

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA – INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja

Tese

Luciane Lemos Monteavaro

Porto Alegre, abril de 2005.

...
Nunca deixe que lhe digam
Que não vale a pena
Acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém
Tem gente que machuca os outros
Tem gente que não sabe amar
Mas eu sei que um dia a gente aprende
Se você quiser alguém em quem confiar
Confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança

Flávio Venturini / Renato Russo

AGRADECIMENTOS

Ao professor Cesar Liberato Petzhold, não só por sua orientação, mas também pelos anos de trabalho, dedicação à nossa pesquisa e incentivos diários.

Ao professor Dimitrios Samios que aceitou a orientação deste trabalho.

À Izabel Riegel que por diversas vezes nos ajudou nos de TGAs e MEVs, pelo apoio e disposição.

Ao Camilo Delfino e Eduardo Oliveira que me acompanharam durante suas iniciações científicas.

Aos colegas dos laboratórios K215, K208 A e B e aos demais pela amizade e colaboração.

Ao Giovane pelo apoio, companheirismo e compreensão fundamentais para essa caminhada.

À minha mãe pelo amor, incentivo e confiança que sempre me dedicou e ao eu pai por quem sinto muitas saudades.

À CAPES pela concessão da bolsa durante a realização deste trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Constituição química do óleo de soja.....	4
Figura 2.2: Representação esquemática das reações de abertura do anel epóxido.	5
Figura 2.3: Representação esquemática da reação do óleo vegetal com ácido fórmico e água oxigenada resultando em um polioli formiato.....	6
Figura 2.4: Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.....	7
Figura 2.5: Principais reações dos isocianatos.....	8
Figura 2.6: Reação do grupamento isocianato com água.....	9
Figura 2.7: Reação do grupamento isocianato com ácido.....	9
Figura 2.8: Reações de condensação dos isocianatos.....	10
Figura 2.9: Representação da reação de formação da ligação uretana.....	11
Figura 2.10: Representação da estrutura do ácido ricinoléico, presente no óleo de mamona.....	12
Figura 2.11: Representação da reação de formação do grupamento oxazolidona.....	20
Figura 2.12: Formação de oxazolidonas na presença de LiCl, ZnI ₂ ou outros catalisadores de ácido de Lewis.....	21
Figura 2.13: Rearranjo do grupo epoxi no meio da cadeia éster de ácido graxo catalisada por AlCl ₃ produzindo cetona.....	22
Figura 2.14: Rearranjo do grupo epóxi formando um álcool alílico.....	23
Figura 4.1: Estrutura ilustrativa do polioli formiato sintetizada a partir do óleo de soja.....	37
Figura 4.2: Curvas de distribuição da massa molecular para os polióis usados para preparar PU01-PU04.....	39
Figura 4.3: Representação da reação entre água e o grupo isocianato.....	39
Figura 4.4: Espectro de infravermelho de uma reação de cura de um polioli com TDI à 60°C, com 2, 14 e 20h de reação (filme sobre NaCl).....	41
Figura 4.5: Dependência com a temperatura do módulo elástico E' (A) e tan δ (B) para as poliuretanas obtidas a partir de polióis de diferentes funcionalidades com TDI.....	43
Figura 4.6: Dependência com a temperatura do módulo de perda E'' para as poliuretanas obtidas a partir de polióis de diferentes funcionalidades com TDI (PU01-PU04).....	45
Figura 4.7: Efeito do índice de OH dos polióis na temperatura de transição vítrea das poliuretanas.....	46
Figura 4.8: Relação entre Tg e o logaritmo da densidade de reticulação (v _e) das poliuretanas.....	47
Figura 4.9: Dependência com a temperatura do módulo elástico E' (A) e tan δ (B) para as PUs obtidas a partir do mesmo polioli com TDI (PU01), HDI (PU05) e MDI (PU06).....	48
Figura 4.10: Dependência com a temperatura do módulo elástico E' (A) e tan δ (B) para os reticulados obtidos a diferentes temperaturas e tempo de cura. PU01 (60°C, 24h); PU07 (100°C, 15h); PU08 (100°C, 24h) e PU09 (100°C, 48h).....	50
Figura 4.11: Dependência com a temperatura do módulo de perda E'' para	

