciada pela temperatura de calcinação. Por este motivo, foi empregado diferentes formas de tratamento térmico para o ácido nióbio, conforme descrito as seção 4.1 e na Tabela 5.

Chen et al⁶⁸ ao estudar a reação de esterificação do ácido acético com etanol observou que, quando o ácido nióbio era calcinado entre 120 a 300°C, apresentava conversão entre 57 a 86%, atingindo 100% de seletividade, em 1h, nas temperaturas entre 120 a 160°C. A partir das condições reacionais descritas por Chen et al⁶⁸ empregou-se o ácido nióbio como catalisador para as reações 13 a 25. No entanto, independentemente do tratamento térmico e da proporção empregada de catalisador, a reação somente ocorreu a temperaturas acima de 120°C.

A fim de verificar a eficiência do catalisador, foram feitas análises de HPLC de duas reações, realizadas nas mesmas condições, razão molar [1:10] e 150°C. A reação 4 foi feita, sem catalisador e a reação 20, com 2,5% de Nb₂O₅. Observou-se para a reação, sem catalisador 10% de rendimento em

monoglicerídeos enquanto que a reação com catalisador teve 17% de monoglicerídeos após 7h de reação (Figura 24). O pequeno aumento no rendimento da reação mostra que o nióbio, mesmo ativado, apresenta pouca atividade catalítica nas condições experimentais empregadas.

Apesar de não ter sido encontrado na literatura nenhum relato sobre a utilização de argilas naturais como catalisadores para as reações de esterificação do ácido oleico com glicerol, testou-se várias argilas que por apresentar características ácidas poderiam ser potenciais catalisadores.

A Tabela 6 apresenta as condições reacionais para a reação de esterificação utilizando argilas como catalisadores.

Tabela 6: Condições reacionais para a reação de esterificação utilizando argilas como catalisadores.

RE	Sistema	Proporção molar ^{a)}	Catal (%) ^{b)}	T (°C)	t (h)	Agitação (rpm)	Atm.	Prod. ^{c)}
1	AO/Gli/Arg Nat. ^d	[1:10]	0,04	80	8,0	magn.	ar	-
2	AO/Gli/ Arg Nat. ^d	[1:10]	0,3	80	4,0	magn.	ar	-
3	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	1,0	150	2,0	350	Ar	-
4	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	3,0	80	7,0	350	Ar	-
5	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	3,0	100	7,0	350	Ar	-
6	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	3,0	100	23	350	Ar	-
7	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	3,0	100	3,0	500	Ar	-
8	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	3,0	100	5,0	magn.	vácuo	-
9	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	3,0	100	5,0	1300	ar	-
10	AO/Gli/ Arg Nat.	[1:10]	3,0	80	10	1300	ar	-
11	AO/Gli/KSF	[1:10]	3,0	100	3,0	1300	ar	-
12	AO/Gli/KSF	[1:10]	3,0	100	4,0	1300	ar	-
13	AO/Gli/K10	[1:10]	1,0	80	2,0	1000	ar	-
14	AO/Gli/K10	[1:10]	3,0	100	5,0	1300	ar	-
15 ^a	AO/Gli/K10	[1:10]	3,0	100	25	1300	Ar	-

RE é o número da reação de esterificação, Gli (glicerol), AO (ácido oleico), magn (magnética), Atm (atmosfera da reação), KSF (argila comercial), K10 (argila comercial), Arg. Nat. (argila natural), a) proporção molar entre AO:Gli, b) (%) em massa de catalisador adicionado em relação a massa total da mistura reacional, c) prod. aparecimento de produtos monitorados por CCD, d)reações com solvente,

A argila natural foi utilizada como catalisador heterogêneo nas reações 1 a 10. Variou-se a quantidade de catalisador, a temperatura, o tempo, para a obtenção de monoglicilgliceróis. No entanto não foi observada a formação de produtos em nenhuma das condições empregadas. Feita a sua caracterização quanto a área específica através do método BET, determinou-se o valor da área específica superficial era de 21m²/g e volume de poro de 0,046cm³/g. Acredita-se

que apesar desta argila apresentar características ácidas, não esteja ocorrendo uma efetiva interação entre os sítios ativos e as moléculas dos reagentes. Provavelmente devido ao pequeno espaço interlamelar e também aos baixos valores apresentados para a área específica e dimensões dos poros, em relação ao tamanho das moléculas dos reagentes.

As argilas comerciais pilarizadas KSF e K10 (reações 11 a 15) foram testadas como possíveis catalisadores para as reações de esterificação. No entanto, não foram obtidos produtos. Acredita-se que, apesar da pilarização ter proporcionado o aumento da área superficial específica (dados fornecidos pelo fornecedor) de $12\text{m}^2/\text{g}$ para $113\text{m}^2/\text{g}$, este aumento não foi suficiente para que a reação ocorresse. Deste modo pode-se concluir que estas argilas não são indicadas para serem utilizadas como catalisadores na reação de esterificação.

As reações 6-9, 13-17 (Tabela 5), reações 1 e 2 (Tabela 6) foram feitas usando tolueno como solvente, com a utilização de solvente a viscosidade do sistema é diminuída e as reações podem ser realizadas em temperaturas mais baixas. Entretanto, este procedimento gera o inconveniente do manuseio com reagentes tóxicos, voláteis nocivos à saúde e, ainda a necessidade de serem removidos completamente após o término da reação, tornando a reação mais dispendiosa.

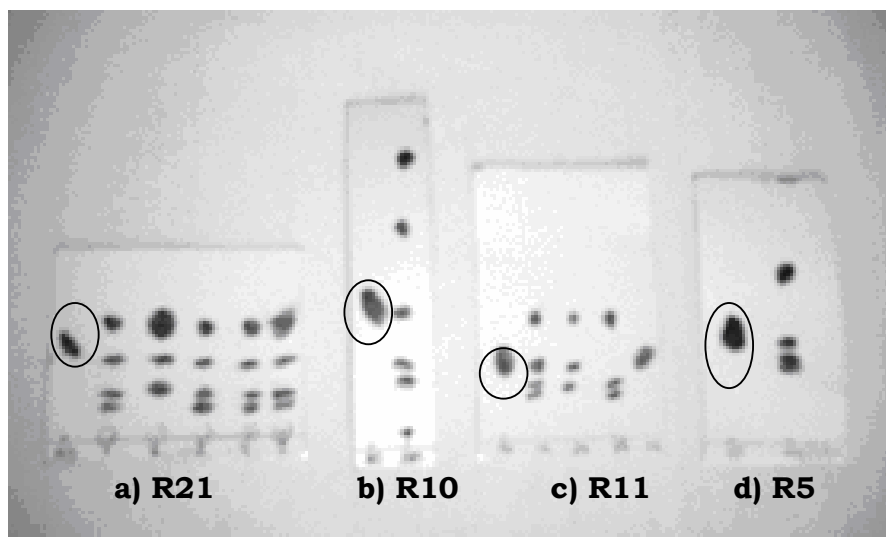


Figura 23: Acompanhamento das reações de esterificação 21, 10, 11 e 5 por CCD.

A elipse refere-se ao ácido oleico de partida

Tabela 7: Caracterização dos catalisadores heterogêneos testados.

Amostra	Área BET (m ² /g)	Volume do Poro (cm ³ /g)	Tamanho do Poro (nm)
Nb ₂ O ₅	129	0,153	4,59
NaY (Ca)	596	0,046	3,86
Mordenita (CBV 10A)	414	0,010	3,70
Argila Natural	21	0,046	8,44
KSF ^{a)}	113	0,101	nd
K10 ^{a)}	112	0,105	nd

a) Dados fornecidos, nd não determinado

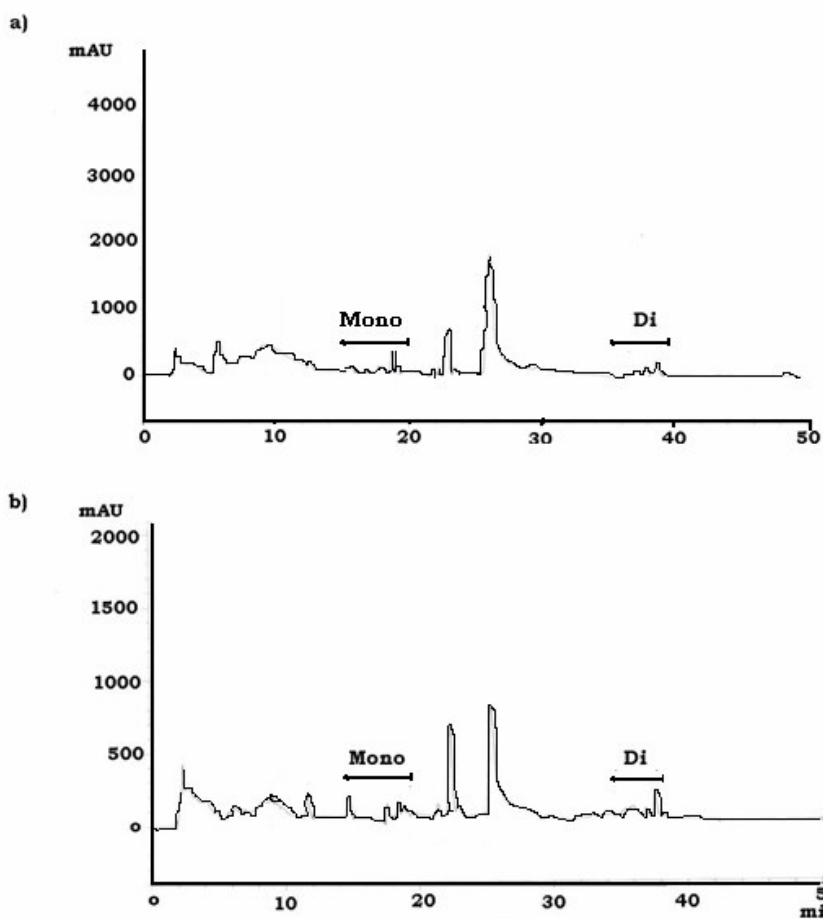


Figura 24: Cromatograma de HPLC em (a) da reação 4 AO/Gli (sem catalisador) e em (b) da reação 20 AO/Gli/ 2,5% de Nb₂O₅.

5.2.3 - Reação de Eterificação

A Tabela 8 apresenta as condições reacionais utilizadas nas reações de eterificação empregando 2% em peso de Na_2CO_3 . As reações foram feitas em atmosfera inerte para evitar a degradação dos produtos.

A reação 1 foi realizada na temperatura de 270°C com agitação magnética durante 8h sob atmosfera de argônio e não se observou a formação de água que seria um indicativo de formação de produtos, de acordo com o esquema proposto para a reação (Figura 11). A reação 2 foi feita a temperatura de 220°C e com agitação mecânica de 444rpm por 6h. Esta reação foi acompanhada por CCD onde não foi observada a formação de produtos. Através da determinação do índice de OH obteve-se o valor titulado de 282mg de KOH/g valor igual ao do glicerol puro (283mg de KOH/g).

Considerando-se que a temperatura não era suficiente para iniciar a reação. Realizou-se a reação 3 à temperatura de 250°C com agitação de 550rpm. Neste caso foi coletada cerca de 120g (6,6mol) de água no sistema Dean-Stark, o que corresponderia de acordo com o mecanismo de reação de eterificação (Figura 12), ao consumo de 8mol de glicerol alcançando conversão de 100%. O valor de OH determinado para o poliéter foi de 294mg de KOH/g, superior ao valor de OH obtido para o glicerol puro.

A literatura cita o estudo da reação de eterificação do glicerol por Barrault et al^{89,90} mostrando que o Na_2CO_3 foi mais ativo na conversão do glicerol alcançando 94% de conversão a temperatura de 260°C após 8h. A Figura 25 mostra o espectro de RMN ^1H da reação 3.

Tabela 8: Condições reacionais da reação de eterificação do glicerol.

REt	Sistema	Catalisador (%) ^{a)}	T (°C)	t (h)	Agitação (rpm)	Prod. ^{b)}
1	Gli/ Na_2CO_3	2	270	8,0	magn.	-
2	Gli/ Na_2CO_3	2	220	6,0	444	-
3	Gli/ Na_2CO_3	2	250	2,5	550	+

RE é o número da reação de eterificação, Gli (glicerol), a) (%) em massa de catalisador em relação a massa de glicerol, b) prod. aparecimento de produtos monitorados por CCD.

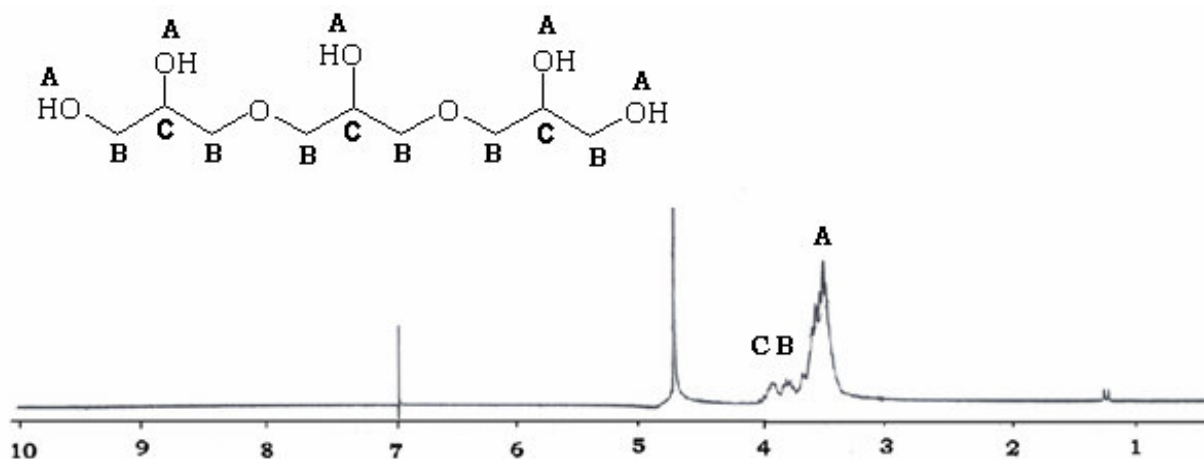


Figura 25: Espectro de RMN de ^1H em D_2O para a reação 3 de eterificação.

5.2.4 - Reação de Hidroxilação

Os métodos mais usuais de obtenção de polióis envolvem, numa primeira etapa a formação de epóxidos e numa etapa subsequente, a abertura do anel epóxido com ácidos álcoois, água, etc¹³⁻¹⁷.

Devido ao fato que os sistemas testados não apresentaram resultados satisfatórios para a obtenção de polióis a partir da glicerina, realizou-se um estudo sobre a reação de hidroxilação do óleo de soja utilizando o método do ácido perfórmico “in situ”²³.

Neste trabalho desenvolveu-se um método de hidroxilação do óleo de soja realizado numa etapa que será descrita a seguir.

Primeiramente foram investigadas as proporções molares entre as ligações duplas no óleo de soja, no ácido carboxílico e a água oxigenada a fim de estabelecer a melhor condição reacional. Na proporção molar de 1: 1,5: 1,5 não houve conversão total das duplas ligações, por este motivo aumentou-se para 1: 3,0: 1,5 sendo então observada a total conversão das ligações duplas para todos os sistemas estudados.

Com objetivo de obter polióis em uma única etapa foi feito um estudo preliminar sobre a abertura do anel epóxido em função do tempo de reação. Para isso foi realizada uma reação, na temperatura de 65°C e com uma proporção molar dos reagentes mantida constante em 1: 1,5: 3,0, sendo retirada alíquota em

tempos determinados para posterior determinação do índice de OH. Na Figura 26 é apresentado o gráfico da média da variação do índice de OH em função do tempo de reação. Pode-se observar que a reação de hidroxilação é completa em 160min e o índice máximo de OH é em torno de 150-165mg KOH/g. Um tempo maior leva a reações secundárias de eterificação, fato observado através do aumento da viscosidade das reações. Com este resultado é possível obter polióis a partir de óleo de soja com diferentes teores de OH, bastando controlar o tempo da reação.

Na última etapa foi feito um estudo sobre a reprodutibilidade das reações a 65°C conforme apresentado na Tabela 9. Para cada tempo de reação foi realizada uma série de três experimentos e o poliol obtido foi caracterizado através de determinação do valor de OH, índice de acidez, viscosidade a 30°C, n°. de ligações duplas, % de oxigênio oxirânico e conversão. Foram obtidos polióis com índices de OH diferentes variando as condições reacionais e estes não apresentaram ligações duplas residuais. A viscosidade e o valor de OH aumentaram com o tempo de reação.

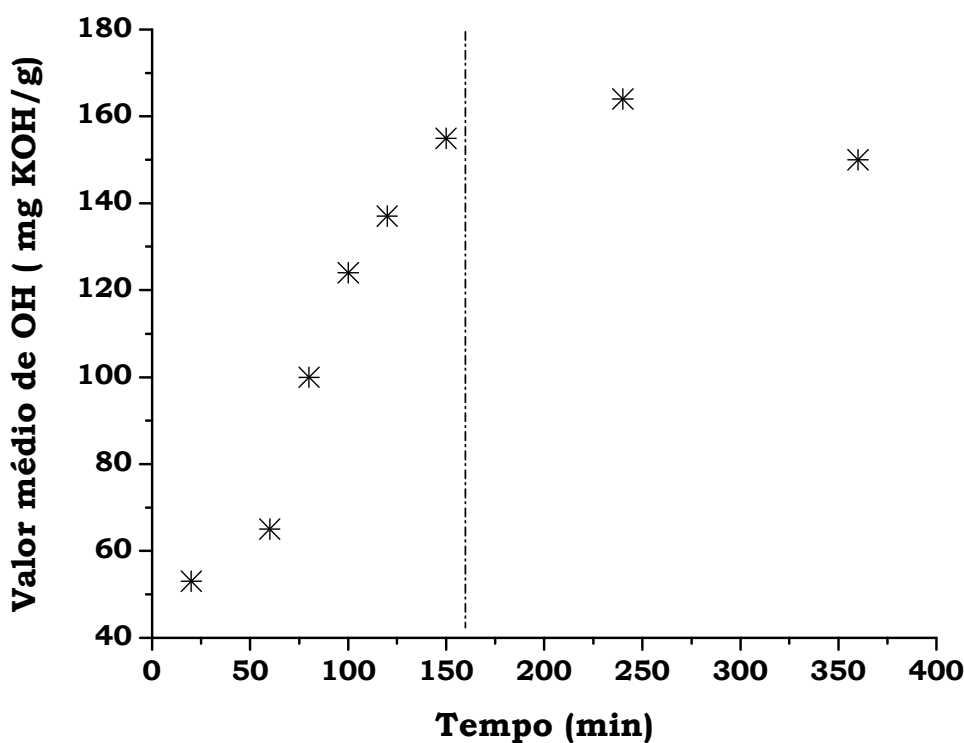


Figura 26: Gráfico do valor médio de OH em função do tempo de reação.

Tabela 9: Caracterização dos óleos hidroxilados a partir do sistema ácido carboxílico:água oxigenada (1mol de ligações duplas:1,5 mol de H₂O₂:3,0mol de ácido carboxílico).

ROH	t (min)	ÍA (mg KOH/g)	VOH (mg KOH/g)	Viscosidade (cP à 30°C)	Nº de ligações duplas ^{a)}	Conversão (%) ^{b)}	(%) de oxigênio oxirânico ^{c)}
1	20	1,8	52	196	0	100	-
2	20	1,6	53	263	0	100	-
3	20	1,6	34	-	0	100	-
4	60	2,0	60	-	-	-	-
5	60	1,9	67	745	0	87	59
6	60	1,9	67	497	0	97	58
7	60	1,9	67	-	-	87	60
8	80	1,8	97	1038	0,2	94	53
9	80	1,8	104	1758	0,4	89	12
10	100	2,5	120	1752	-	-	-
11	100	2,0	127	5483	0,2	95	26
12 ^{d)}	120	1,8	138	4595	0	100	27
13	120	1,8	134	-	0	100	26
14	120	1,8	138	1272	0	100	48
15	150	2,0	157	4370	0,1	99	24
16	150	2,0	162	7066	0,1	95	17
17	240	1,2	166	10834	0	98	34
18	240	1,2	161	8854	0	95	40
19	360	2,3	150	-	-	-	-

ROH reação de hidroxilação, IA (índice de acidez, VOH (valor de OH), Proporção molar 1:1,5:3,0, a)t é o tempo de reação em minutos, a) Nº de ligações duplas determinadas por RMN ¹H, b) conversão determinada por RMN ¹H, c) % de oxigênio oxirânico determinado por RMN ¹H.

A partir dos dados obtidos conclui-se que este método se apresentou como uma alternativa excelente para obtenção de polióis-formiato, onde foi possível controlar a reação de hidroxilação e com isto obter óleo hidroxilado com diferentes funcionalidades, conforme o tempo e a temperatura empregados na reação.

O estudo de obtenção de polióis-formiato em uma única etapa foi aplicado por Monteavaro et al ^{23,102} na preparação de poliuretanas. Polióis-formiato com diferentes funcionalidades (1,9-2,9) foram reagidos com diferentes isocianatos (TDI, MDI e HDI) em diferentes tempos (15-48h) e temperaturas (60-100°C) na razão molar [OH]/[NCO] igual a 1,2, obtendo-se PU's com características elastoméricas. Baseados nos estudos de Monteavaro^{23,102}, procurou-se sintetizar

polióis-formiato com maiores valores de funcionalidades e razões molares $[OH]/[NCO] < 1,2$, visando a obtenção de PU's rígidas.

5.2.4.1 - Caracterização dos Polióis Utilizados na Preparação das PU's

Foram sintetizadas polióis nas mesmas condições experimentais descritas na Tabela 8. Estes foram caracterizados por espectroscopia do infravermelho, análises termogravimétricas e foi ainda determinada sua funcionalidade.

Utilizando os valores de OH e a extensão da reação (ρ) determinada a partir do espectro de RMN 1H , calculou-se a funcionalidade f^{23} dos polióis, segundo a Equação 9¹⁴⁸:

$$f = \frac{\text{Valor de OH}}{56,1 \times 100 \times MM(\text{óleos de soja}) + 4,4(45 + 17)\rho + 4,4 \times 16 \times (1 - \rho)} \quad (9)$$

onde:

- Valor de OH é dado em mg KOH/g;
- 56,1 é a massa molar do KOH;
- MM é a massa molar média do óleo de soja (853g/mol determinado por RMN 1H);
- 4,8 é o número de ligações duplas do óleo de soja; ρ é a conversão da reação de abertura do anel epóxido (determinado a partir do espectro de RMN 1H);
- 45 e 17 são as massas molares do grupo formiato e da hidroxila, respectivamente.

Na Tabela 10 são apresentados o índice de OH em mg de KOH/g e a funcionalidade (f) dos polióis sintetizados para a preparação de poliuretanas.

Os diferentes valores de OH obtidos devem-se essencialmente à heterogeneidade do óleo de soja, uma vez que este é uma mistura de ésteres de glicerol com diferentes ácidos graxos. Observou-se através de RMN 1H que a conversão das ligações duplas e a abertura do anel epóxi foram totais. Entretanto, os valores para as funcionalidades são inferiores ao número de duplas iniciais,

devido à existência de reações secundárias de esterificação e eterificação¹³⁴. Apesar disto, os valores de funcionalidade estão na mesma ordem de grandeza para polióis obtidos a partir de óleo de soja descrito na literatura, cujos valores estão na faixa de 2,5 a 4^{16·19·149}.

Tabela 10: Índice de hidroxila e funcionalidade dos polióis.

Poliol	Valor de OH (mg de KOH/g)	f
Poliol 1	168	3,4
Poliol 2	182	3,7
Poliol 3	190	3,9

A formação de grupos hidróxidos foi comprovada por espectroscopia do infravermelho para os polióis sintetizados, conforme mostrado na Figura 27. Observou-se uma banda larga e intensa em 3430cm^{-1} característica da vibração e estiramentos dos grupos OH. Não foi observada a presença de bandas características da vibração do anel epóxido em 824 e 843cm^{-1} indicando que ocorreu abertura total destes grupos.

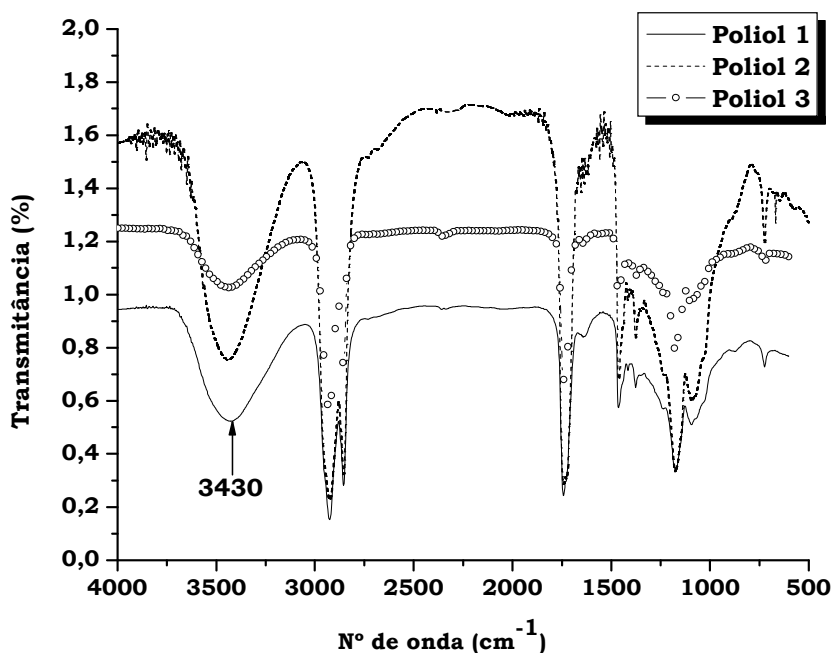


Figura 27: Espectro de infravermelho dos Polióis (filme, NaCl).

A estabilidade térmica dos polióis sintetizados a partir do óleo de soja foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA). O perfil do termograma mostra que a degradação ocorre em duas etapas (Figura 29). As perdas de massa na faixa de temperatura entre 210-300°C são atribuídas à presença de grupos formiato/hidroxilas e epóxidos. O segundo processo é associado a degradação do óleo que ocorre na temperatura de 260°C até 400°C. Pode-se observar na Figura 28, que a estabilidade térmica dos polióis diminuiu com o aumento da funcionalidade. O polioli 3 cujo valor de OH é 190mg de KOH/g, apresentou menor estabilidade que os polióis 1 e 2, provavelmente devido à presença de um maior número de ligações éteres e ésteres. Estas ligações seriam responsáveis pela diminuição da estabilidade por serem menos estáveis que as ligações dos grupos hidroxila. Este comportamento foi observado em outros trabalhos em que foram utilizados polióis de origem vegetal^{14,102}.

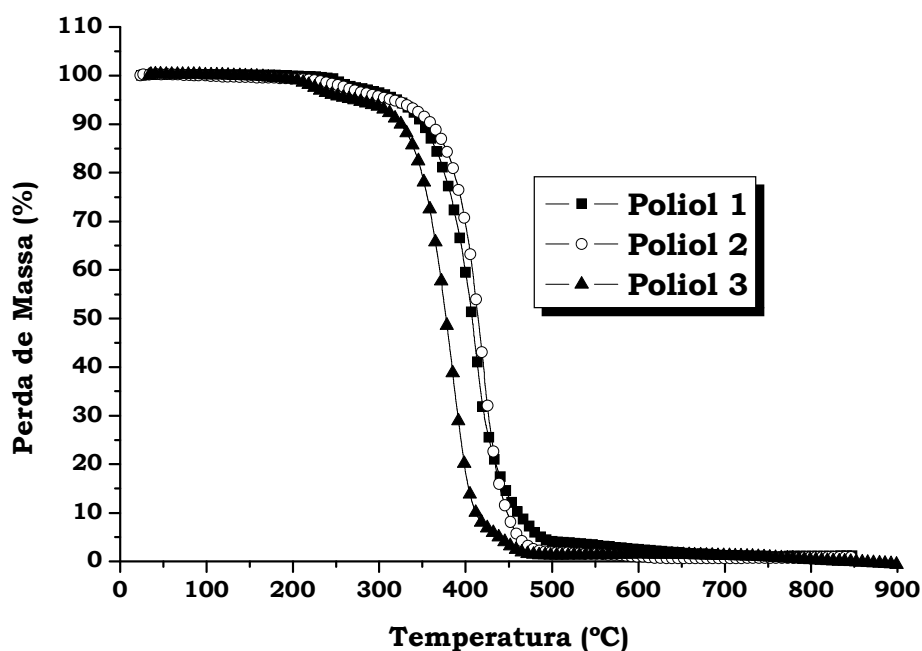


Figura 28: Curva de TGA para os polióis 1, 2 e 3.

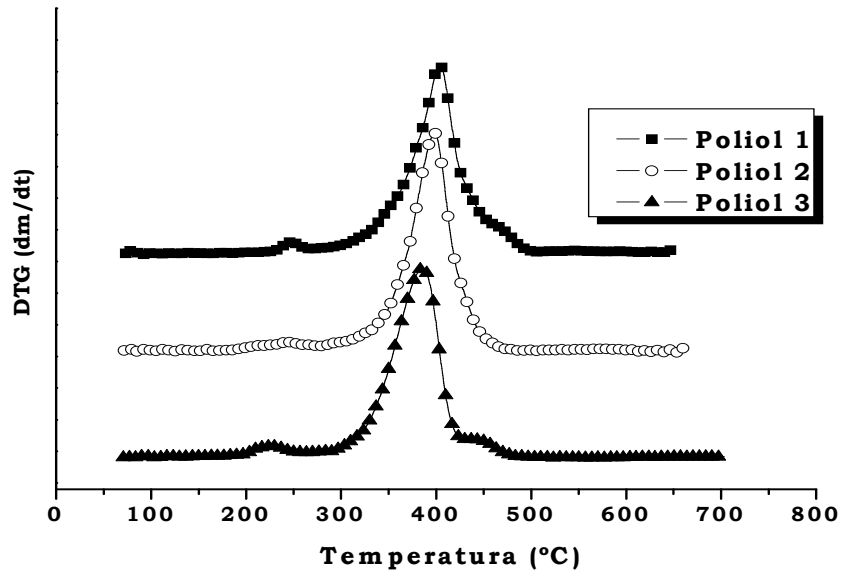


Figura 29: Curva de DTG para os polióis 1, 2 e 3.

5.3 - Caracterização das PU's

Com objetivo de se avaliar a reação de cura das poliuretanas, manteve-se constante a razão $[OH]/[NCO]$ igual a 0,9 e variou-se inicialmente as condições da polimerização em relação ao tempo em 12h, 24h, 48h e 52h e à temperatura de cura de 55 até 75°C.

A PU1 foi preparada com Polioliol 1 (óleo de soja hidroxilado com 168mg KOH/g de amostra + TDI), a PU2 foi preparada com Polioliol 2 (óleo de soja hidroxilado com 182mg KOH/g de amostra + TDI) e a PU3 foi preparada com o polioliol 3 (óleo de soja hidroxilado com 190mg de KOH/g de amostra + TDI).

A espectroscopia na região do IV é uma técnica muito utilizada para monitorar o desaparecimento da banda do isocianato (2267 cm^{-1}) em função do tempo e da temperatura^{17,134}. Verificou-se que ao utilizar a razão $[NCO]/[OH]$ igual a 0,9 e após 24h de reação, não se observava a banda do isocianato, na temperatura de 65°C (Figura 30).

Considerando esse resultado todas as reações de obtenção das poliuretanas e dos compósitos foram realizadas a 65°C por 24h. As poliuretanas

obtidas não apresentavam bolhas, que podem ser oriundas da presença de água. A água nesta etapa é prejudicial porque pode reagir com o isocianato levando à formação de espumas. Logo o material obtido não apresentaria aspecto homogêneo e a superfície apresentaria imperfeições.

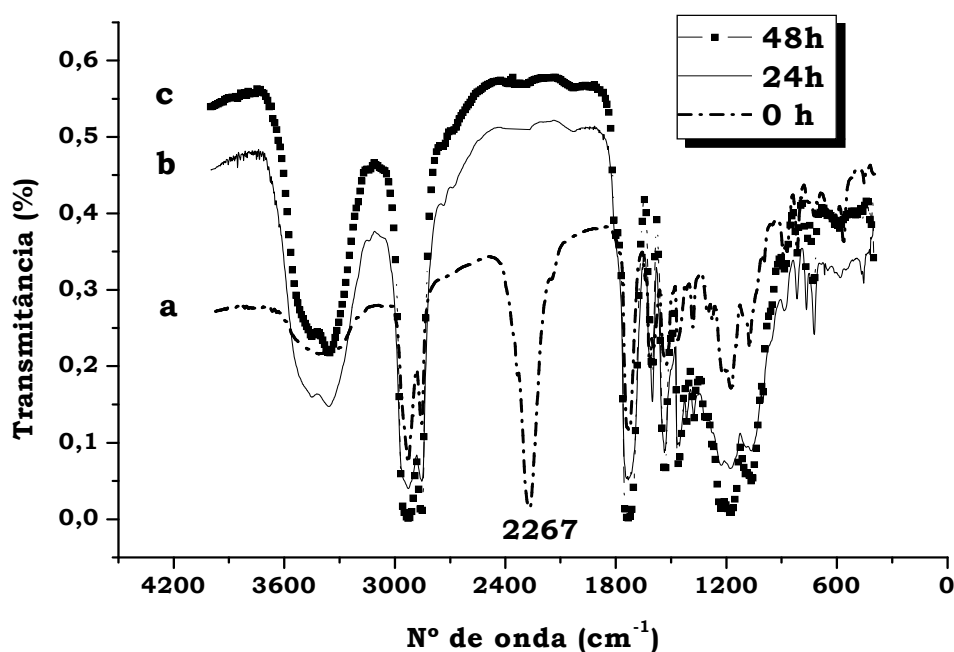


Figura 30: Espectros obtidos na região do infravermelho das PU's com razão $[NCO]/[OH]$ igual 0,9 curadas a 65°C em a) 0h, b) após 24h e em c) após 48h de reação (filme, NaCl).

A Figura 31 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos de prova das PU's fraturadas criogenicamente, onde se observa que a superfície apresenta-se lisa e homogênea.

As propriedades dinâmico-mecânicas das PU1, PU2 e PU3 foram determinadas da região vítrea até a região do *plateau* elástico. Através desta análise foi possível estabelecer um comparativo do grau de reticulação da PU, através da determinação do valor do módulo E' na região do *plateau* elástico, conforme a literatura¹⁷.

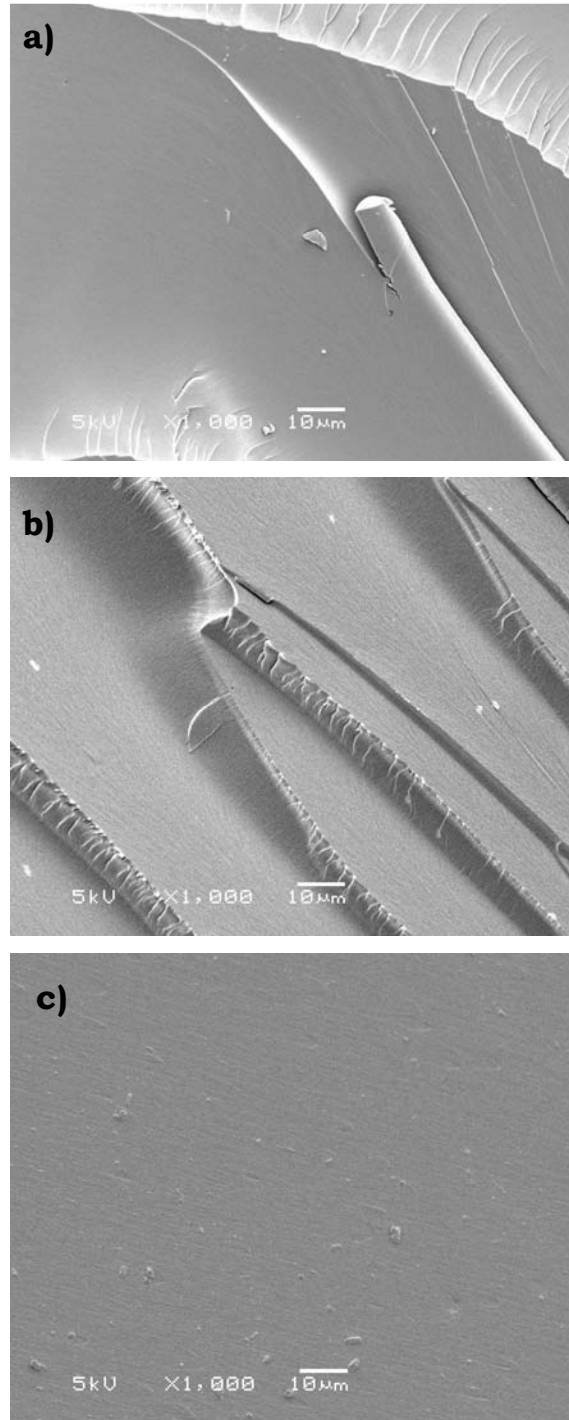


Figura 31: Micrografia obtida por MEV em ampliação de 1000x das superfícies dos corpos de prova fraturados criogenicamente em (a) para a PU1, (b) para a PU2 e em (c) para a PU3.

A Figura 32 mostra o comportamento do módulo E' em função da temperatura para as poliuretanas: Pode-se observar que o módulo E' diminui gradualmente com o aumento da temperatura até cerca de 50°C , a partir da qual ocorre uma queda brusca, característica da região de transição vítrea. Aproximadamente a 118°C , se observa a região do plateau elástico que permanece constante até 180°C , exceto para a PU1, indicando o comportamento típico de um sistema reticulado. Foi observada uma pequena variação no valor de E' atribuída à diferença da funcionalidade do polioli utilizado. A PU3 preparada com polioli 3 ($f=3,9$) apresentou maior rigidez de estrutura, ou seja, maior resistência à deformação, do que a PU2 e a PU1, em praticamente todo o intervalo avaliado. Este mesmo comportamento tem sido observado em outros sistemas relatados na literatura^{17,23,98}.

A Figura 33 mostra a dependência da $\tan \delta$ em função da temperatura para as PU1, PU2 e PU3.

A temperatura de transição vítrea (T_g) comumente denominada de relaxação α foi determinada a partir do máximo valor da $\tan \delta$. Os valores determinados para as T_g 's foram: 78°C para a PU1, 83°C para a PU2 e 89°C para a PU3, assim espera-se que um maior grau de reticulação tenha sido atingido para a PU3 o que está de acordo com sua maior funcionalidade.

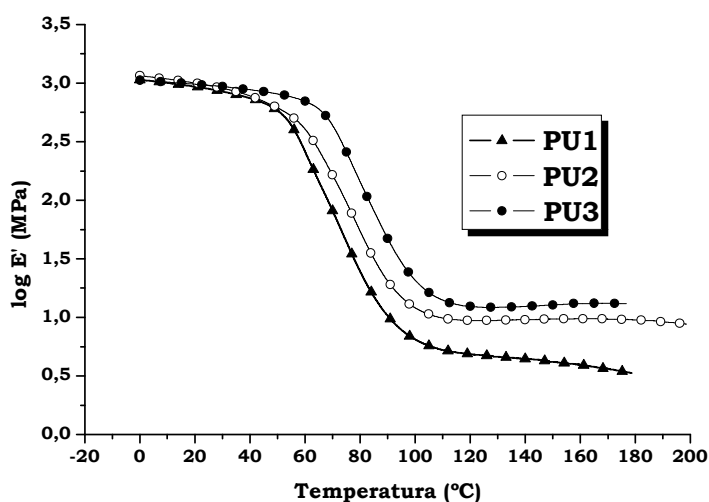


Figura 32: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para as PU1, PU2 e PU3 curadas por 24h a 65°C na razão molar $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$ de 0,9.

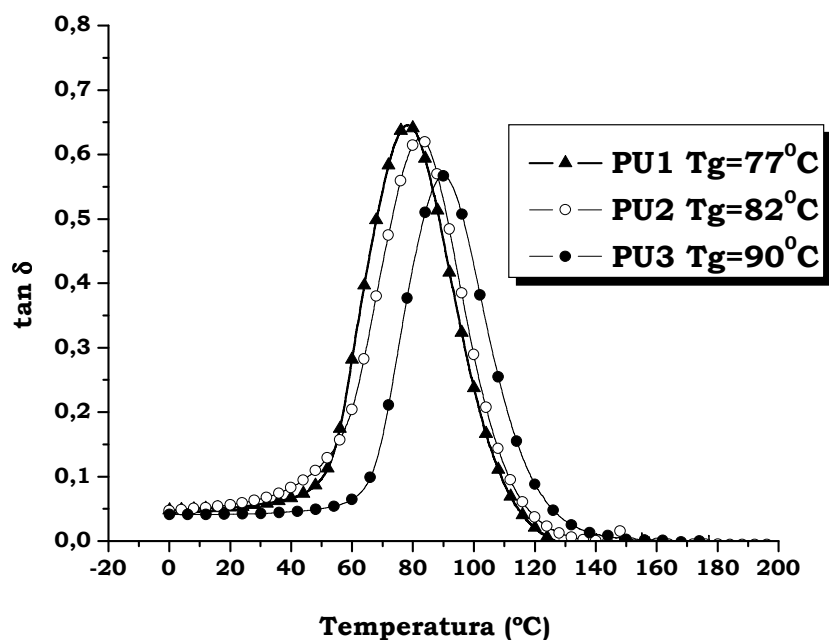


Figura 33: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para as PU1, PU2 e PU3 curadas por 24h a 65°C na razão molar $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ de 0,9.

Nas Figuras 34 e 35 são mostrados os termogramas referentes à perda de massa e à DTG das PU's. O processo de degradação é complexo envolvendo vários fatores como o número de ligações uretana, o tipo e a funcionalidade do poliols e da quantidade de "dangling chains"¹⁵⁰.

Na Figura 34 observam-se duas etapas de degradação para as PU's sintetizadas, sendo que estas apresentam estabilidade térmica até 210°C. A primeira etapa da degradação ocorre na faixa entre 235°C a 337°C e está relacionada com a decomposição das ligações uretanas, a qual ocorre com a dissociação do isocianato e o álcool, da formação de aminas primárias e olefinas ou da formação de aminas secundárias. A segunda e principal etapa de decomposição ocorre entre 370°C e 490°C sendo atribuída a perda correspondente a cadeia carbônica do poliols^{22,102,150}. Observa-se também que a temperatura inicial de degradação é deslocada para menores valores com o aumento da funcionalidade do poliols. Este comportamento foi relatado em outro trabalho¹⁰².

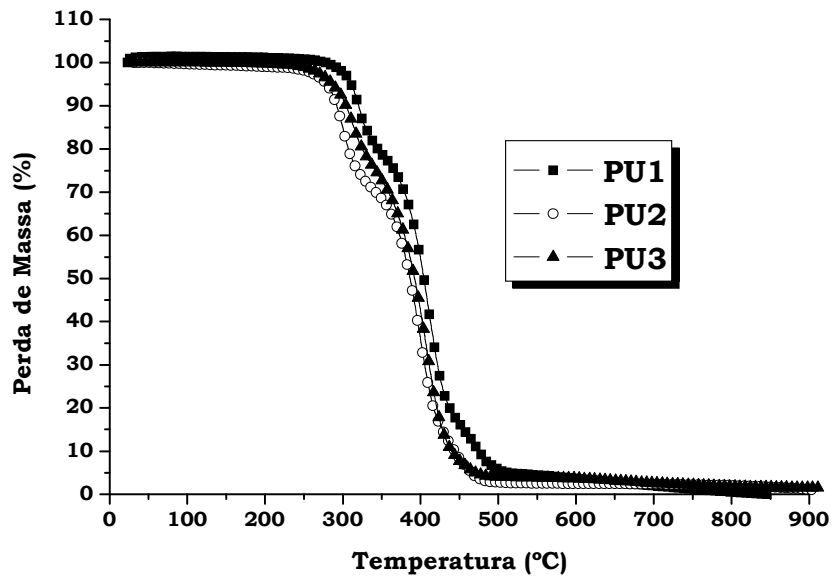


Figura 34: Curva de TGA para as PU's 1, 2 e 3.

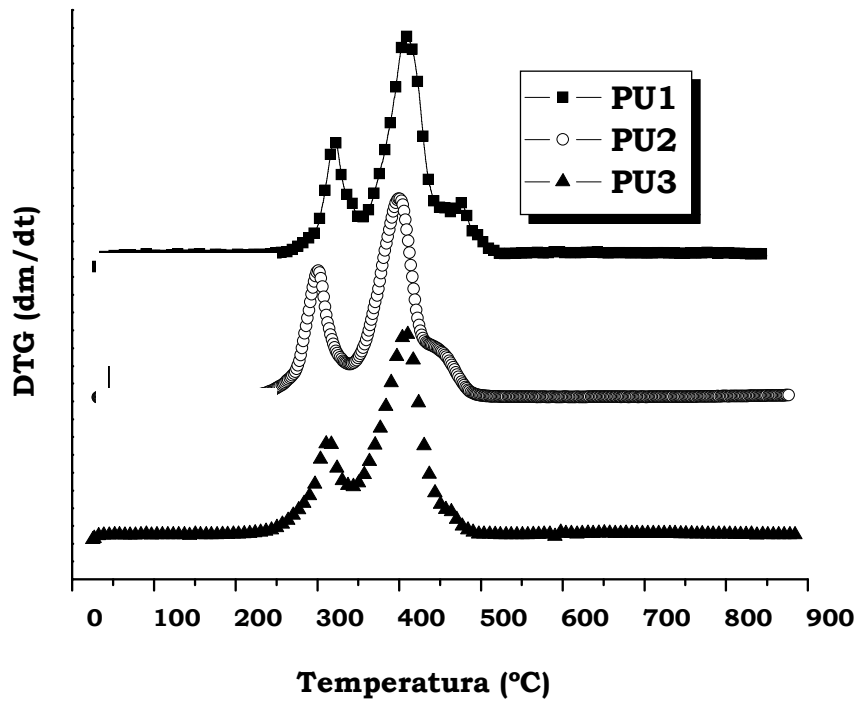


Figura 35: Curva de DTG para as PU's 1, 2 e 3.

5.4 - Caracterização das Cargas

As diferentes cargas oriundas de refugos (CCA, CCC, XQ, XR), e as argilas (CT, RR e Pit) empregadas na preparação das PU's foram caracterizadas através de análises termogravimétricas, da determinação do tamanho médio das partículas por difração de laser, da área específica, volume e tamanho de poro. Na Tabela 11, são mostrados os resultados provenientes das caracterizações realizadas. Para fins de comparação, as cargas comerciais NF e Si também foram empregadas na preparação dos compósitos.

A partir da análise termogravimétrica, determinou-se a percentagem de matéria orgânica e de cinzas (resíduo) presentes nas cargas.

A Figura 35 mostra o termograma das cargas cinza da casca de arroz (CCA), cinza da casca de coco (CCC), negro de fumo (NF), xisto queimado (XQ), xisto retornado (XR) e sílica (Si). A percentagem de cinzas variou entre 47,1 e 98,7%.

A CCA apresentou 17,3% de matéria orgânica, foi estável termicamente até 450°C, no final do processo de degradação em 850°C restaram 82,7%. Estes dados estão em conformidade com a literatura¹⁵³.

O NF apresentou 8% de matéria orgânica, foi estável até 540°C, no final do processo de degradação restaram 92% de cinzas. O XQ devido ao fato de ter sido previamente queimado apresentou uma menor percentagem de matéria orgânica (1,3%) e uma maior quantidade de resíduo ao final da degradação (98,7%) quando comparado ao xisto retornado que apresentou 11,4% de matéria orgânica e 88,6% de resíduo. Tanto o XQ quanto o XR foram estáveis termicamente até 460°C.

A Si apresentou perda de cerca de 3% até 150°C devido à presença de água adsorvida ou de impurezas. A CCC apresentou o maior teor de matéria orgânica 52,9%, iniciando o processo de degradação em 350°C que se estendeu até 850°C, restando ao final a menor quantidade de cinzas 47,1%. Sabe-se que a quantidade gerada de cinzas é um indicativo de que a carga pode atuar como reforço na estrutura de polímeros. Neste caso, as melhores cargas seriam o XQ, seguido da sílica com 96,8% e o NF.

Desta forma pode-se concluir que todas as cargas são estáveis até 350°C e, portanto podem ser utilizadas para a formulação dos compósitos, pois não apresentam nenhuma perda de massa na temperatura de cura (65°C).

Tabela 11: Características das cargas utilizadas.

Cargas	MO (%)^{a)}	Cinzas (%)^{b)}	Área BET (m²/g)^{c)}	V_p (cm³/g)^{d)}	T_p (nm)^{e)}
Negro de Fumo (NF)	8,0	92,0	44	0,034	3,1
Silica (Sif ^{fn)}	3,2	96,8	170-230	2,1-2,5	-
Cinza da Casca de Arroz (CCA)	17,3	82,7	52	0,029	2,3
Cinza da Casca de Coco (CCC)	52,9	47,1	165	0,087	2,1
Xisto Retortado (XR)	11,4	88,6	6 ^{gl)}	0,01	8,3
Xisto Queimado (XQ)	1,3	98,7	6 ^{gl)}	0,004	2,9
Argila Campo do Tenente (CT)	9,4	90,6	28	0,05	12,4
Argila Rio do Rastro (RR)	9,1	90,9	30	0,04	12,8
Argila Pitanga (Pit)	15,8	84,2	52	0,09	6,9

a) matéria orgânica determinada por TGA; b) (%) determinada por TGA; c) determinada pelo método BET; d)V_p volume do poro determinada pelo método BJH;e) T_p tamanho do poro ou diâmetro do poro determinada pelo método BJH f) valores determinados com dificuldade de análise,f) valores de área BET e V_p fornecidos pelo fabricante.

A Tabela 12 mostra os resultados da determinação granulométrica das cargas, obtidos através da difração de raio laser. A análise do diâmetro a 10%, a 50% e a 90% mostrou que as cargas XR, NF e as argilas CT, RR e Pit apresentaram grande dispersão e o tamanho do diâmetro a 10% variaram na faixa de 0,84 a 1,09µm, para o diâmetro a 50% a variação foi de 3,0 a 7,08µm e para o diâmetro a 90% a variação foi de 12,57 a 23,85µm. O diâmetro médio das cargas variou de 4,9 até 76,6µm. A CCC foi a carga que apresentou maior diâmetro a 90% e maior diâmetro médio. Através dos histogramas foi observado que todas as cargas apresentaram distribuição bimodal, estes dados estão colocados em anexo.

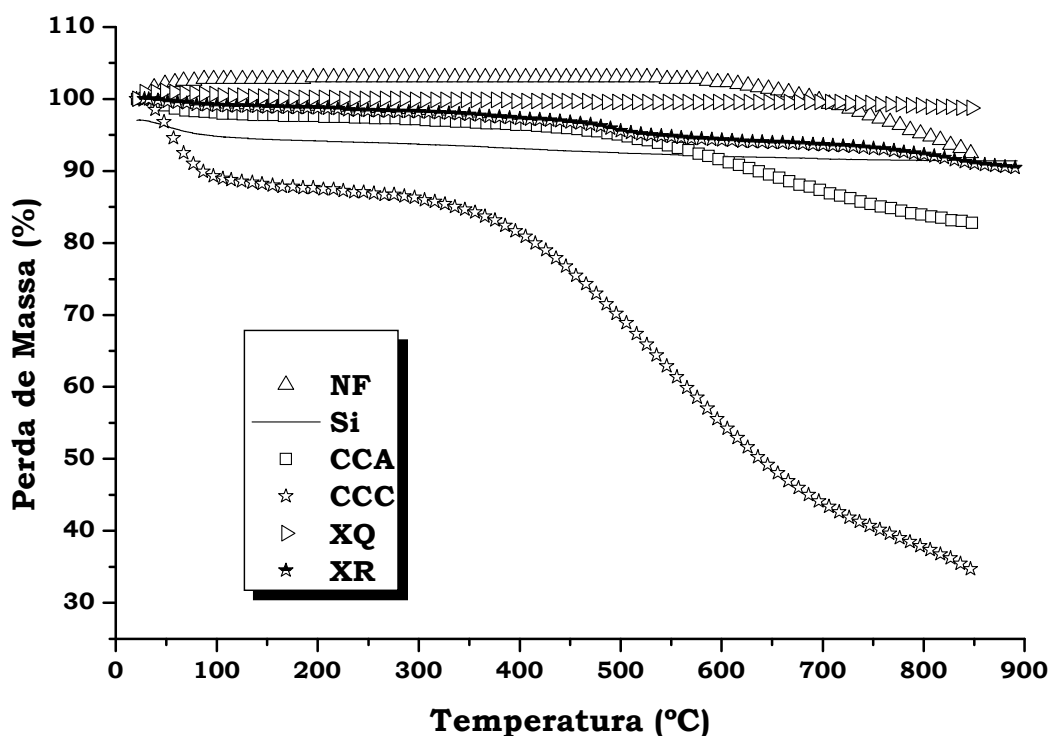


Figura 36: Curvas de TGA para as cargas NF, Si, CCA, CCC, XQ e XR.

De acordo com as dimensões dos poros observou-se que todas as cargas utilizadas são materiais microporosos, exceto a sílica que é mesoporosa. A área específica variou entre 6 e 230m²/g, sendo que o XQ e XR foram as cargas que apresentaram menores áreas específicas.

Fazendo uma analogia entre o tamanho médio das partículas e à área superficial específica, observou-se que na medida em que aumentou o tamanho das partículas ocorreu aumento da área superficial específica.

Nas Figuras 37 e 38 são apresentados os termogramas das argilas Pit, CT e RR. Estes materiais apresentaram estabilidade térmica até 230°C. A Figura 37 mostra que para todas as argilas, o primeiro estágio da decomposição, ocorre na faixa de temperatura compreendida entre 25 e 100°C com a perda de 2,5% de massa, neste caso, a água.

Tabela 12: Distribuição do tamanho médio das partículas das cargas utilizadas.

Cargas	Diâmetro a 10% (µm)	Diâmetro a 50% (µm)	Diâmetro a 90% (µm)	Diâmetro Médio (µm)
Negro de fumo (NF)	0,88	5,12	12,80	6,1
Sílica (Si)	11,11	32,69	54,22	32,6
Cinza da Casca de Arroz (CCA)	4,30	20,77	42,21	22,3
Cinza da Casca de Coco (CCC)	11,78	46,62	177,17	76,6
Xisto Retortado (XR)	0,84	4,21	12,58	5,6
Xisto Queimado (XQ)	1,14	10,03	33,22	14,0
Argila Campo do Tenente (CT)	0,72	3,00	12,57	4,9
Argila Rio do Rastro (RR)	0,99	4,63	15,54	6,6
Argila Pitanga (Pit)	1,09	7,08	23,85	10,2

Na argila Pit, o segundo estágio (Figura 38) ocorre na faixa de 227°C a 280°C referente a presença de gibbsita $[Al(OH)_3]$ e o terceiro estágio ocorre na faixa entre 330°C a 570°C referente a presença de caulinita $(Al_4 [Si_4O_{10}](OH)_8)$. Para a RR, observou-se que após a perda de água inicial, a degradação ocorreu em uma única etapa na faixa de temperatura de 340°C a 660°C que é referente à desidroxilação da ilita $K_1-1,5Al_4[Si_7-6,5Al_{1-1,5}O_{20}](OH)_4$. Para a CT, observou-se que o segundo estágio ocorre na faixa de 227°C a 325°C referente a presença de gibbsita $[Al(OH)_3]$ e o terceiro estágio ocorreu na faixa entre 330°C a 550°C referente à presença de ilita.

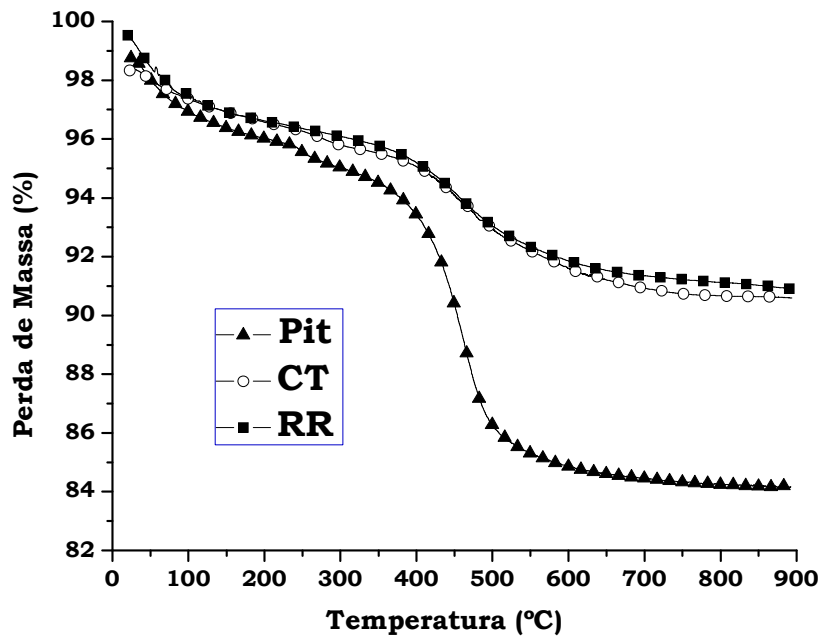


Figura 37: Curva de TGA para as argilas PIT, CT e RR utilizadas como cargas

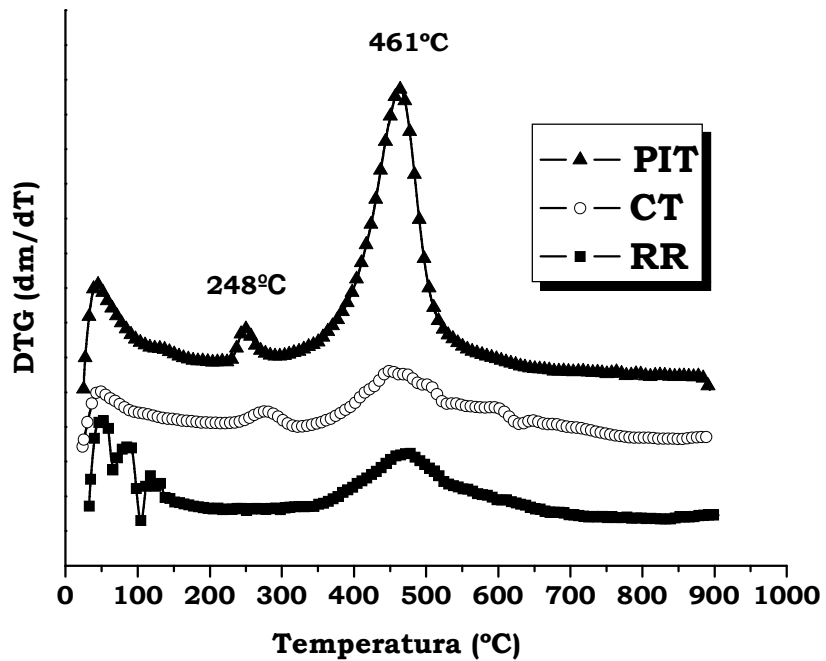


Figura 38: Curva de DTG para as argilas PIT, CT e RR utilizadas como cargas

Um resumo da composição química semi-quantitativa das cargas determinada a partir de EDS é mostrado na Tabela 13. Comparando os dados entre o XR e o XQ, observou-se, conforme o esperado, o desaparecimento de carbono para o XQ, devido ao processo de queima, e ainda, a presença de ferro devido aos demais minerais presentes em sua composição que estão em menor quantidade que são a biotita $[K_2(Mg, Fe^{2+})_{6-4}(Fe^{3+}, Al, Ti)_{0-2}Si_{6-5}Al_{2-3}O_{20}(OH,F)_4]$ e clorita $[(Mg,Al,Fe)_{12}(Si, Al)_8O_{20}(OH)_{16}]$. Para a CCA observou-se a presença de carbono, silício e oxigênio, conforme descrito na seção 3.5.1. Para a CCC observou-se que a maior diferença apresentada em relação à CCA, está na presença de carga inorgânica (Si) e na quantidade de carbono que é o dobro. Para a sílica, observou-se somente a presença de silício e oxigênio, conforme esperado. Para as argilas (aluminossilicatos), a maior diferença apresentada entre elas, está no dobro da quantidade de ferro observada para a CT em relação às demais.

De forma geral, as cargas a serem utilizadas para a preparação dos compósitos apresentam teor de silício entre 31-66%, com exceção da CCC e do NF, as quais são constituídas somente por matéria orgânica.

Tabela 13: Análise da composição química das cargas, obtidas através de espectroscopia por dispersão de energia.

Carga	C (%)	O (%)	Si (%)	Al (%)	Mg (%)	S (%)	K (%)	Ti (%)	Fe (%)
Si	-	34 ± 2	66 ± 0	-	-	-	-	-	-
NF	96 ± 0	4 ± 0	-	-	-	-	-	-	-
XQ	-	26 ± 2	37 ± 1	9 ± 0	-	2 ± 1	1 ± 0	-	24 ± 1
XR	27 ± 5	20 ± 2	31 ± 0	-	-	-	2 ± 0	-	20 ± 0
CCA	43 ± 4	23 ± 1	32 ± 0	-	-	-	2 ± 0	-	-
CCC	85 ± 1	13 ± 2	-	-	-	-	2 ± 0	-	-
CT	-	36 ± 0	39 ± 0	13 ± 0	-	-	4 ± 0	1 ± 0	7 ± 1
PIT	-	40 ± 2	33 ± 0	21 ± 0	-	-	-	2 ± 0	4 ± 0
RR	-	45 ± 0	33 ± 0	14 ± 0	1 ± 0	-	2 ± 0	1 ± 0	4 ± 1

5.5 - Caracterização dos Compósitos

Os compósitos foram preparados nas mesmas condições experimentais das PU's. Foram empregados os polióis 1, 2 e 3 com valor de OH semelhantes, utilizando a razão molar de $[NCO]/[OH]$ igual a 0,9 e as cargas XQ, XR, CCC, CCA, NF, Si, CT, PIT e RR, nas composições ponderais de 1%, 2,5%, 5%, 10%, 15%, e 20% em massa. Para a carga Si não foi possível preparar o compósito com 20%, devido à dificuldade de homogenização da carga no poliol.

Nas Figuras 39 e 40, são analisados o efeito da adição de 10% de NF nas propriedades das PU1, PU2 e PU3. Observou-se que o módulo E' na região do *plateau* elástico seguiu o mesmo comportamento apresentado para as formulações sem cargas (Figuras 32 e 33), porém para o compósito PU3/NF observou-se que o módulo E' na região do *plateau* elástico continua aumentando (aproximadamente 120°C), o que poderia ser um indicativo da existência de material não reagido. Este comportamento foi constatado para todos os compósitos preparados com a PU3. Para avaliar esta possibilidade realizaram-se análises no DSC para todos os compósitos a 10%, porém não foi observada a presença de um pico exotérmico referente a cura de material não reagido.

A Figura 40 mostra o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura. Observou-se que o valor das T_g 's para os compósitos preparados com NF e as PU's (1, 2 e 3) foram 80°C, 91°C e 81°C, respectivamente. Esperava-se que os valores determinados mantivessem a mesma regularidade apresentada para as formulações das PU's sem carga (Figura 33), no entanto, a PU3/NF apresentou T_g inferior a PU3/NF. Contudo deve-se ser salientado que esta análise foi realizada somente uma vez e que talvez tenha ocorrido problemas durante a análise.

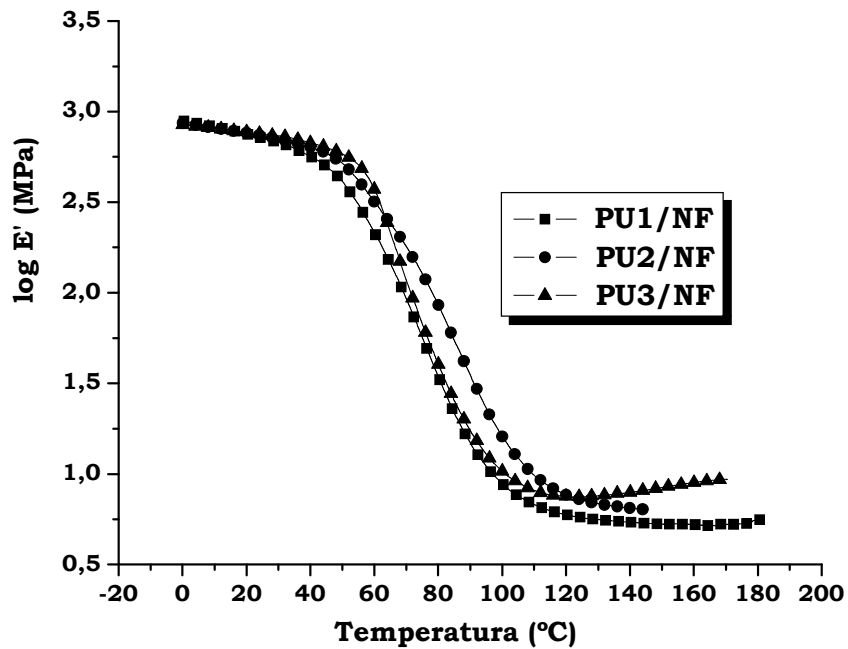


Figura 39: Variação do log de E' em função da temperatura para os compósitos preparados com as PU1, PU2, PU3 e 10% de NF.

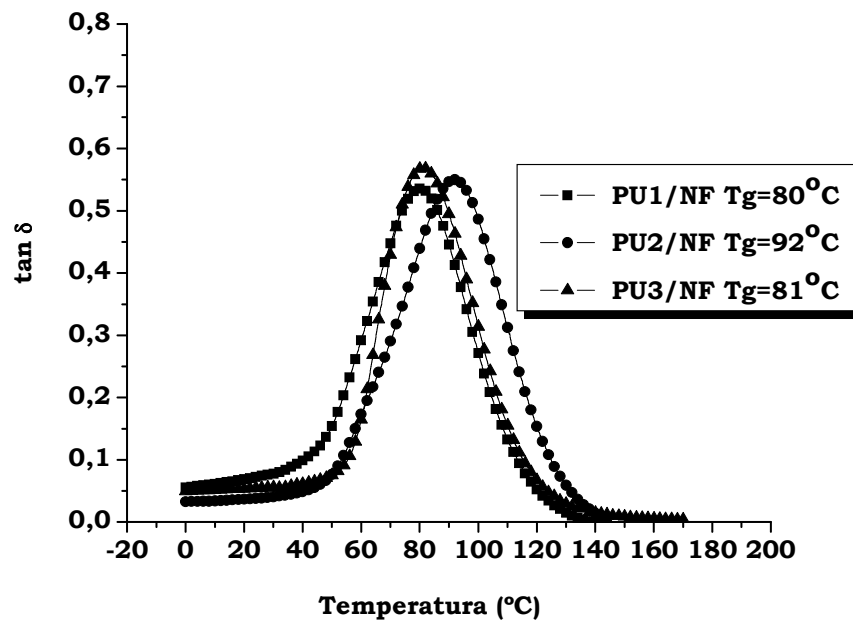


Figura 40: Variação da tan delta em função da temperatura para os compósitos preparados com as PU1, PU2, PU3 e 10% de NF.

Influência do Tipo de Carga

A influência do tipo e da quantidade de carga foi analisada separadamente nos compósitos preparados com a PU1, PU2 e PU3, devido às diferenças apresentadas pela funcionalidade de cada polioli. Em todas as formulações desta etapa o teor de carga utilizado foi de 10% em peso e a razão molar utilizada $[NCO]/[OH]$ foi 0,9.

Além dos aspectos químicos ligados à compatibilização da carga com a matriz, o desempenho do compósito ainda depende das características do reforço. Pode-se analisar o efeito das cargas em função das propriedades dinâmico-mecânicas, do percentual de cinzas (em geral as cinzas contêm quantidades variáveis de SiO_2 , CaO , K_2O , P_2O_5 e pequenas quantidades de Mg , Fe e Na), da área superficial, da natureza química da superfície, do grau de dispersão da carga na matriz, da distribuição granulométrica ou da razão de aspecto tanto em relação ao tamanho de partículas quanto ao número de aglomerados^{106,151}. Algumas destas propriedades das cargas são mostradas nas Tabelas 10, 11 e 12.

A Figura 41 mostra a curva de $\log E'$ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU1 utilizando 10% das seguintes cargas NF, XQ e CCC. O comportamento do módulo E' na região do *plateau* elástico variou para as diferentes cargas. Observou-se que, em geral, o módulo E' e a T_g aumentaram com a adição das cargas. A ordem crescente determinada para o módulo E' foi: $PU1 < PU1/NF < PU1/XQ < PU1/CCC$.

A Figura 42 mostra a curva da $\tan \delta$ em função da temperatura para os mesmos compósitos. Observou-se que os valores das T_g 's foram: PU1/XQ, $T_g=75^\circ C$; PU1, $T_g=78^\circ C$; PU1/NF, $T_g=80^\circ C$ e PU1 /CCC, $T_g=87^\circ C$. Apesar da PU1/CCC apresentar a maior T_g e módulo E' , a transição vítrea ocorre em uma faixa larga de temperatura. Isto poderia ser atribuído à presença de grupos nucleofílicos (OH) na carga, que favoreceriam a maior interação com a matriz através da reação com isocianato. Outro fator que poderia levar a um alargamento da T_g seria o menor grau de dispersão da carga em função do maior tamanho das partículas. A carga CCC apresenta maior tamanho de partículas (Tabela 12) fato que não favorece a uma boa distribuição da carga na matriz e em sua composição predomina a matéria orgânica.

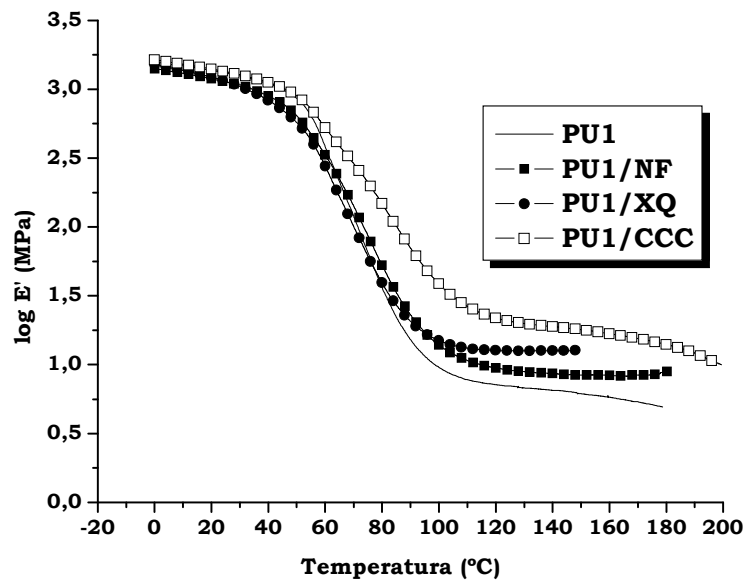


Figura 41: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU1, tendo como cargas NF, XQ e CCC a 10%.

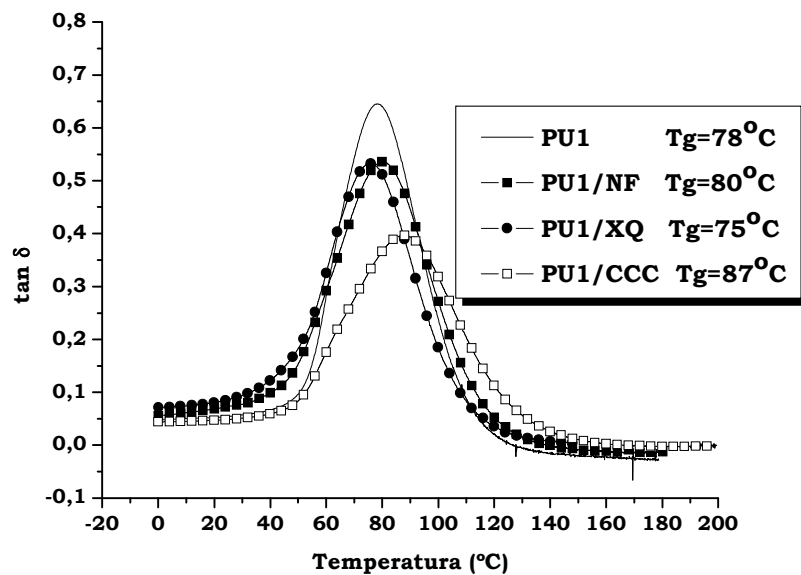


Figura 42: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU1, tendo como cargas NF, XQ e CCC a 10%.

A Figura 43 mostra as micrografias em diferentes ampliações das superfícies de fratura criogênica dos corpos de provas com 10% de CCC, XQ e NF. Pode-se observar que o compósito preparado com CCC apresenta superfície mais heterogênea quando comparado com o XQ. E em (c) observou-se que, no compósito preparado com NF, existem pontos onde as partículas da carga não estão completamente dispersas na matriz, entretanto, não foi observada a formação de aglomerados.

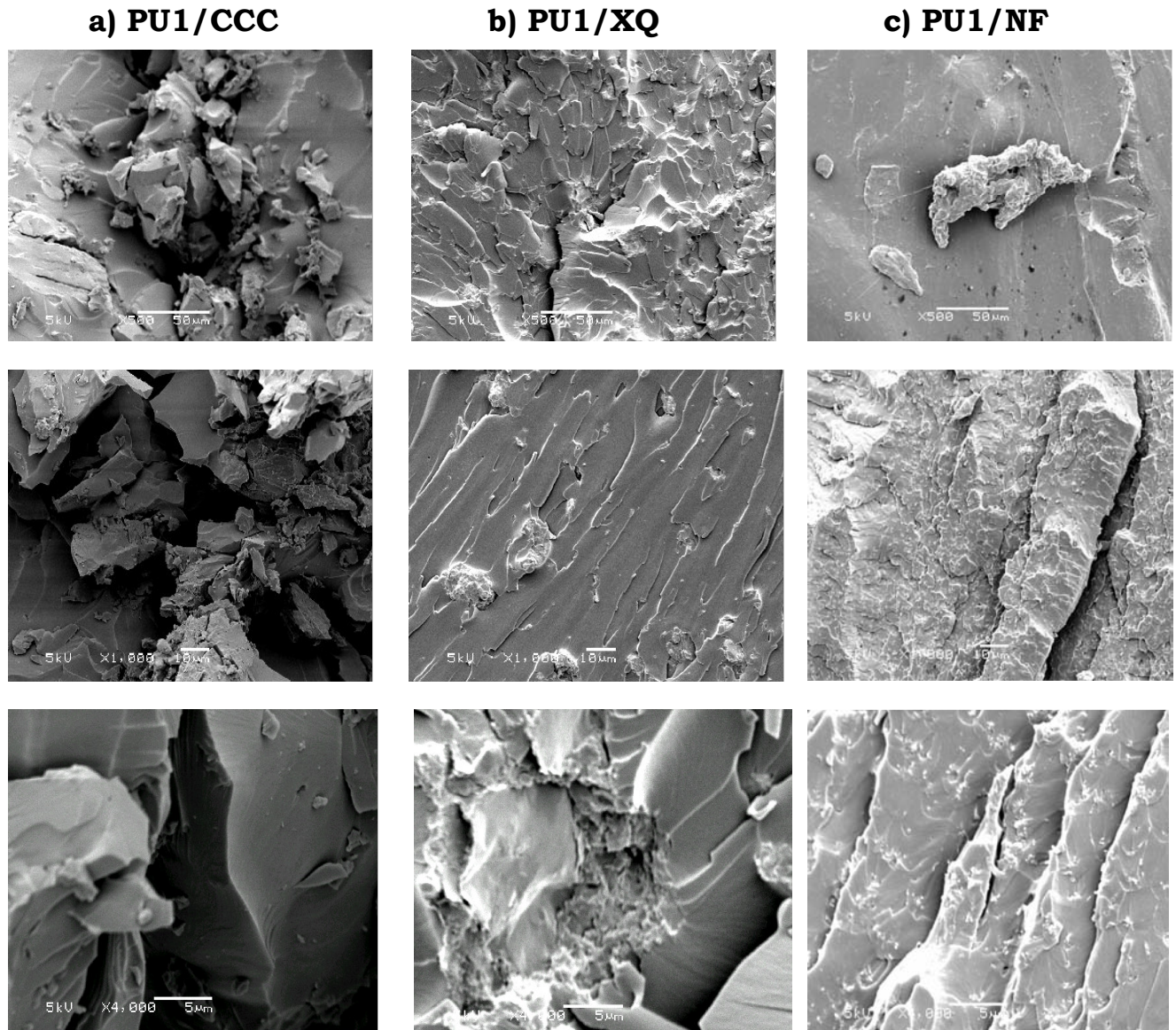


Figura 43: Micrografia MEV (500, 1000 e 4000x), das superfícies dos corpos de prova fraturados criogenicamente para os compósitos em (a) PU1/CCC , b) PU1/XQ e em c) PU1/NF.

A Figura 44 mostra a variação do módulo E' em função da temperatura para a PU2, PU2/CCA e PU2/NF a 10%. É possível observar que a adição de 10% de NF não proporcionou aumento no valor do módulo E' ficando semelhante à PU2. Este comportamento não era esperado, pois a literatura relata em vários trabalhos que a incorporação desta carga proporciona aumento no módulo E' em materiais poliméricos^{105,106,116,131}. Por outro lado observou-se que a adição da carga CCA diminuiu o valor do módulo E' . No entanto, ao observar a Figura 43 percebe-se que o módulo E' começou a cair na região do plateau elástico. Este comportamento nos leva a crer que talvez tenha ocorrido algum problema durante a análise e possivelmente o corpo de prova tenha escorregado.

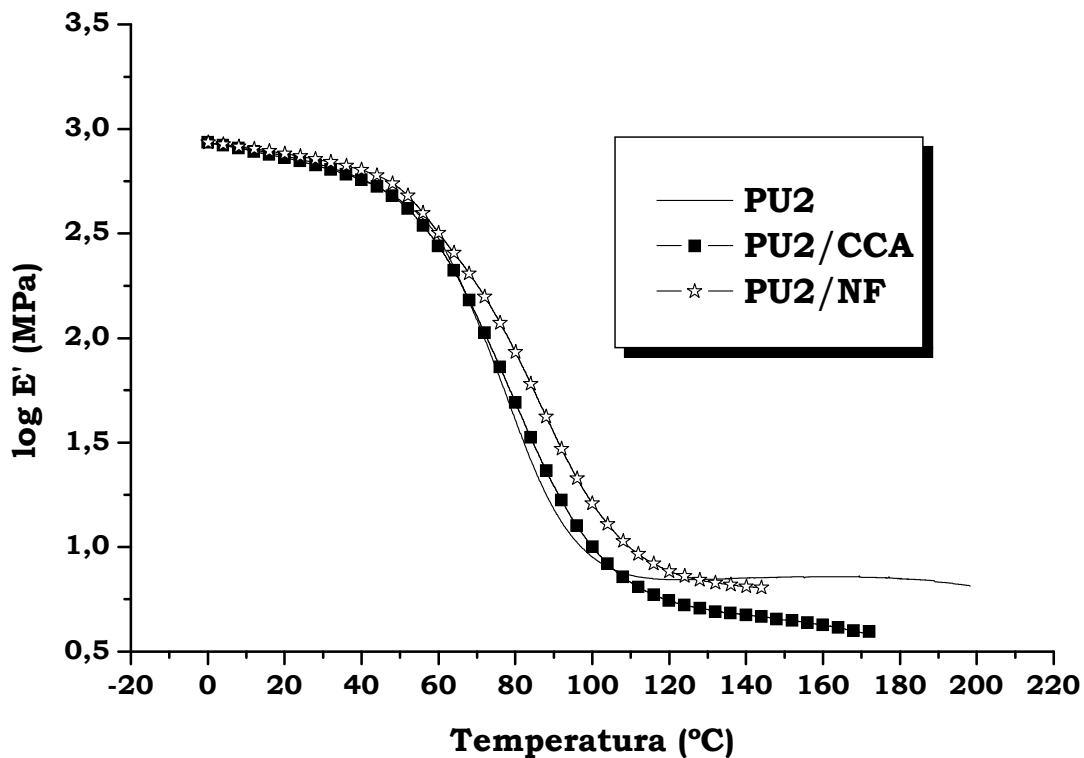


Figura 44: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU2 tendo como cargas a CCA e NF a 10%.

A Figura 45 mostra a variação da $\tan \delta$ em função da temperatura. Embora a adição das cargas CCA e NF não tenha proporcionado aumento no valor do módulo E' , observou-se que estes sistemas apresentaram maior T_g indicando menor mobilidade da matriz polimérica, seguindo a ordem crescente para a PU2 $T_g = 82^\circ\text{C}$, PU2/CCA $T_g = 87^\circ\text{C}$, PU2/NF $T_g = 92^\circ\text{C}$.

A Figura 46 mostra as micrografias da superfície da PU2/CCA 10% em pontos diferentes nas ampliações de a) 100x, b) 500x, c) 1000x e d) 4000x, onde se observa que o tamanho das partículas varia atingindo um máximo de $22\mu\text{m}$. Em alguns pontos é possível observar a presença de vazios. Provavelmente nestes pontos não deva haver uma boa interação entre a carga e a matriz.

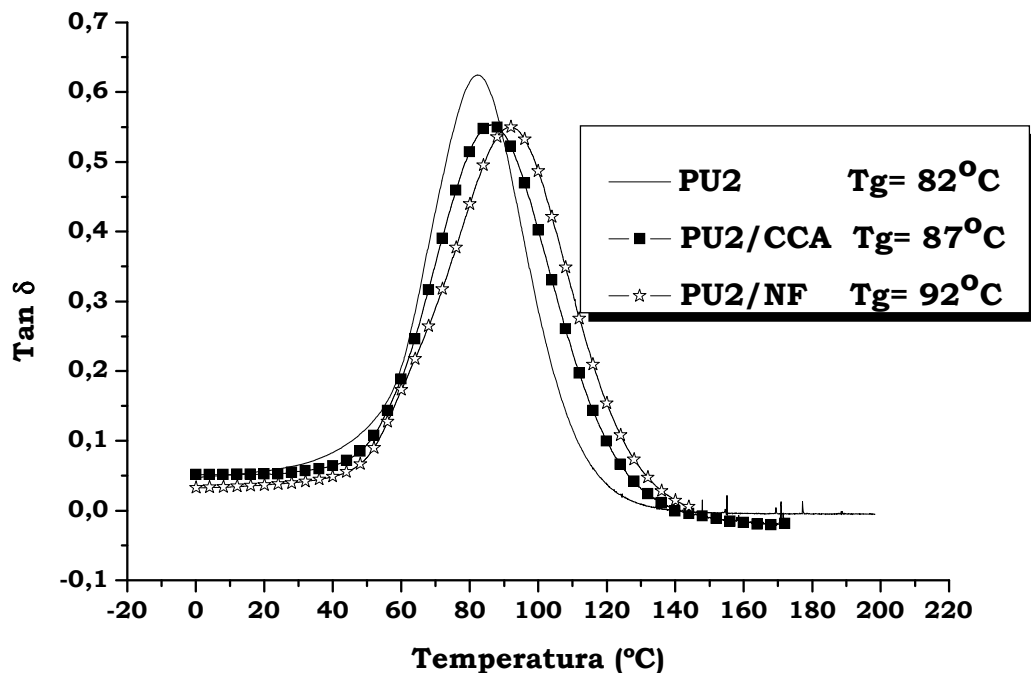


Figura 45: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU2 tendo como cargas a CCA e NF a 10%.

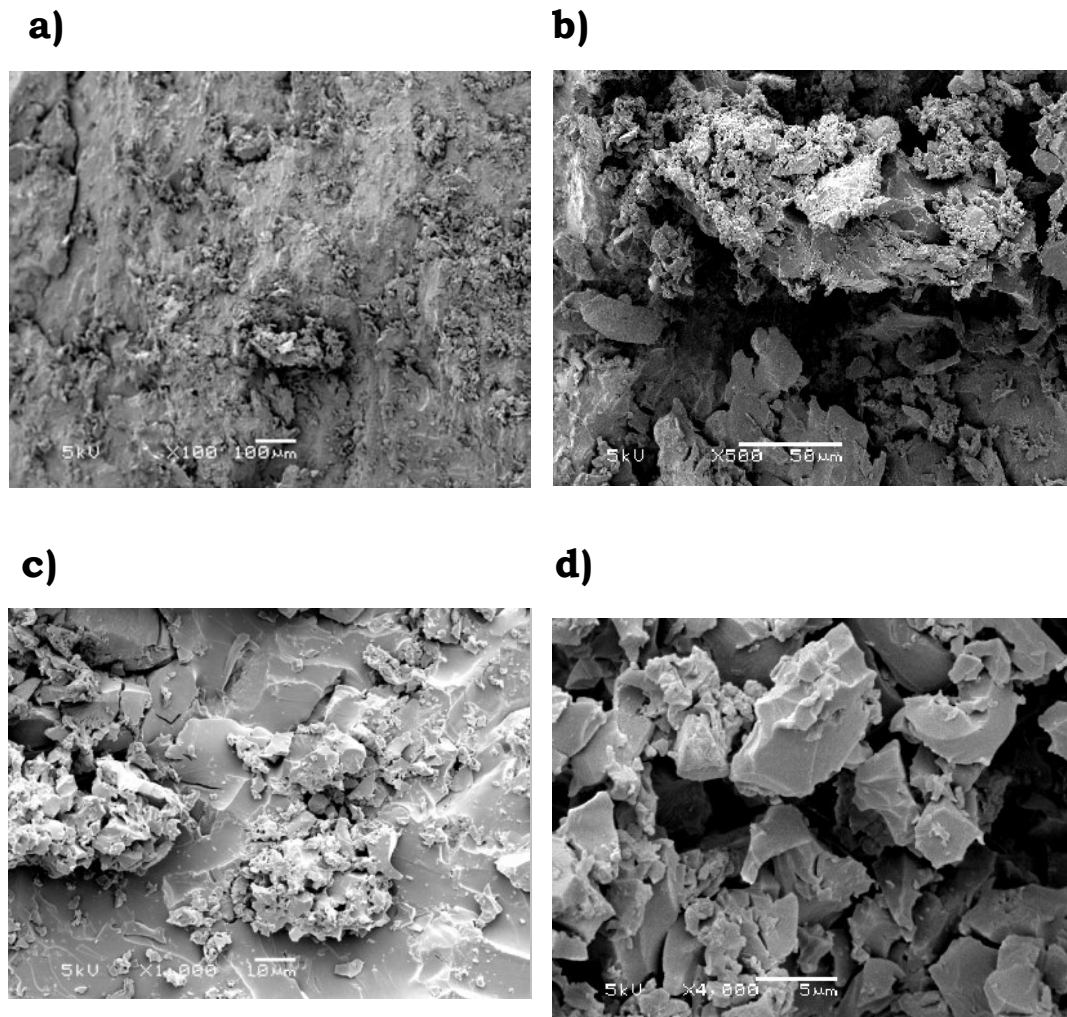


Figura 46: Micrografias de MEV (a) 100x, (b) 500x, (c) 1000x e (d) 4000x da superfície da fratura do corpo de prova da PU2/CCA 10%.

O último grupo analisado foi da PU3 com 10% das cargas Si, NF, XR e as argilas CT, RR e Pit. A partir desta etapa foram estudadas as propriedades mecânicas através dos dados de DMA e também dos dados de flexão.

A Figura 47 mostra o comportamento do módulo E' em função da temperatura para estes materiais. Observou-se que o compósito preparado com a sílica apresentou maiores valores do módulo E' .

Ao analisarmos as características apresentadas na Tabela 10, observamos que a Si possui a maior área específica quando comparada com as demais cargas utilizadas, possui o maior tamanho das partículas, e que em sua composição predomina 96,8% de matéria inorgânica na forma de SiO_2 .

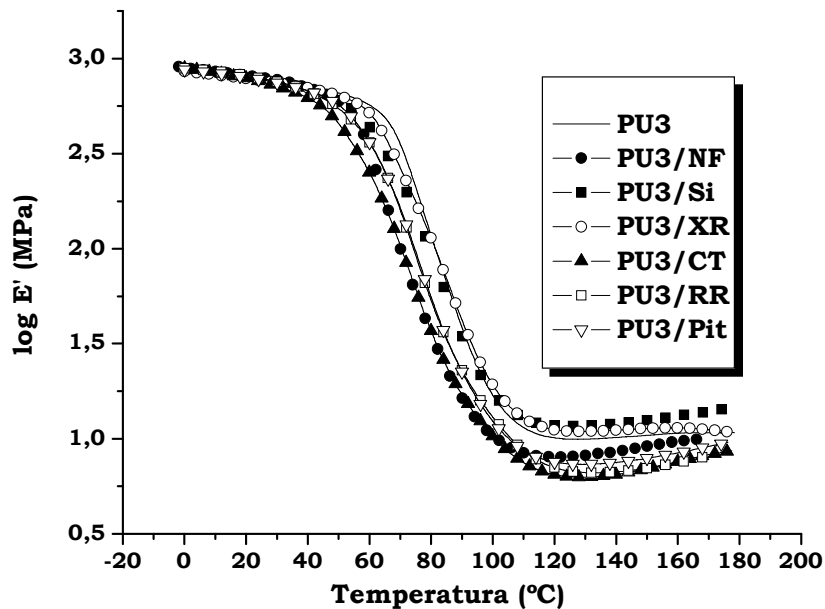


Figura 47: Variação do log E' em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU3 tendo como cargas Si, NF, XR, CT, RR e Pit.

Comparando estes dados com as demais cargas observa-se que o pior desempenho foi apresentado pelas argilas, provavelmente devido à sua composição química predominam óxidos de metais e hidróxidos. Acredita-se que os grupos OH presentes reajam com os grupos OH do polioli quando o isocianato é adicionado e desta forma a reação de reticulação não seria tão eficiente. Outra possibilidade seria devido ao fator granulométrico, que é bastante inferior quando comparada com a granulometria da sílica. Em relação ao NF observa-se que a sua adição acarretou a uma leve diminuição no valor do módulo E' em relação a PU3, por outro lado para o XR observou-se um leve aumento do módulo E'.

A Figura 48 mostra a variação da tan δ em função da temperatura. Observou-se a seguinte ordem crescente de capacidade de amortecimento determinada através da intergração das áreas: PU3 (22)<PU3/Si (23)<PU3/XR (25)<PU3/NF (26)<PU3/RR (26)<PU3/Pit (27)<PU3/CT (28). O compósito preparado com a Si apresentou menor área, isto é um indicativo de menor grau de mobilidade das cadeias e, conseqüentemente maior grau de reticulação. Para o

compósito com XR não ocorreu variação na $\tan \delta$ quando comparado com a PU3. No entanto para os compósitos preparado com NF e as três argilas, observou-se que o valor obtido para a $\tan \delta$ foi inferior ao valor da PU3. Apesar de não poder ser detectado separação de fases, este comportamento pode ser um indicativo de que as cargas não apresentam boa interação com a matriz polimérica, e esteja ocorrendo problemas durante a reação de reticulação.

A Tabela 14 mostra os resultados obtidos através dos ensaios de flexão para os compósitos preparados com a PU3 e 10% das cargas Si, XR, CT, RR e Pit. É possível observar que, de forma geral, a adição das cargas, proporcionou um aumento do valor do módulo de elasticidade, diminuição da capacidade de deformação e aumento da tensão de ruptura. Porém, este comportamento não foi observado para as cargas RR e CT. A partir destes dados pode-se concluir que o melhor material utilizado como carga de reforço seria o XR, pois este apresentou maior módulo de elasticidade e maior tensão de ruptura. Estes dados confirmam os resultados obtidos através de DMA e a PU3/Si seria o compósito de referência.

Tabela 14: Resultados obtidos através dos ensaios de flexão (célula de carga de 500N, velocidade de ensaio de 50mm/min e distância entre os apoios de 45mm), para a PU3 e seus compósitos com Si, RR, CT, Pit e XR.

PU/Carga		E_f (MPa) a)	ϵ_{fr} (mm ²) b)	σ_{fm} (MPa) c)
1	PU3	124 ± 11,4	2,4 ± 1,3	19 ± 2,0
2	PU3/Si 10%	139 ± 51,3	2,4 ± 0,4	20 ± 4,9
3	PU3/RR 10%	111 ± 5,9	1,8 ± 0,6	17 ± 1,7
4	PU3/XR 10%	156 ± 8,7	1,9 ± 0,2	21 ± 0,8
5	PU3/CT 10%	107 ± 11,7	1,7 ± 0,5	15 ± 1,4
6	PU3/Pit 10%	142 ± 3,4	2,0 ± 1,6	20 ± 2,8

a) E_f módulo elasticidade tangente, b) ϵ_{fr} deformação sob flexão, c) σ_{fm} é a tensão de flexão na ruptura.

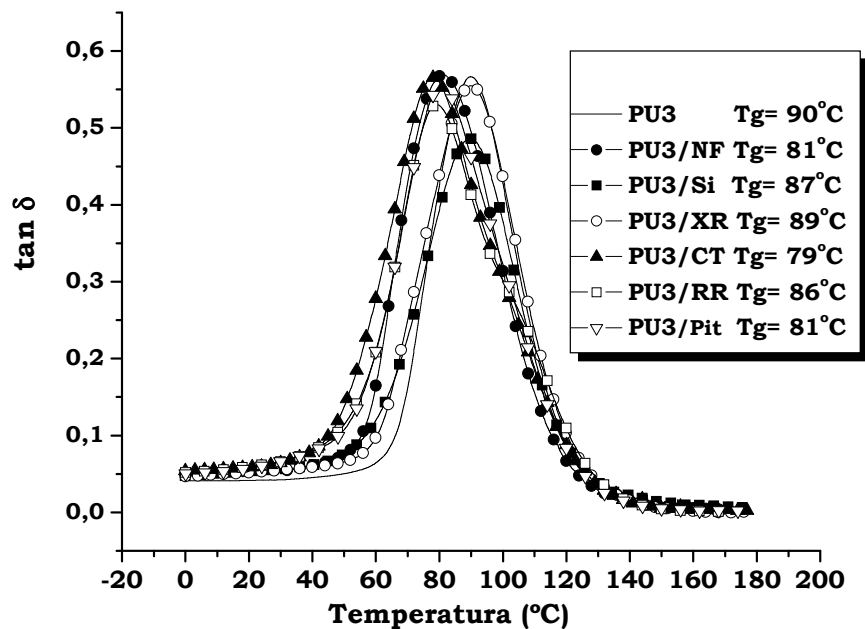


Figura 48: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos preparados com a PU3 tendo como cargas Si, NF, XR, CT, RR e Pit..

Influência da Quantidade de Carga

As propriedades mecânicas obtidas através dos ensaios de flexão para os compósitos preparados com diferentes teores de cargas NF, XQ, CCC e CCA são mostrados na Tabela 15.

Inicialmente avaliou-se a influência da quantidade de carga somente através dos dados de flexão, para as frações mássicas de 1 e 10% de CCC. Comparando-se os resultados obtidos com a PU1 (experimentos 1, 3 e 4) foi possível observar um aumento nas propriedades mecânicas, confirmando os resultados obtidos através de DMA.

Para os demais experimentos avaliou-se a influência da quantidade de carga variando as frações mássicas em 1%, 2,5%, 5%, 10%, 15% e 20% para cada carga.

O efeito da adição de NF foi estudado somente através dos dados de flexão (experimentos 5 a 10, na Tabela 15). Observou-se que na medida em que foi

aumentada a quantidade NF ocorreu aumento das propriedades mecânicas, cujos valores se refletem no aumento do módulo de elasticidade, diminuição do valor da deformação e da tensão. No entanto quando se compara os dados dos compósitos com a PU1 sem a carga (experimento 1) observa-se que as propriedades mecânicas são realmente melhoradas somente quando se adiciona 20% de NF, acarretando em um aumento mais significativo do valor do módulo de elasticidade e consequentemente diminuição da deformação e tensão máxima.

Para os compósitos preparados com XQ, avaliaram-se as propriedades mecânicas através dos dados de flexão e de DMA cujas curvas da variação do módulo E' e da $\tan \delta$ em função da temperatura são mostradas nas Figuras 49 e 50, respectivamente.

A Figura 49 mostra o comportamento do módulo E' em função da temperatura para os compósitos com XQ. Tanto na região vítrea como na região elástica da curva, o módulo E' aumentou na medida em que aumentou o teor de carga incorporada, contudo o efeito é mais pronunciado na região elástica e na transição vítrea, devido ao fato de que nesta região os movimentos moleculares ocorrem com maior liberdade pelo efeito da temperatura. Observou-se que o módulo E' apresentou a seguinte ordem crescente: 0% < 1% < 15% < 5% < 10% < 20% < 2,5%. Foi observado que somente as composições com 2,5% e 15% não apresentaram o comportamento esperado. Estes resultados poderiam ser devidos a problemas da análise, contudo após a sua repetição constatou-se que os resultados se reproduziram. Entretanto a diferença entre os valores de E' é pequena para as diferentes frações mássicas utilizadas.

A Figura 50 mostra o comportamento da $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos de XQ. É possível observar a existência de uma única transição. Os valores de T_g seguiram a ordem crescente de temperatura: XQ 5% $T_g=76^\circ\text{C}$, XQ 10% $T_g=76^\circ\text{C}$, XQ 15% $T_g=83^\circ\text{C}$, XQ 1% $T_g=85^\circ\text{C}$, XQ 2,5% $T_g=86^\circ\text{C}$, e XQ 20% $T_g=86^\circ\text{C}$.

Tabela 15: Resultados obtidos através dos ensaios de flexão(célula de carga de 500N, velocidade de ensaio de 50mm/min e distância entre os apoios de 45mm), para a PU1, PU2 e seus compósitos com XQ, NF, CCA e CCC.

PU/Carga		E_f (MPa) ^{a)}	ϵ_{fr} (mm ²) ^{b)}	σ_{fm} (MPa) ^{c)}
1	PU1	15,8 ± 4,4	6,4 ± 1,3	1,4 ± 0,9
2	PU2	16,2 ± 5,0	5,7 ± 2,3	1,2 ± 0,8
3	PU1/CCC1%	17,6 ± 0,6	5,3 ± 1,7	0,4 ± nd
4	PU1/CCC10%	19,3 ± 3,1	3,9 ± 0,2	0,3 ± nd
5	PU1/NF 1%	13,2 ± 1,8	5,5 ± 2,6	0,7 ± nd
6	PU1/NF 2,5%	14,0 ± nd	7,1 ± 1,4	1,1 ± nd
7	PU1/NF 5%	15,1 ± 1,2	6,9 ± 2,5	1,8 ± nd
8	PU1/NF 10%	15,5 ± 2,1	6,1 ± 3,4	4,1 ± nd
9	PU1/NF15%	10,8 ± nd	6,4 ± 2,6	0,9 ± nd
10	PU1/NF 20%	18,9 ± 6,1	4,1 ± 3,6	0,1 ± nd
11	PU1/XQ 1%	11,0 ± 2,6	7,3 ± 1,9	1,3 ± 0,5
12	PU1/XQ 2,5%	13,3 ± 3,3	4,1 ± 1,0	0,6 ± nd
13	PU1/XQ 5%	14,6 ± 5,3	5,8 ± 2,6	0,8 ± nd
14	PU1/XQ 10%	19,2 ± 4,9	4,6 ± 1,9	0,8 ± nd
15	PU1/XQ 15%	18,3 ± nd	6,1 ± 1,4	1,1 ± 0,7
16	PU1/XQ 20%	21,1 ± nd	3,7 ± 1,0	0,4 ± nd
17	PU2/CCA 1%	10,6 ± 2,9	5,0 ± 3,2	0,8 ± nd
18	PU2/CCA 2,5%	12,5 ± 2,7	6,9 ± 1,1	1,5 ± 0,9
19	PU2/CCA 5%	18,0 ± 4,0	6,6 ± 1,0	1,5 ± 0,6
20	PU2/CCA 10%	18,0 ± 3,8	2,8 ± 6,6	5,7 ± nd
21	PU2/CCA 15%	18,6 ± 1,7	4,9 ± nd	1,1 ± nd
22	PU2/CCA 20%	19,1 ± 3,2	6,7 ± 2,3	0,8 ± nd

a) E_f módulo elasticidade tangente, b) ϵ_{fr} deformação sob flexão, c) σ_{fm} tensão de flexão na ruptura, PU1 polioliol 1 + TDI, PU2 polioliol 2 + TDI, PU1/CCC polioliol 1 + TDI + cinza da casca de coco %, PU1/NF polioliol 1+ TDI + negro de fumo%, PU2/XQ polioliol 2 + TDI + xisto queimado%, PU2/CCA polioliol 2 + TDI + cinza da casca de arroz%, nd não determinado.

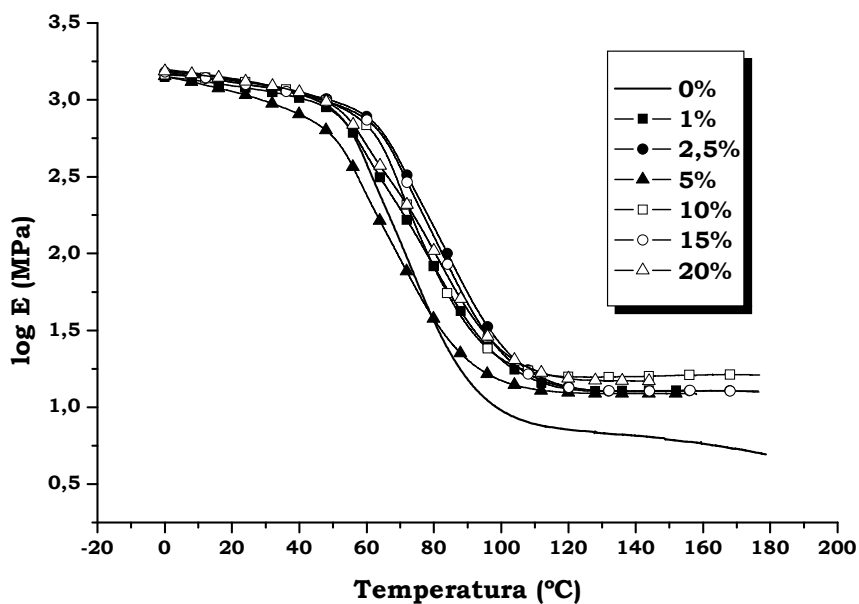


Figura 49: Variação do log E' em função da temperatura para o compósito PU1/% XQ em diferentes percentuais.

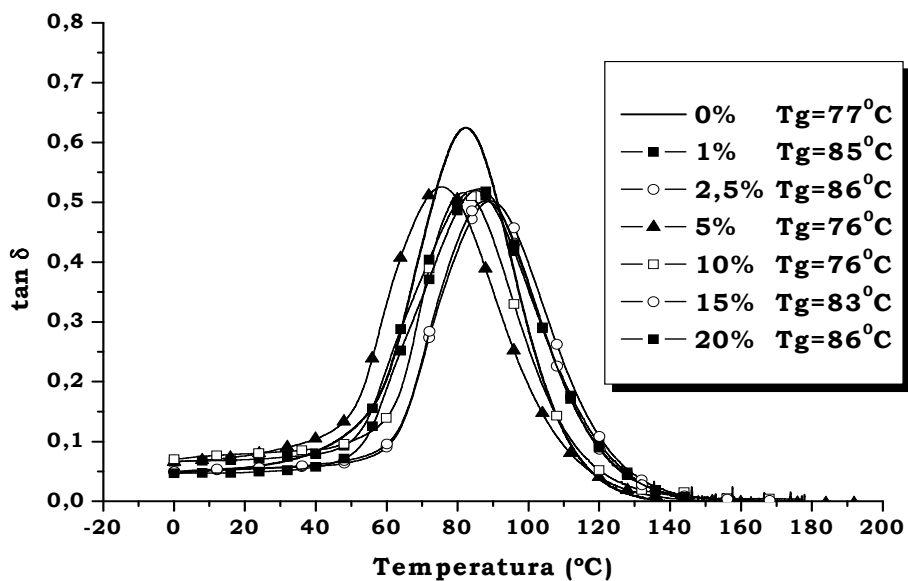


Figura 50: Variação da tan delta em função da temperatura para o compósito PU1/% XQ em diferentes percentuais.

As propriedades mecânicas dos compósitos preparados com diferentes teores de CCA foram avaliadas somente através dos dados de flexão (experimentos 17 a 22, Tabela 15). Observou-se que o módulo E' teve um valor maior para a PU2 a partir de 5% de incorporação de carga e este valor manteve-se praticamente constante até 20%. A deformação variou de forma irregular quando se adicionou de 1% até 15%, juntamente com os dados de tensão de ruptura.

Este comportamento poderia ser devido ao fato que a CCA apresenta 17,3% de matéria orgânica contendo grupos nucleofílicos que poderiam interagir com os grupos -NCO do isocianato, desta forma melhorando a interação com a matriz polimérica. Entretanto, deve ser considerado o maior tamanho das partículas da CCA, que seria responsável pela variação do valor de deformação e tensão máxima de flexão.

A influência da quantidade de carga também foi estudada para o compósito preparado com a sílica, através dos dados de DMA e de tensão-deflexão. No entanto, os ensaios de flexão foram realizados em condições experimentais distintas, no que se refere à velocidade do ensaio, célula de carga e distância entre os apoios dos demais compósitos, e por este motivo a grandeza dos dados são bastante diferente.

A Figura 51 mostra a variação do módulo E' com a temperatura para o compósito PU3/Si. Observou-se que a adição de 1 a 5% de sílica acarretou na diminuição do módulo E' , quando comparado com o módulo da PU3. Somente foi observado um pequeno aumento no módulo a partir de 10%.

A Figura 52 mostra a $\tan \delta$ em função da temperatura. Observa-se que a T_g apresentou a mesma variação do módulo E' , ou seja, diminuição do valor para as formulações com 1%, 2,5% e 5% e um pequeno aumento para as formulações com 10% e 15%. Apresentando os seguintes valores de T_g 90°C para a PU3, 82°C para a PU3/Si 1%, 77°C para a PU3/Si 2,5%, 78°C para a PU3/Si 5%, 90°C para a PU3/Si 10% e 87°C para a PU3/Si 15%.

Analisando os resultados obtidos através dos ensaios de flexão (Tabela 15) é possível confirmar os resultados obtidos através de DMA, comparando os valores do módulo de elasticidade. O maior reforço foi obtido para as formulações com 10% e 15%. Abaixo destas quantidades o módulo de elasticidade diminui. A

deformação sob flexão praticamente não se altera e a tensão de flexão máxima não varia.

Costa et al¹³², utilizando diferentes percentuais de negro de fumo, sílica, cinza de casca de arroz branca e preta, observaram-se dois comportamentos distintos em relação às cargas utilizadas: 1º) Para a cinza da casca de arroz branca e preta ocorreu diminuição no valor do módulo E' com o aumento do teor de carga até 20phr. A partir de 30, 40 e 50phr o módulo aumentou bruscamente, fato explicado pela diminuição do volume do polímero pela formação de aglomerados, resultando em um aumento do módulo que é governado primeiramente pela concentração da carga. Este mesmo comportamento foi observado para a PU1/XQ e a PU2/CCA 5%. 2º) Para as cargas comerciais sílica e negro de fumo o módulo aumentou com o aumento do teor de carga até 20phr para o negro de fumo e 30phr para a sílica, a partir deste ponto ocorreu diminuição do módulo. Esta diminuição foi atribuída pelo fato de que as concentrações de NF e de sílica chegaram ao limite máximo, onde ocorreu o empacotamento dos agregados das cargas. Desta forma foi alcançado o ponto crítico, onde a interação polímero-carga é diminuída devido à alta polaridade da sílica incompatível com a cadeia da borracha. Neste trabalho este comportamento não foi observado para o NF e nem para a Si, provavelmente devido a polaridade da PU em relação à carga.

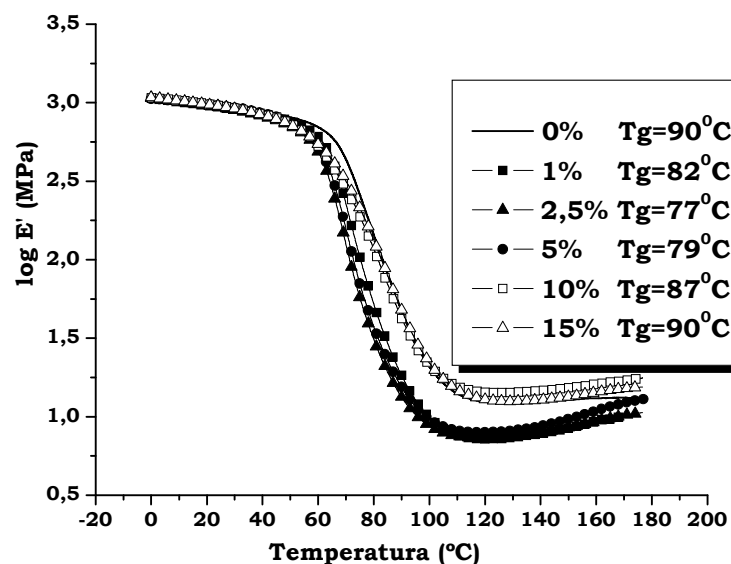


Figura 51: Variação do $\log E'$ em função da temperatura para o compósito PU3/%Si em diferentes percentuais.

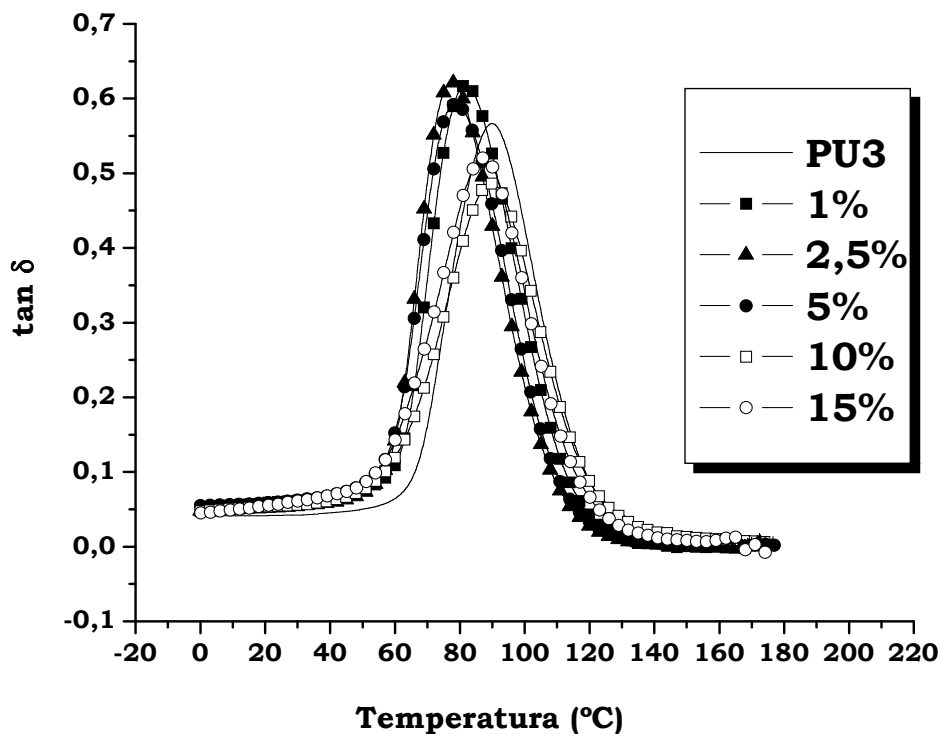


Figura 52: Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para o compósito PU3/%Si em diferentes percentuais.

5.5.1 - Densidade de Reticulação¹⁵²⁻¹⁵⁴

De acordo com a teoria da elasticidade pode-se determinar a densidade de reticulação (ρ_{ret}) para polímeros reticulados, a partir das propriedades dinâmico-mecânicas, como o módulo elástico¹⁵², conforme é mostrado na equação 10^{11,155}:

$$E' = 3\rho_{ret}RT \quad (10)$$

onde:

- E' é o módulo elástico, (obtido na região do *plateau* elástico, 40°C acima da T_g);
- R é a constante universal dos gases (8,32 J.K⁻¹.mol⁻¹);
- T é a temperatura absoluta (K);

- ρ_{ret} é a densidade de reticulação em ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

A Tabela 16 mostra os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), do módulo de elasticidade (E'), da densidade (ρ) e da densidade de reticulação (ρ_{ret}) das amostras. Estes valores foram determinados através da técnica de densimetria e através das análises de DMA.

Nos experimentos de 1 a 3 observou-se a influência da funcionalidade do polioliol nas propriedades das poliuretanas. Quanto maior a funcionalidade, maior a densidade de reticulação e maior o valor do módulo E' ¹⁶. Os valores obtidos estão na mesma ordem de grandeza de poliuretanas obtidas a partir de óleos vegetais^{16,23,98,148,156}.

Nos experimentos de 4 a 9 e 14 a 18, foi analisado o efeito do aumento do teor de carga nas propriedades dos compósitos preparados com XQ e Si. Observou-se que à medida que aumentou o teor de XQ, aumentou a densidade de reticulação das amostras e o módulo E' , exceto para PU1/XQ15% quando comparados os valores com a PU1. Para os compósitos com Si estes apresentaram comportamento aleatório quanto ao valor da T_g , do módulo E' devido ao tamanho da partícula. Em relação à densidade das amostras e à densidade de reticulação, observou-se que estas foram aumentando regularmente com o aumento da incorporação de Si quando se comparam os estes valores com a PU3.

Nos experimentos 1, 7, 10 e 11 pode-se analisar a influência das cargas XQ, CCC e NF para as composições preparadas com a PU1. Observou-se que o compósito preparado com NF apresentou menor densidade em relação às demais cargas, inclusive para a PU1 (sem carga). Os compósitos preparados com CCC apresentaram maiores valores para o módulo E' e de densidade de reticulação.

Nos experimentos 2, 12 e 13 pode-se analisar a influência das cargas CCA e NF para as composições preparadas com a PU2. Observa-se novamente que o compósito preparado com NF apresentou menor densidade em relação a CCA, inclusive para a PU2 (sem carga).

Nos experimentos 3, 20, 21 e 22 observou-se que as argilas comparadas com a PU3 mostram uma tendência de aumento dos valores de densidade das amostras, mas em relação a densidade de reticulação observou-se uma leve diminuição.

Tabela 16: Resultados obtidos partir das análises de DMA e medidas de densidade.

Exp	PU/ Carga	Tg (°C)	E' (MPa)	ρ_{amos} (g.cm⁻³)	ρ_{ret} (mol.m⁻³)
1	PU1	77	0,8615	1,119	118
2	PU2	82	0,9735	1,127	134
3	PU3	90	1,0863	0,861	150
4	PU1/XQ 1%	85	0,9767	1,109	134
5	PU1/XQ 2,5%	86	1,4047	1,117	193
6	PU1/XQ 5%	76	1,1042	1,141	152
7	PU1/XQ 10%	76	1,1089	1,179	152
8	PU1/XQ 15%	83	1,0220	1,206	140
9	PU1/XQ 20%	86	1,1443	1,233	157
10	PU1/CCC 10%	89	1,3073	1,146	179
11	PU1/NF 10%	79	0,9756	1,085	134
12	PU2/NF 10%	92	0,8300	1,028	114
13	PU2/CCA 10%	87	1,0083	1,111	139
14	PU3/Si 1%	82	0,8658	0,870	120
15	PU3/Si 2,5%	77	1,1339	0,875	156
16	PU3/Si 5%	79	0,9918	0,891	136
17	PU3/Si 10%	87	1,2797	0,911	176
18	PU3/Si 15%	90	1,1021	0,920	151
19	PU3/NF 10%	81	0,9035	0,907	125
20	PU3/XR 10%	89	1,0382	0,912	126
21	PU3/CT10%	79	0,9929	0,911	136
22	PU3/Pit10%	81	1,0856	0,893	149
23	PU3/RR10%	86	1,0374	0,910	140

PU1 polioliol 1+ TDI, PU2 polioliol 2 + TDI, PU3 polioliol 3 + TDI, PU1/CCC polioliol 1+ TDI+ cinza da casca de coco %, PU1/NF polioliol 1+ TDI + negro de fumo%, PU2/NF polioliol 2+ TDI + negro de fumo%, PU2/XQ polioliol 2 + TDI + xisto queimado%, PU2/CCA polioliol 2 + TDI + cinza da casca de arroz%, PU3/XR% polioliol 3 + TDI+ xisto retornado, PU3/NF% polioliol 3 + TDI + negro de fumo, PU3/Si% polioliol 3 + TDI + sílica, PU3/RR polioliol 3 + TDI + argila RR, PU3/Pit polioliol 3 + TDI + argila Pit, PU3/CT polioliol 3 + TDI + argila CT, Tg temperatura de transição vítrea, ρ_{ret} . densidade de reticulação e ρ_{amos} densidade da amostra.

Os dados de literatura¹⁰⁵ indicam que o módulo elástico de um material compósito deve ser independente do tamanho de partícula da carga. Entretanto, observações experimentais mostram que ocorre aumento no módulo E' , quando o tamanho da partícula decresce. Michel et al¹⁶³ estudaram a influência do tamanho das partículas no comportamento mecânico de PU's reforçadas com sílica e carbonato de cálcio. Os dados experimentais mostraram que o valor do módulo E' diminuiu quando o tamanho das partículas aumentou. No entanto observou-se nos experimentos 3, 17, 19-23 um comportamento diferente ao descrito na literatura. O compósito preparado com Si, carga com maior tamanho de partícula, apresentou maior módulo E' e maiores densidades de amostras e de reticulação. Entretanto a sílica apresenta uma alta área superficial, isto é maior área de interação e maior volume do poro.

Apesar dos efeitos entre a carga e a matriz não serem totalmente conhecidos acredita-se que o reforço ocorre devido também às forças de interação entre a PU e a carga. Desde forças de Van der Waals até ligações químicas provenientes da reação do grupo OH^- com o grupo $-\text{NCO}$.

5.5.2 - Ensaio de Dureza

A dureza mede a resistência à penetração, ou ao risco e tem nítida correlação com a rigidez mecânica, já que para riscar ou penetrar, ligações químicas devem ser rompidas. A área da marca superficial formada ou a sua profundidade são medidas e correlacionadas com um valor numérico que representa a dureza do material.

Os valores médios de dureza Shore D obtidos para as diferentes formulações dos materiais estão apresentados na Tabela 17. As medidas foram feitas a 3s, 15s e 30s em seis pontos distribuídos sobre a amostra. Por meio dos valores obtidos da dureza, verificou-se que este valor foi diminuindo com o tempo de 3s, 15s e 30s, pois as cadeias vão se arranjando e cedem à indentação, estes dados estão em conformidade aos relatados na literatura^{23,134}.

A dureza está diretamente relacionada com as forças de ligações entre os átomos, íons ou moléculas, assim como, com a rigidez mecânica. Logo, se esperava que devido ao fato das PU1, PU2 e PU3, terem sido obtidas com polióis de

diferentes funcionalidades, estas diferenças se refletissem na dureza, pois os materiais apresentaram diferenças no módulo de elasticidade e na densidade de reticulação (Tabela 16). No entanto, isto não foi observado, conforme mostrado na Tabela 17 (experimentos 1, 2 e 3), mostrando a pouca sensibilidade do método.

Tabela 17: Valores de Dureza Shore D dos Compósitos.

Exp	PU/carga	Carga (%)	T=3s	T=15s	T=30s
1	PU1	0	72 ± 1	72 ± 0	71 ± 1
2	PU2	0	72 ± 2	71 ± 2	70 ± 1
3	PU3	0	73 ± 1	72 ± 1	72 ± 1
4	PU1/NF	1	73 ± 1	71 ± 1	70 ± 1
5		2,5	66 ± 0	64 ± 1	62 ± 3
6		5	70 ± 0	68 ± 1	66 ± 2
7		10	72 ± 1	70 ± 2	70 ± 2
8		15	71 ± 1	71 ± 1	70 ± 1
9		20	74 ± 1	73 ± 1	73 ± 2
10	PU1/XQ	1	73 ± 1	72 ± 1	71 ± 1
11		2,5	72 ± 1	71 ± 2	69 ± 2
12		5	73 ± 1	71 ± 1	71 ± 1
13		10	73 ± 1	72 ± 1	71 ± 1
14		15	72 ± 1	71 ± 1	69 ± 1
15		20	76 ± 0	75 ± 0	74 ± 0
16	PU2/CCA	1	75 ± 1	74 ± 1	73 ± 1
17		2,5	74 ± 1	73 ± 1	72 ± 1
18		5	74 ± 1	73 ± 1	73 ± 1
19		10	75 ± 1	74 ± 1	74 ± 1
20		15	76 ± 1	75 ± 1	74 ± 1
21		20	65 ± 0	64 ± 1	62 ± 1
22	PU3/XR	1	74 ± 0	73 ± 0	72 ± 0
23		2,5	75 ± 1	74 ± 1	73 ± 1
24		5	74 ± 1	73 ± 1	73 ± 1
25		10	75 ± 1	74 ± 1	74 ± 1
26		15	77 ± 0	76 ± 0	75 ± 0
27		20	77 ± 0	76 ± 1	76 ± 1
28	PU3/Si	1	73 ± 0	72 ± 1	71 ± 1
29		2,5	74 ± 1	73 ± 1	72 ± 1
30		5	74 ± 0	72 ± 1	72 ± 1
31		10	76 ± 0	74 ± 1	74 ± 0
32		15	78 ± 0	77 ± 0	76 ± 0

PU1 polioliol 1+ TDI, PU2 polioliol 2 + TDI, PU3 polioliol 3 + TDI, PU1/NF polioliol 1+ TDI + negro de fumo %, PU2/XQ polioliol 2 + TDI + xisto queimado %, PU2/CCA polioliol 2 + TDI + cinza da casca de arroz %, PU3/XR polioliol 3 + TDI + xisto retornado, PU3/Si polioliol 3 + TDI + sílica %, T=3s tempo de 3s, T=15s tempo de 15 s, T=30s tempo de 30s.

A literatura relata que a adição de diferentes quantidades de carga promoveu o aumento na dureza dos compósitos^{105·106·117·131·157}.

Ao analisarmos a influência da quantidade de carga na dureza dos compósitos, observou-se que em geral, não ocorreu uma variação significativa na dureza. No entanto, as composições com maiores teores (15-20%), mostraram uma tendência ao aumento, conforme pode ser observado para a PU1, PU1/NF e PU1/XQ (experimentos 1, 9 e 15). Este mesmo comportamento foi observado para a PU2 e a PU2/CCA (experimentos 2, 19 e 20). Para a PU3 e seus compósitos com XR e Si (experimentos 3, 22-27 e 28-32, respectivamente) observou-se que a dureza aumenta já a partir da incorporação de 2,5% de carga.

Apesar de ter sido observado que a dureza dos compósitos apresentou uma tendência ao aumento com maiores teores de cargas, deve-se considerar o fato que existe uma crescente dificuldade de preparação destes, na medida em que são incorporados maiores teores de carga (20%). Portanto, escolheu-se a percentagem de 10%, para se estudar a influência do tipo de carga na dureza.

A Tabela 18 mostra os dados referentes à dureza dos compósitos com diferentes cargas no percentual de 10%.

Tabela 18: Valores de Dureza Shore D dos Compósitos a 10%.

PU- Carga 10%		T=3s	T=15s	T=30s
1	PU1	72 ± 1	72 ± 0	71 ± 1
2	PU1/NF	72 ± 1	70 ± 2	70 ± 2
3	PU1/XO	73 ± 1	72 ± 1	71 ± 2
4	PU1/CCC	75 ± 1	74 ± 1	73 ± 0
5	PU2	72 ± 2	71 ± 2	70 ± 1
6	PU2/CCA	75 ± 1	74 ± 1	74 ± 1
7	PU2/NF	76 ± 0	76 ± 0	75 ± 0
8	PU3	73 ± 1	72 ± 1	72 ± 1
9	PU3/XR	75 ± 1	74 ± 1	74 ± 1
10	PU3/NF	72 ± 1	70 ± 2	70 ± 2
11	PU3/Si	76 ± 0	74 ± 1	74 ± 0
12	PU3/Pit	71 ± 1	70 ± 0	69 ± 0
13	PU3/RR	73 ± 1	72 ± 0	71 ± 0
14	PU3/CT	76 ± 1	74 ± 1	76 ± 1

PU1 polioli 1 + TDI, PU2 polioli 2 + TDI, PU3 polioli 3 + TDI, PU1/CCC polioli 1+TDI + cinza da casca de coco, PU1/NF polioli 1+ TDI+ negro de fumo, PU2/NF polioli 2+ TDI + negro de fumo, PU2/XQ polioli 2 +TDI + xisto queimado, PU2/CCA polioli 2 + TDI + cinza da casca de arroz, PU3/NF polioli 3 + TDI + negro de fumo, PU3/XR polioli 3 + TDI + xisto retortado, PU3/Si polioli 3 +TDI + sílica, PU3/Pit polioli 3 +TDI + argila Pit, PU3/CT polioli 3 +TDI + argila CT, PU3/RR polioli 3 +TDI + argila RR, T=3s tempo de 3s, T=15s tempo de 15s, T=30s tempo de 30s.

Para os compósitos preparados com a PU1, observou-se que o NF não proporcionou aumento da dureza, no entanto, o XQ e a CCC apresentaram maiores resultados quando comparados com a PU1. Para os compósitos preparados com a PU2 não foram observados variação significativa com a adição de NF e CCA Os compósitos preparados com a PU3/Si acarretou aumento na dureza, provavelmente devido à maior dureza da sílica. Das três argilas utilizadas somente a CT apresentou aumento significativo na dureza.

5.5.3 - Análise da Estabilidade Térmica

Os compósitos foram analisados por TGA em atmosfera inerte de N₂ na faixa de temperatura de 20°C na 900°C, na velocidade de 10°C/min, a fim de investigar a estabilidade térmica dos materiais obtidos em função do tipo e das diferentes percentagens de cargas.

Influência do Tipo de Carga

Nas Figuras 53 e 54 são mostrados os termogramas referentes à perda de massa e à DTG da PU1 e dos compósitos preparados com diferentes cargas. Nenhuma perda de massa significativa foi observada na faixa da temperatura ambiente até cerca de 200°C. A adição de cargas não acarretou em mudanças no perfil do termograma. No entanto, observou-se que a presença de água proporcionou a diminuição da estabilidade térmica da PU, exceto para o NF para o qual não foi observado este comportamento.

Comparando as curvas da PU1 e dos compósitos observou-se que o processo de degradação ocorre em três estágios: a primeira etapa entre 210°C e 350°C que corresponde à degradação da ligação uretana^{77·109}, a segunda etapa que ocorre entre 360°C e 500°C correspondendo à etapa de degradação do poliál e por fim a terceira etapa corresponde à degradação da carga. A quantidade de resíduo variou em função da carga ao término do ensaio. À temperatura de 800°C, o NF apresentou 3%, a CCC 8% e o XQ 10% de resíduo. Esta diferença deve-se à composição química das cargas, conforme descrito anteriormente.

Nas Figuras 55 e 56 são mostrados os termogramas referentes à perda de massa e a DTG da PU2 e dos compósitos preparados com CCA e NF. O perfil apresentado é bastante semelhante ao perfil dos sistemas preparados com a PU1 mostrado na Figura 53. Embora tenha sido observado que a estabilidade térmica aumentou levemente. A quantidade de resíduo para a CCA foi de 8,8% e para o NF, 3,4%, à temperatura de 800°C.

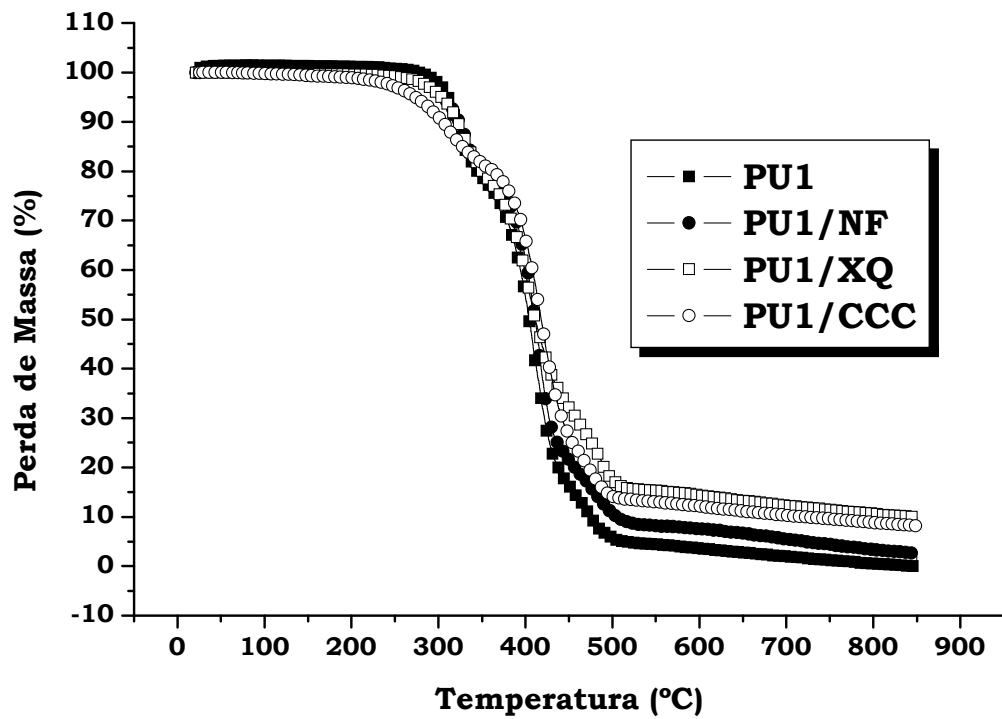


Figura 53: Curva de TGA para a PU1 e compósitos preparados com 10% das cargas NF, XQ e CCC.

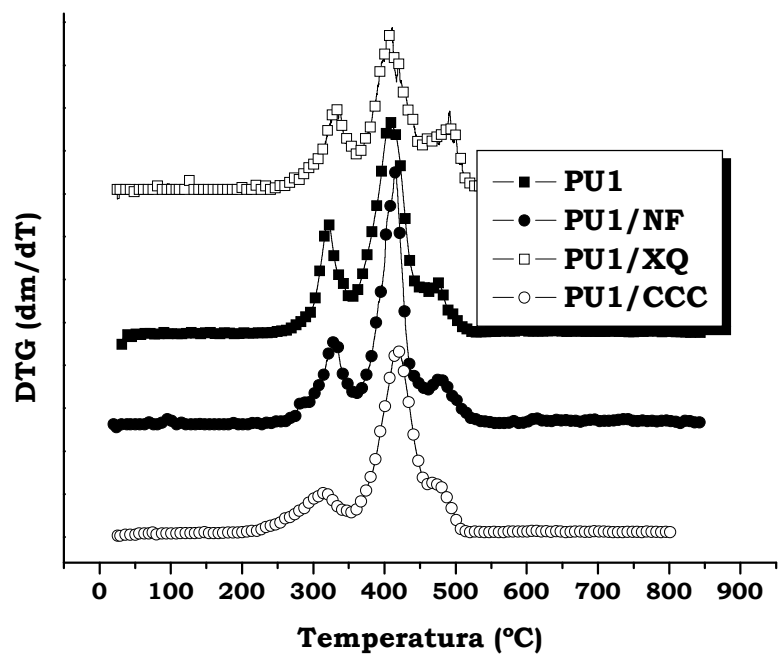


Figura 54: Curva de DTG para a PU1 e compósitos preparados com 10% das cargas NF, XQ e CCC.

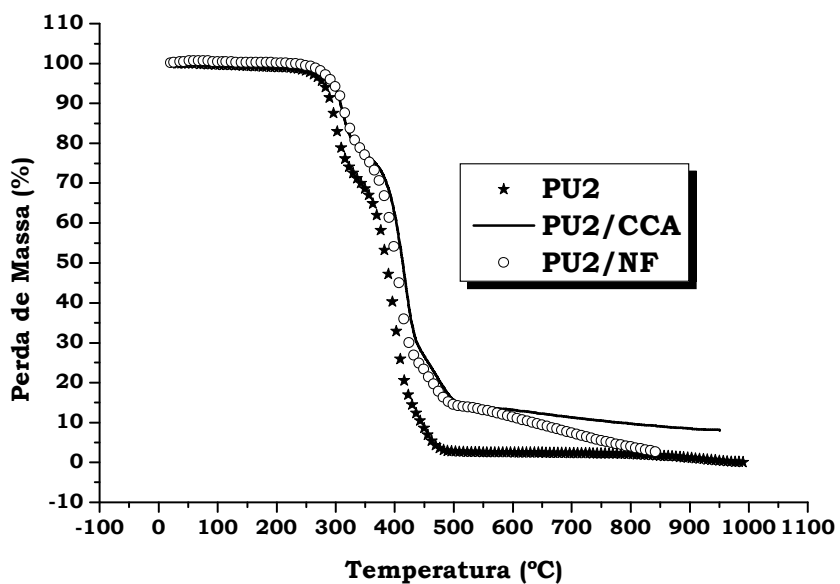


Figura 55: Curva de TGA para a PU2 e os compósitos preparados com 10% das cargas CCA e NF.

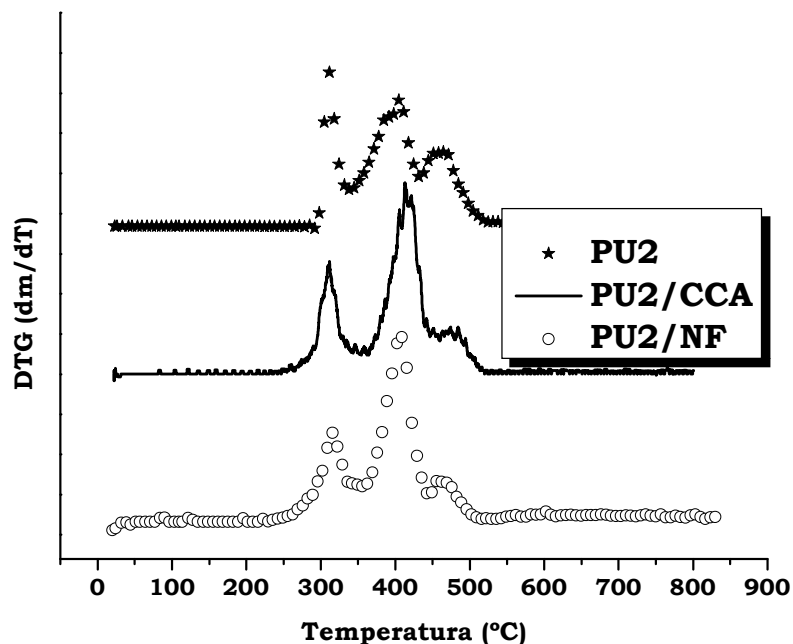


Figura 56: Curva de DTG para a PU2 e os compósitos preparados com 10% das cargas CCA e NF.

Nas Figuras 57 e 58 são mostrados os termogramas referentes à perda de massa e à DTG, respectivamente, da PU3 e dos compósitos preparados com 10% de Si, CT, RR e Pit. Praticamente não foi observada variação na estabilidade térmica dos compósitos preparados com as diferentes cargas e o perfil do termograma também não se alterou. No entanto, as diferenças apresentadas estão na quantidade de resíduo gerado. Observou-se que a PU3 ainda apresentava 2,2% de massa residual embora, esperava-se que nesta temperatura já tivesse ocorrido total decomposição do material. Este resultado refletiu-se no resíduo dos compósitos, para o compósito preparado com sílica e a argila RR restaram 11% de resíduo, já o compósito preparado com a argila CT apresentou 12% e o compósito preparado com a Pit apresentou 10%.

Através da DTG é possível observar que ocorreram três etapas de degradação, conforme descrito anteriormente para os demais sistemas estudados.

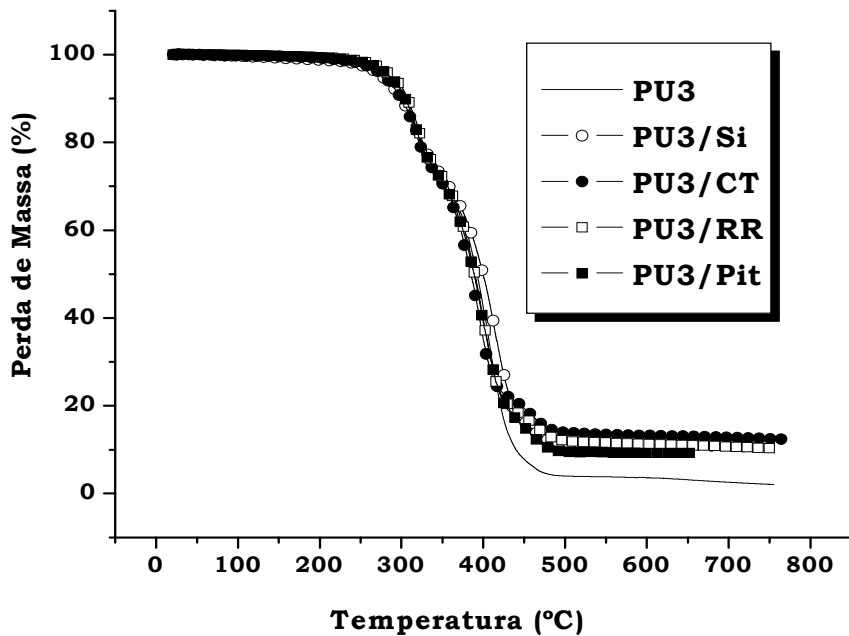


Figura 57: Curva de TGA para os compósitos preparados com 10% das cargas Si, CT, RR e PIT.

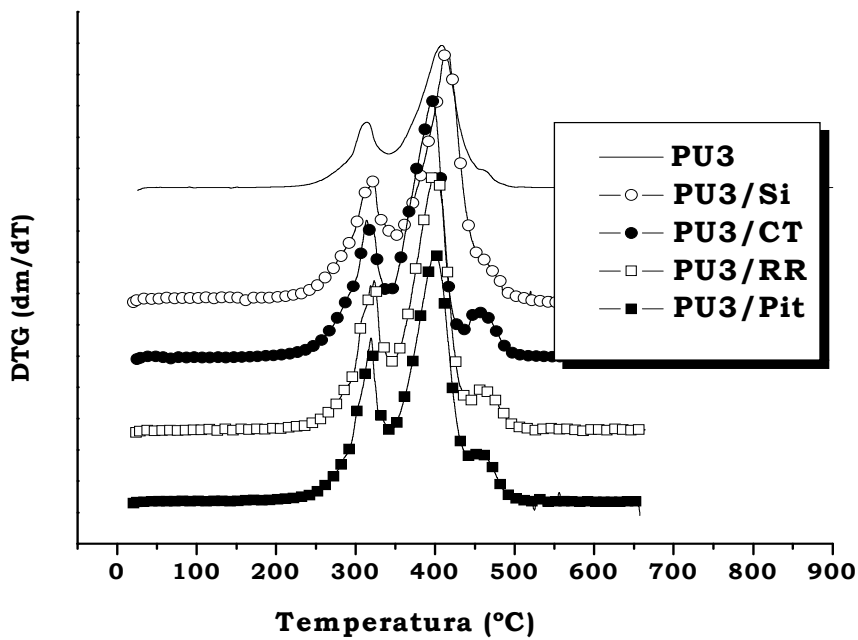


Figura 58: Curva de DTG para os compósitos preparados com a PU3 e as cargas Si, CT, RR e PIT.

Influência da Quantidade de Carga

A influência da quantidade de carga foi estudada para o compósito preparado com XQ, que apresentou o melhor conjunto de propriedades e para o compósito preparado com sílica, que seria o compósito de referência, por ser uma carga muito utilizada industrialmente.

Segundo a literatura¹³¹, um aumento da quantidade de carga em uma formulação, tende a aumentar a estabilidade térmica, formando uma barreira contra a degradação. No estudo de formulações de borracha natural com diferentes concentrações de negro de fumo e silicato de alumínio, realizado por Oliveira, S. M.¹³¹ foi observado que o aumento da concentração de carga, tanto de negro de fumo como de silicato de alumínio, melhora a estabilidade térmica do material. Pois se faz necessário que seja fornecido mais energia na forma de calor para que as ligações sejam rompidas e o compósito sofra degradação a temperaturas mais elevadas. No entanto, para os termogramas dos compósitos preparados com PU1/XQ mostrados na Figura 59, observou-se que o aumento da concentração de XQ, não promoveu aumento da estabilidade térmica do compósito. Pelo contrário, observou-se uma leve tendência à diminuição da estabilidade, pois a temperatura inicial de degradação é diminuída em relação a PU1 sem carga.

Foram observadas, ainda, três etapas no processo de decomposição referentes à degradação da ligação uretana, degradação do polioliol e por último a degradação da carga, conforme esperado. Observou-se também que ocorre um aumento no teor de cinzas, proporcional a quantidade de XQ adicionado na formulação.

Este comportamento também foi observado para o compósito preparado com a sílica, conforme mostrado na Figura 60.

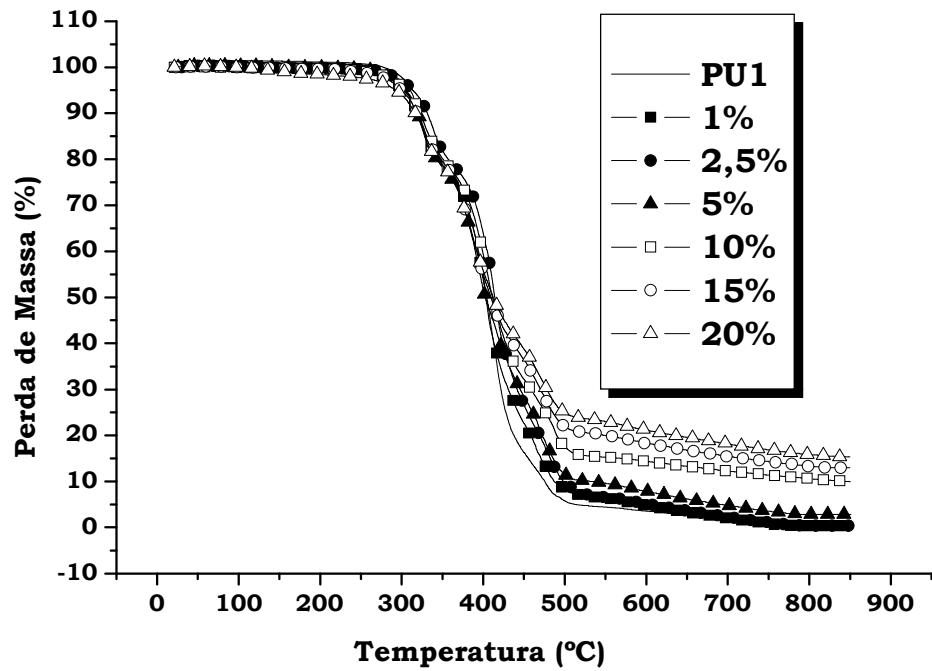


Figura 59: Curva de TGA para a PU1 e para os compósitos PU1/XQ com diferentes percentuais.

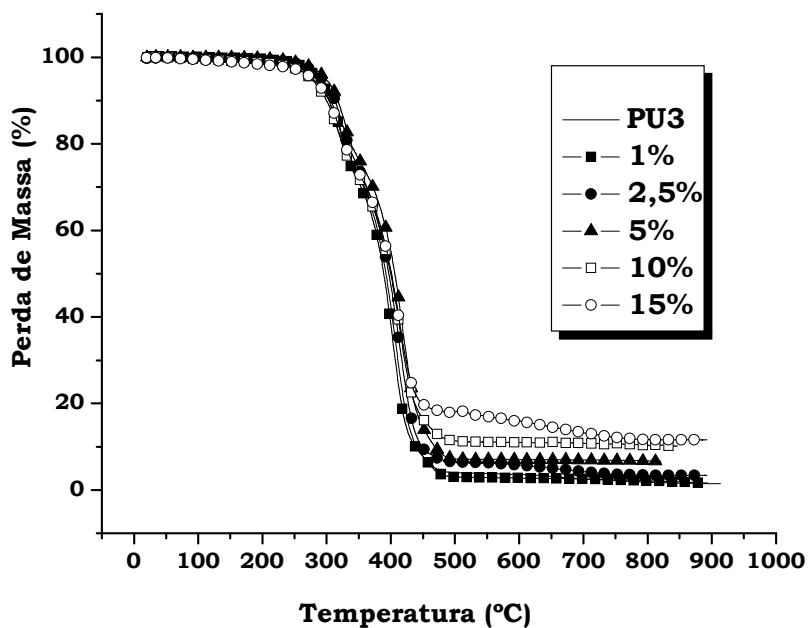


Figura 60: Curva de TGA para a PU3 e para os compósitos PU1/Si com diferentes percentuais.

6 - Conclusões

As reações de transesterificação, esterificação e eterificação utilizando diferentes catalisadores e condições reacionais não formaram monoglicerídeos.

A reação de hidroxilação do óleo de soja com ácido per fórmico “in situ” mostrou-se como uma excelente alternativa para obtenção de polióis. Foram obtidos polióis-formiatos com diferentes funcionalidades, conforme o tempo e a temperatura empregados na reação.

A reação dos polióis-formiatos com TDI formaram PU's elastoméricas rígidas e a adição das cargas xisto queimado, xisto retornado, cinza da casca de coco, cinza da casca de arroz, negro de fumo, sílica e as argilas Campo do Tenente, Pitanga e Rio do Rastro, nas composições ponderais de 1%, 2,5%, 5%, 10%, 15%, e 20% formaram compósitos.

A influência do tipo de carga foi analisada através dos dados de DMA, TGA e dureza, observando-se que:

O xisto queimado foi a melhor carga para os compósitos com a PU1, pela análise do conjunto das propriedades mecânicas.

Para os compósitos preparados com a PU2, a adição de cinza da casca de arroz de forma geral melhorou as propriedades mecânicas.

Para os compósitos preparados com a PU3, o xisto retornado, apresentou melhores propriedades mecânicas obtidas através das análises e DMA e ensaios de flexão;

As argilas não apresentaram comportamento típico de cargas reforçantes;

A dureza dos materiais não variou significativamente.

Através da microscopia eletrônica de varredura pode-se observar a superfície dos compósitos preparados com as diferentes cargas. Não foi verificada a formação de aglomerados para nenhum sistema estudado, no entanto, para certos sistemas como os compósitos preparados com CCC, foi observada a presença de vazios.

A estabilidade térmica das PU's e dos compósitos foram analisados por TGA, observou-se que as PU's apresentaram estabilidade térmica até 210°C. A adição de carga não acarretou em mudanças significativas no perfil do

termograma. O processo de degradação ocorreu em três estágios para todos os sistemas estudados.

A maior contribuição deste trabalho está na utilização do óleo de soja hidroxilado, como matéria-prima na preparação de PU's. Este material mostrou-se como um potencial substituinte aos polióis obtidos via petroquímica.

7- Referências Bibliográficas

1. Lima, J. R. d.; Silva, R. B.; Silva, C. C. M. d.; Santos, L. S. S. d.; Santos Jr, J. R. d.; Moura, E. M.; Moura, C. V. R. d. Biodiesel de Babaçu (*Orbignya sp.*) Obtido por via Etanólica. *Quim. Nova* **2007**, 30 (3), 600-603.
2. Schuchardt, U.; Ribeiro, M. L.; Gonçalves, A. R. A Indústria Petroquímica no Próximo Século: Como Substituir o Petróleo Como Matéria-Prima? *Quim. Nova* **2001**, 24 (2), 247-251.
3. Reyes, R.; Peralta-Zamora, P.; Durán, N. Hidrólise Enzimática de Casca de Arroz Utilizando-se Celulases, Efeito de Tratamentos Químicos e Fotoquímicos. *Quim. Nova* **1998**, 21 (2), 140-143.
4. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J. Natural Fats and Oils-Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27 (1), 41-62.
5. Li, F.; Marks, D. W.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U. Fish Oil Thermosetting Polymers: Synthesis, Structure, Properties and their Relationships. *Polymer* **2000**, 41, 7925-7939.
6. Li, F.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U. Fish Oil Thermosetting Polymers: Creep and Recovery Behavior. *Polymer* **2000**, 41, 4849-4862.
7. Wool, R. P.; Kusefoglu, S. H.; Khot, S. N.; Zhao, R.; Palmese, G.; Boyd, A.; Fisher, C.; Bandypadhyay, S.; Paesano, A.; Dhurjati, P.; LaScala, J.; Williams, G.; Gibbons, K.; Bryner, M.; Rhinehart, J.; Robison, A.; Wang, C.; Soultoukis, C. Affordable Composites From Renewable Sources (ACRES). *Polymer Preprints* **1998**, 90.
8. Shogren, R. L. Preparation and Characterization of a Biodegradable Mulch: Paper Coated with Polymerized Vegetable Oils. *Polymer Preprints* **1998**, 39 (2), 91-92.
9. Moretto, E.; Fett, R. *Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análise)*; segunda ed.; Florianópolis, 1989.
10. Hill, K. Fats and Oils as Oleochemical Raw Materials. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72 (7), 1255-1264.
11. Zobelein, H. Renewable Resources for the Chemical Industry. *Inform* **1992**, 3 (6), 721-725.
12. Brasil, M. C. Estudo Comparativo de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química - Dissertação de Mestrado, 2000.

13. Guo, A.; Petrovic, Z. S.; Cho, Y. Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols. *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3900-3910.
14. Guo, A.; Javni, I.; Petrovic, Z. S. Rigid Polyurethane Foams Based on Soybean Oil. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 467-473.
15. Zlatanić, A.; Petrovic, Z. S.; Dusek, K. Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks. *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 1048-1056.
16. Zlatanić, A.; Lava, C. C.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2003**, *42*, 809-819.
17. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Biermann, U.; Metzger, J. O.; Galià, M. Synthesis and Characterization of Polyurethanes from Epoxidized Methyl Oleate Based Polyether Polyols as Renewable Resources. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 634-645.
18. Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10* (1-2), 49-52.
19. Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Javni, I. Structure and Properties of Polyurethane Prepared from Triglycerides Polyols by Ozonolysis. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 713-719.
20. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P. Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: I. Elastomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *84*, 55-63.
21. Tran, P.; Graiver, D.; Narayan, D. Ozone-Mediated Polyol Synthesis from Soybean Oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2005**, *82* (9), 653-659.
22. Lligadas, G.; Ronda, J. C.; Galià, M.; Cádiz, V. Poly(ether urethane) Networks from Renewable Resources as Candidate Biomaterials: Synthesis and Characterization. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 686-692.
23. Petzhold, C. L.; Gerbase, A. E.; Costa, A. P. O.; Monteavaro, L. L.; Samios, D.; Silva, E. O. d. Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2005**, *82* (5), 365-371.
24. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9* (3), 199-210.
25. Soares, B. G.; Rezende, S. M. d.; Coutinho, F. M. B. Aplicação de Resinas Sulfônicas como catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15* (3), 186-192.
26. Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1986**, *63* (10), 1375-1380.

27. Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mouts, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1984**, *61* (10), 1638-1643.
28. Siler-Marinkovic, S.; Tomasevic, A. Transesterification of Sunflower Oil *in Situ*. *Fuel* **1998**, *77* (12), 1389-1391.
29. Ma, F.; Hanna, M. A. Biodiesel Production: a Review. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 1-15.
30. Hoydonckx, H. E.; De Vos, D. E.; Chavan, S. A.; Jacobs, P. A. Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals. *Topics in Catalysis* **2004**, *27* (1-4), 83-96.
31. Dolui, S. K.; Karak, N.; Dutta, N. Synthesis and Characterization of Polyester Resins based on Nahar Seed Oil. *Prog. Org. Coat* **2004**, *49*, 146-152.
32. Abigor, R. D.; Obibuzor, J. U.; Okiy, D. A. Recovery of Oil *via* Acid-Catalyzed Transesterification. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2003**, *80* (1), 77-80.
33. Tang, Y. W.; Labow, R. S.; Santerre, J. P. Enzyme Induced Biodegradation of Polycarbonate-Polyurethanes: Dose Dependence Effect of Cholesterol Esterase. *Biomaterials* **2003**, *24*, 2003-2011.
34. Biermann, U.; Metzger, J. O. Catalytic C,C-bond Forming Additions to Unsaturated Fatty Compounds. *Topics in Catalysis* **2004**, *27* (1-4), 119-130.
35. Yarmo, M. A.; Alimuniar, A.; Ghani, R. A.; Sulaiman, A. R.; Ghani, M.; Omar, H.; Malek, A. Transesterification products from the metathesis reaction of palm oil. *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, *76*, 373-379.
36. Gryglewicz, S. Rapeseed Oil Methyl Esters Preparation Using Heterogeneous Catalysts. *Bioresource Technology* **1999**, *70*, 249-253.
37. De Filippis, P.; Giavarini, C.; Scarsella, M.; Sorrentino, M. Transesterification Processes for Vegetable Oils:A Simple Control Method of Methyl Ester Content. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1995**, *72* (11), 1399-1404.
38. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Einloft, S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z. New metal Catalysts for Soybean Oil Transesterification. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2003**, *80* (6), 601-604.
39. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Doskocil, E. J.; Goff, M. J.; Mankidy, P. J. Transesterification of Soybean Oil With Zeolite and metal Catalysts. *App. Catal. A:General* **2004**, *257*, 213-223.
40. Muniyappa, P. R.; Brammer, S. C.; Nouredini, H. Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-product. *Bioresource Technology* **1996**, *56*, 19-24.

41. Reis, S. C. M. d.; Lachter, E. R.; Nascimento, R. S. V.; Rodrigues Júnior, J. A.; Reid, M. G. Transesterification of Brazilian Vegetable Oils with Methanol over Ion-Exchange Resins. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2005**, *82*, 661-665.
42. Leclercq, E.; Finiels, A.; Moreau, C. Transesterification of Rapeseed Oil in the Presence of Basic Zeolites and Related Solid Catalysts. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2001**, *78* (11), 1161-1165.
43. Basri, M.; Heng, A. C.; Razak, C. N. A.; Wan Yunus, W. M. Z.; Ahmad, M.; Rahman, R. N. A.; Ampon, K.; Salleh, A. B. Alcoholysis of Palm Oil Mid-Fraction by Lipase from *Rhizopus rhizopodiformis*. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1997**, *74* (2), 113-116.
44. Nouredini, H.; Harmeier, S. E. Enzymatic Glycerolysis of Soybean Oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1998**, *75* (10), 1359-1365.
45. Howard, G. T. Biodegradation of Polyurethane: a Review. *International Biodeterioration & Biodegradation* **2002**, *49*, 245-252.
46. McNeill, G. P.; Shimizu, S.; Yamane, T. High-Yield Enzymatic Glycerolysis of Fats and Oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1991**, *68* (1), 1-5.
47. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G. Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *109*, 37-44.
48. Garcia, H. S.; Yang, B.; Parkin, K. L. Continuous Reactor for Enzymic Glycerolysis of Butteroil in the Absence of Solvent. *Food Research International* **1996**, *28* (6), 605-609.
49. Schuchardt, U.; Vargas, R. M.; Gelbard, G. Alkylguanidines as Catalysts for the Transesterification of Rapeseed Oil. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *99*, 65-70.
50. Kumar, G. S.; Ghogare, A.; Mukesh, D. Synthesis of Alkyds Involving Regioselective Lipase-Catalyzed Transesterification in Organic Media. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 35-45.
51. Oliveira, D.; Oliveira, J. V.; Faccio, C.; Menoncin, S.; Amroginski, C. Influência das Variáveis de Processo na Alcoólise Enzimática de Óleo de Mamona. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* **2004**, *24* (2), 178-182.
52. Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica. *Quim. Nova* **2007**, *30* (3), 667-676.
53. Silva, C. L. M. d. Obtenção de Ésteres Etílicos a Partir da Transesterificação do Óleo de Andiroba com Etanol. Universidade Estadual de Campinas - Dissertação de Mestrado, 2005.

54. Beers, A. E. W.; Spruijt, R. A.; Nijhuis, T. A.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. Esterification in a Structured Catalytic Reactor with Counter-Current Water Removal. *Catal. Today* **2001**, *66*, 175-181.
55. Barrault, J.; Pouilloux, Y.; Abro, S.; Vanhove, C. Esterification of Glycerol with Fatty Acids in the Presence of Ion-Exchange Resins Preparation of Monoglycerides. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, *149*, 243-254.
56. Nouredini, H.; Medikonduru, V. Glycerolysis of Fats and Methyl Esters. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1997**, *74* (4), 419-425.
57. Barrault, J.; Pouilloux, Y.; Clacens, J. M.; Vanhove, C.; Bancquart, S. Catalysis and Fine Chemistry. *Catalysis Today* **2002**, *75*, 177-181.
58. Ramu, S.; Lingaiah, N.; Devi, P.; Prasad, R. B. N.; Suryanarayana, I.; Sai Prasad, P. S. Esterification of Palmitic Acid with Methanol Over Tungsten Oxide Supported on Zirconia Solid Acid Catalysts: Effect of Method of Preparation of the Catalyst on its Structural Stability and Reactivity. *App. Catal. A:General* **2004**, *276*, 163-168.
59. Aracil, J.; Sánchez, N.; Martínez, M. Selective Esterification of Glycerine to 1-Glycerol Monooleate 1. Kinetic Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1524-1528.
60. Alvarez, C. M.; Sastre, E.; Pariente, J. P. Solid catalysts for the Synthesis of Fatty Esters of Glycerol, Polyglycerols and Sorbitol from Renewable Resources. *Topics in Catalysis* **2004**, *27* (1-4), 105-117.
61. Ko, E. I.; Maurer, S. M. Structural and Acidic Characterization Of Niobia Aerogels. *J. Catalysis* **1992**, *135*, 125-134.
62. Tanabe, k. Catalytic Application of Niobium Compounds. *Catal. Today* **2003**, *78*, 65-77.
63. Ziolk, M.; Nowak, I. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3603-3624.
64. Villegas, R. A. S.; Santo Jr, J. L. E.; Mattos, M. C. S.; Aguiar, M. R. M. P.; Guarino, A. W. S. Characterization of Natural Brazilian Clays and their Utilization as Catalysts in the Colodination of Alkenes with Water and Alcohols. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16* (3B), 565-570.
65. Klopogge, J. T. Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review. *Journal of Porous Materials* **1998**, *5*, 5-41.
66. Sandeep, R. C.; Sharma, M. M. Industrial Applications of Acid-treated Clays as Catalysts. *Reactive & Functional Polymers* **1995**, *32*, 93-115.
67. Teo, H. T. R.; Saha, B. Heterogeneous Catalysed Esterification of Acetic Acid with Isoamyl Alcohol: Kinetic Studies. *Journal of Catalysis* **2004**, *228*, 174-182.

68. Chen, Z.-H.; Iizuka, T.; Tanabe, k. Niobic Acid as an Efficient Catalyst por Vapor Phase Esterification of Ethyl Alcohol with Acetic Acid. *Chem. Lett.* **1984**, 1085-1088.
69. Bossaert, W. D.; De Vos, D. E.; Van Rhijn, W. M.; Bullen, J.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A. Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides. *Journal of Catalysis* **1999**, 182, 156-164.
70. Escobar, F. A. M.; Batista, M. d. S.; Urquieta-Gonzalez, E. A. Desproporcionamiento de Tolueno sobre Zeolitas Tipo Mordenita Atividade e Seletividade na Obtenção de Xilenos. *Quim. Nova* **2000**, 23 (3), 303-306.
71. Kirumakki, S. R.; Nagaraju, N.; Chary, K. V. R.; Narayanan, S. Kinetics of esterification of aromatic carboxylic acids over zeolites H and HZSM5 using dimethyl carbonate. *App. Catal. A:General* **2003**, 248, 161-167.
72. Díaz, I.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E. Synthesis of MCM-41 materials functionalised with dialkylsilane groups and their catalytic activity inthe esterification of glycerol with fatty acids. *App. Catal. A: General* 242, 161-169. 2003.
73. Guisnet, M.; Magnoux, P. Coking and Deactivation of Zeolites. *Applied Catalysis* **1989**, 54, 1-27.
74. Jermy, B. R.; Pandurangan, A. Catalytic application of AL-MCM-41 in the esterification of acetic acid with various alcohols. *App. Catal. A:General* **2005**, 288, 25-33.
75. Díaz, I.; Alvarez, C. M.; Mohino, F.; Pariente, J. P.; Sastre, E. Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica Part 1. Synthesis and Characterization. *Journal of Catalysis* **2000**, 193, 283-294.
76. Díaz, I.; Alvarez, C. M.; Mohino, F.; Pariente, J. P.; Sastre, E. Combined Alkyl and Sulfonic Acid Functionalization of MCM-41-Type Silica. *Journal of Catalysis* **2007**, (193), 295-302.
77. Sairre, M. I. d.; Donate, P. M.; Uhle, E. B. Niobium(V) Oxide: a new and Efficient Catalyst for the Transesterification of B-Keto Esters. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2705-2708.
78. Passos, F. B.; Aranda, D. A. G.; Soares, R. R.; Schmal, M. Effect of Preparation Method on the Properties of Nb₂O₅ Promoted Platinum Catalysts. *Catal. Today* **1998**, 43, 3-9.
79. Burke, P. A.; Ko, E. I. Acidic Properties of Oxides Containing Niobia on Silica and Niobia in Silica. *Journal of Catalysis* **1991**, 129, 38-46.
80. Védrine, J. C.; Coudurier, G.; Ouqour, A.; Pries de Oliveira, P. G.; Volta, J. C. Niobium Oxide Based Materials as Catalysts for Acidic and Partial Oxidation Type Reactions. *Catal. Today* **1996**, 28, 3-15.

81. Tanabe, k.; Okasaki, S. Various Reactions catalyzed by Niobium Compounds and materials. *App. Catal. A:General* **1995**, *133*, 191-218.
82. Santos, C. P. F.; Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F.; Sobrinho, E. V. Caracterização e Usos de Argilas Bentonitas e Vermiculitas para Adsorção de Cobre(II) em Solução. *Cerâmica* **2002**, *48* (308), 178-181.
83. Pergher, S. B. C.; Detoni, C.; Mignoni, M. L. *Materiais Laminares Pilarizados*; 1 ed.; Erexim, 2005.
84. Galesi, D. F.; Lepri Neto, C.; Melchiades, F. G.; Boschi, A. O. Caracterização das Principais Argilas Utilizadas em Engobes para Revestimentos Cerâmicos. *Cerâmica Industrial* **2005**, *10* (3), 7-12.
85. Costa Filho, A. P.; Gomes, A. S.; Lucas, E. F. Preparação e Caracterização de Organobentonita Modificada com Ionenos Alifáticos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, *15* (3), 212-217.
86. Luna, F. J.; Schuchardt, U. Argilas Pilarizadas - Uma Introdução. *Quim. Nova* **1999**, *22* (1), 104-109.
87. Mokaya, R.; Jones, W. Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acidic, and Catalytic Properties. *Journal of Catalysis* **1995**, *153*, 76-85.
88. Gil, A.; Vicente, M. A.; Korili, S. A. Effect of the Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clays. *Journal of Catalysis* **2005**, *229*, 119-126.
89. Barrault, J.; Pouilloux, Y.; Clacens, J. M. Selective Etherification of Glycerol to Polyglycerols Over Impregnated basic MCM-41 Type Mesoporous Catalysts. *App. Catal. A:General* **2002**, *227*, 181-190.
90. Pouilloux, Y.; Clacens, J. M.; Barrault, J. Selective Oligomerization of Glycerol Over Mesoporous Catalysts. *Topics in Catalysis* **2004**, *27* (1-4), 137-142.
91. Garti, N.; Serin, A.; Zaidman, B. Polyglycerol Esters: Optimization and Techno-Economic Evaluation. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1981**, 878-883.
92. Petrovic, Z. S.; Fajnik, D. Preparation and properties of castor Oil-Based Polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 1031-1040.
93. www.deboni.he.com.br/poliuretanas.pdf2006; Acessado em 15/06/06.
94. Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R.; Javni, I. Thermosetting Resins from Vegetable Oils. *Antec* **1999**, 888-891.
95. Trãn, N. B.; Vialle, J.; Pham, Q. T. Castor oil-based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil - nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer* **1997**, *38* (10), 2467-2473.

96. Silva, D. D. d.; Chierice, G. O.; Galhiane, M. S.; Chaar, J. S.; Mouchrek-Filho, V. E. Quantificação do Linalol no Óleo Essencial da Aniba *duckei* Korstermans Utilizando uma Nova Coluna Capilar POLYH4-MD em Cromatografia Gasosa. *Quim. Nova* **2003**, 26 (4), 461-465.
97. Costa, T. L. Características Físicas e Físicquímicas do Óleo de Duas Cultivares de Mamona. Universidade Federal de Campina Grande, 2006.
98. Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T.; Kazemizadeh, M.; Latere Dwan'Isa, J.-P. Novel Biobased Polyurethanes Synthesized from Soybean Phosphate Ester Polyols: Thermomechanical Properties Evaluations. *Journal of Polymers and the Environment* **2003**, 11 (4), 161-168.
99. Petrovic, Z. S.; Cevallos, M. J.; Javni, I.; Schaefer, D. W.; Justine, R. Soy-Oil- Based Segmented Polyurethanes. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2005**, 43, 3178-3190.
100. Petrovic, Z. S.; Zavargo, Z.; Flynn, J. H.; Macknight, W. J. Thermal Degradation of Segmented Polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 1087-1095.
101. Almeida, C. L.; Gonçalves, D.; Pinto, M. R.; Akcelrud, L. Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado. Parte 2: Correlações entre Morfologia e Comportamentos Térmico e Mecânico. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2000**, 10 (4), 193-201.
102. Monteavaro, L. L.; Riegel, I. C.; Samios, D.; Petzhold, C. L. Thermal stability of Soy-Based Polyurethanes. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, 15 (2), 151-155.
103. Almeida, A. E. F. S.; Ferreira, O. F. Poliuretana Derivada de Óleos Vegetais Exposta ao Imtemperismo Artificial. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2006**, 16 (3), 252-256.
104. www.sbirt.ibict.br. Acessado em 03/02/2007.
105. Holanda, J. A. S. A influência do Tipo e da Quantidade de Cargas Nas Propriedades Mecânicas de Elastômeros Usados como Isolantes Térmicos em Motores- Foguetes. Instituto Tecnológico da Aeronáutica, 2004.
106. Martins, A. F.; Napolitano, B. d. A.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R. Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas de Composições de Policloropreno com Negro de Fumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, 12 (3), 147-152.
107. Santos, M. A.; Mattoso, L. H. C.; Delácio, R.; Avlyanov, J. Compósitos de Borracha Natural com Compostos Condutivos à Base de Negro de Fumo e Polímero Condutor. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2001**, 11 (3), 126-134.
108. Tita, S. P. S.; Paiva, J. M. F.; Frollini, E. Resistência ao Impacto e Outras Propriedades de Compósitos Lignocelulósicos: Matrizes Termofixas Fenólicas

Reforçadas com Fibras de Bagaço de Cana-de Açúcar. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, 12 (4), 228-239.

109. Araujo, C. R. d.; Mothé, C. G. Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretanos com Fibras de Curauá. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2004**, 14 (4), 274-278.

110. Pinto, M. R.; Júnior, M. M. A.; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. I. Influência da Adição e da Modificação Química de uma Caraga Mineral Nanoparticulada nas Propriedades Mecânicas e no Envelhecimento Térmico de Compósitos Poliuretano/Sisal. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2005**, 15 (4), 313-319.

111. Radhakrishnan, S.; Saujanya, C. Structure Development and Crystallization Behavior of PP/Nanoparticulate Composite. *Polymer* **2001**, 42, 6723-6731.

112. Fornes, T. D.; Hunter, D. L.; Paul, D. R. Effect of sodium montmorillonite source on nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer* **2004**, 45, 2321-2331.

113. García-López, D.; Gobernado-Mitre, I.; Fernández, J. F.; Merino, J. C.; Pastor, J. M. Influence of clay modification process in PA6-layered silicate nanocomposite properties. *Polymer* **2005**, 46, 2758-2765.

114. Napolitano, B. d. A.; Martins, A. F.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Suarez, J. C. Compósitos de Borracha Natural ou Policloropreno e Celulose II: Influência do Tamanho de Partícula. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2004**, 14 (4), 223-229.

115. Foletto, E. L.; Hoffmann, R.; Hofmann, R. S.; Portugal Jr., U. L.; Jahn, S. L. Aplicabilidade das Cinzas da Casca de Arroz. *Quim. Nova* **2005**, 28 (6), 1055-1060.

116. Costa, H. M. d.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R.; Furtado, C. R. G. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Rice Husk Ash-Filed Natural Rubber Compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83 (2331), 2346.

117. Ishak, Z. A. M.; Bakar, A. A. An Investigation on the Potential of Rice Husk Ash Fillers for Epoxidized Natural Rubber (ENR). *European Polymer Journal* **1995**, 31 (3), 259-269.

118. Fuad, M. Y. A.; Ismail, Z.; Ishak, Z. A. M.; Omar, A. K. M. Application of Rice Husk Ash as Fillers in Polypropylene: Effect of Titanate, Zirconate ad Silane Coupling Agents. *European Polymer Journal* **1995**, 31 (9), 885-893.

119. Carríjo, O. A.; Liz, R. S. d.; Makishima, N. Fibra da Casca de Coco Verde como Substrato Agrícola. *Horticultura Brasileira* **2002**, 20 (4), 533-535.

120. Selvam, A.; Nair, N. G.; Singh, P. Synthesis and characterization of SiC whiskers from coconut shells. *J. Mater. Science Letters* **1998**, 17, 57-60.

121. Ishizaki, M. H.; Visconte, L. L. Y.; Furtado, C. R. G.; Leite, M. C. A. M.; Leblanc, J. L. Caracterização Mecânica e Morfológica de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Coco Verde: Influência do Teor de Fibra e das Condições de Mistura. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2006**, 16 (3), 182-186.
122. Silva, R. V. Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. GQATP-IQSC, 2003.
123. Coelho, A. C. V.; Santos, P. S. Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades. *Quim. Nova* **2007**, 30 (1), 146-152.
124. Ramos Filho, F. G. R.; A'vila Junior, M. M.; Santana, L. d. I.; de Melo, T. J. A. d.; Silva, S. M. L. Nanocompósitos PP/ Bentonita Verde Lodo. I - Influência da Modificação e Teor de Argila nas Propriedades Mecânicas. *Revista Matéria* **2005**, 10 (1), 24-30.
125. Esteves, A. C. C.; Barros-Timmmons, A.; Trindade, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. *Quim. Nova* **2004**, 27 (5), 1-22.
126. Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. Efeito de Sais Quaternários de Amônio e de Argila Organofílica na Estabilidade Térmica e na Inflamabilidade de Nanocompósitos de Polietileno de Alta Densidade. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2005**, 1 (1), 50-57.
127. www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/grupo1a/xisto.html; Acessado em 02/02/07.
128. Barbosa, R. V.; Baumhardt-Neto, R.; Mauler, R. S.; Gorga, C. J. P. Use of pyrolysed oil shale as filler in high density polyethylene. *Polymer Testing* **2001**, 20, 357-361.
129. Barbosa, R. V.; Baumhardt-Neto, R.; Mauler, R. S.; Gorga, C. J. P.; Tedesco, A. Use of Pyrolyzed Oil Shale as Filler in Poly(ethylene-co-vinyl acetate) with Different Vinyl Acetate Contents. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 1544-1555.
130. CALLISTER, W. D. *Materials Science & Engineering, An Introduction, Compósitos*; Wiley, 3a Ed ed.; 1994.
131. Oliveira, S. M. Estudo da Interatividade de Cargas de Latex para Uso em Material de Linha Viva. Dissertação de Mestrado, CEFET-PR, 2004.
132. Costa, H. M. d.; Visconte, L. L. Y.; Nunes, R. C. R. Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2003**, 13 (2), 102-106.
133. www.quimica.com.br/revista/qd452/macro2006_5.html. Acessado em 23/04/07.

134. Monteavaro, L. L. Poliuretanas a Partir de Polióis de Óleo de Soja. UFRGS, 2005.
135. Suppes, G. J.; Bockwinkel, K.; Lucas, S.; Botts, J. B.; Mason, M. H.; Heppert, J. A. Calcium Carbonate Catalyzed Alcoholysis of Fats and Oils. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2001**, 78 (2), 139-145.
136. Karmee, S. K.; Mahesh, P.; Ravi, R.; Chadha, A. Kinetic Study of the Base-Catalyzed Transesterification of Monoglycerides from *Pongamia Oil*. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2004**, 81 (5), 425-430.
137. Nouredini, H.; Gutsman, M. R.; Harkey, D. W. A Continuous Process for the Glycerolysis of Soybean Oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2004**, 81 (2), 203-207.
138. Walker, R. C. *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society*; 1980.
139. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N. Determination of Unsaturated fatty Acid Composition by High-Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1998**, 75 (9), 1091-1094.
140. Gan, L. H.; Ooi, K. S.; Goh, S. H.; Chee, K. K. Polymerization of Allyl Esters Derived from Long-Chain Fatty Acids and Palm Olein. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 46, 329-338.
141. Refvik, M. D.; Larock, R. C. The Chemistry of Metathesized Soybean Oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1999**, 76 (1), 99-102.
142. Schuchardt, U.; Lopes, O. C. Tetramethylguanidine Catalyzed Transesterification of Fats and Oils: A New Method for Rapid Determination of Their Composition. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1988**, 65 (12), 1940-1941.
143. Yadav, G. D.; Satoskar, D. V. Kinetics of Epoxidation of Alkyl Esters of Undecylenic Acid: Comparison of Traditional Routes vs. Ishii-Venturello Chemistry. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1997**, 74 (4), 397-407.
144. Stoll, G.; Daute, P.; Hofer, R.; Gruetzmacher, R.; Kluth, H. Process for the production of reaction mixtures containing ester polyols. 5,266,714, Apr 21, 1992.
145. Kluth, H.; Meffert, A. Polyurethane prepolymers based on oleochemical polyols. 4,508,853, May 8, 1984.
146. Özgül-Yücel, S.; Türkay, S. Variables Affecting the Yields of Methyl Esters Derived from *in situ* Esterification of Rice Bran Oil. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2002**, 79 (6), 611-614.
147. Rezende, M. C.; Faria, R. M.; Oliveira, C. H.; Pinto, A. C. Avaliação de Catalisador a Base de Argila na Produção de Biodiesel3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás , 1-5. 2004.

148. Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Zlatanić, A.; Lava, C. C.; Ilavský, M. Effect of OH/NCO Molar Ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks. *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, *10* (1-2), 5-12.
149. Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Zhang, W. Structure and Properties of Polyurethanes Based on Halogenated and Nonhalogenated Soy- Polyols. *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4062-4069.
150. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P. Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams. *Journal of American Chemical Society* **2007**, *84*, 65-72.
151. Correa, C. A.; Fonseca, C. N. P.; Neves, S.; Razzino, C. A.; Hage Jr, E. Compósitos Termoplásticos com Madeira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2003**, *13* (3), 154-165.
152. Li, F.; Larock, R. C. New Soybean Oil-Styrene-Divinylbenzene Thermosetting Copolymers. II. Dynamic Mechanical Properties. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2721-2738.
153. Boquillon, N.; Fringant, C. Polymer Networks Derived from Curing of Epoxidised Linseed Oil: Influence of Different Catalysts and Anhydride Hardeners. *Polymer* **2000**, *41*, 8603-8613.
154. Stevens, G. C.; Richardson, M. J. Factors Influencing the Glass Transition of DGEBA-anhydride Epoxy Resins. *Polymer* **1983**, *24* (7), 851-858.
155. Ward, I.M. Linear Viscoelastic Behaviour. In *Mechanical Properties of Solid Polymer*, London, 1971; pp 77-107.
156. Javni, I.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S. Effect of Different Isocyanates on the Properties of Soy-Based Polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *88*, 2912-2916.
157. Teixeira, M. G. Aplicação de Conceitos da Ecologia Industrial para a Produção de Materiais Ecológicos: o exemplo do Resíduo de Madeira. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2005.
163. Saint-Michel, F.; Chazeau, L.; Cavallé, J-Y. Mechanical Properties of High Density Polyurethane Foams: II Effect of the Filler Size. *Composites Science and Technology*, **2006**. *66*, 2709-2718.

8 - Anexos