os reticulados obtidos a diferentes tempos de cura.....	52
Figura 4.12: Espectro de RMN- ¹ H da fração solúvel em tolueno da PU01 (200 MHz, CDCl ₃).....	54
Figura 4.13: Espectro de infravermelho da fração solúvel em tolueno da PU01 (filme sobre NaCl).....	55
Figura 4.14: Curvas de TGA para as poliuretanas obtidas a partir da reação de polióis de diferentes funcionalidades com TDI (10°C/min em atmosfera de nitrogênio).....	57
Figura 4.15: DTG das poliuretanas obtidas a partir da reação de polióis de diferentes funcionalidades com TDI.....	58
Figura 4.16: Reações de decomposição da ligação uretana.....	58
Figura 4.17: Curvas de TGA para as poliuretanas obtidas a partir do poliól (f=1,9) com diferentes diisocianatos (TDI, HDI e MDI) (10°C/min em atmosfera de N ₂).....	59
Figura 4.18: Curvas de TGA para as poliuretanas obtidas a diferentes temperaturas e tempo de cura. PU01 (60°C, 24h); PU07 (100°C, 15h); PU08 (100°C, 24h) e PU09 (100°C, 48h) (10°C/min em atmosfera de N ₂)....	60
Figura 4.19: Representação esquemática do gráfico do tempo de reação vs. a temperatura recíproca para as conversões selecionadas do TGA dinâmico. T ₁ , T ₂ , T ₃ , são temperaturas isotérmicas e C _a , C _b , C _c são as conversões selecionadas ¹⁶	62
Figura 4.20: Curvas de TGA isotérmicos para PU01 a 230, 240 e 250°C em nitrogênio.....	63
Figura 4.21: Dependência do tempo de degradação com a conversão nas temperaturas de 230, 240 e 250°C (linhas isotermais e isoconversionais) para a PU01 em nitrogênio.....	64
Figura 4.22: Curva de TGA do poliól 162 mg KOH/g (10°C/min em atmosfera de nitrogênio).....	65
Figura 4.23: Curvas de TGA isotérmicos para o poliól 162 mg KOH/g a 230, 240 e 250°C em nitrogênio.....	66
Figura 4.24: Dependência do tempo de degradação com a conversão nas temperaturas de 230, 240 e 250°C (linhas isotermais e isoconversionais) para o poliól 162 mg KOH/g em nitrogênio.....	67
Figura 4.25: Fotos da PU pura (A) e da PU-30% XR (B).....	68
Figura 4.26: Curva de Tensão-Deformação da PU-30% XR.....	70
Figura 4.27: Micrografias do xisto retornado puro em (A) ampliação de 4000 x e (B) 1000 x.....	73
Figura 4.28: Micrografias da superfície de fratura da PU sem carga em (A) fratura criogênica e em (B) fratura obtida no ensaio de tensão-deformação.	73
Figura 4.29: Micrografias dos compósitos com fratura criogênica: (A) PU-1% XR, (B) PU-5% XR, (C) PU-10% XR e (D) PU-30% XR.....	75
Figura 4.30: Micrografias dos compósitos com fratura obtida no ensaio de tensão-deformação: (A) PU-1%XR, (B) PU-5%XR, (C) PU-10%XR e (D) PU-30%XR.....	76
Figura 4.31: Micrografia da cinza preta da casca de arroz em (A) ampliação de 1500 x e (B) 3000 x.....	77
Figura 4.32: Micrografias da superfície de fratura da PU-10% CA em (A) fratura criogênica e em (B) fratura obtida no ensaio de tensão-deformação.	78

Figura 4.33: Reação de obtenção da oxazolidona a partir do oleato de metila epoxidado.....	79
Figura 4.34: Espectro de infravermelho da amostra PZ1 (polímero obtido a partir do oleato de metila epoxidado com TDI)(pastilha de KBr).....	80
Figura 4.35: Análise exploratória diferencial dos materiais obtidos em (A) Pz1 e Pz2 e em (B) Pz3 e Pz4.....	81
Figura 4.36: Análise termogravimétrica (TGA) do material obtido.....	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Condições usadas na preparação das poliuretanas.....	38
Tabela 4.2: Tg, Densidade, E', densidade de reticulação e Mc das poliuretanas.....	44
Tabela 4.3: Fração solúvel, fração volumétrica do polímero na amostra inchada (Φ_2), grau de inchamento das poliuretanas baseadas em polioli de óleo de soja.....	53
Tabela 4.4: Dureza shore A das poliuretanas baseadas em polioli de óleo de soja.....	56
Tabela 4.5: Energia de ativação para a PU01 no primeiro estágio de degradação (abaixo de 10% de perda de massa) em nitrogênio.....	64
Tabela 4.6: Energia de ativação para o polioli no primeiro estágio de degradação (abaixo de 10% de perda de massa) em nitrogênio.....	66
Tabela 4.7: Valores das Durezas Shore A encontradas para os compósitos de poliuretana a base de óleo de soja.....	69
Tabela 4.8: Valores das Durezas encontradas para os compósitos de poliuretana a base de óleo de soja.....	71

SÍMBOLOS UTILIZADOS

ρ : densidade

ρ : extensão da reação de abertura do anel de epóxido

β : velocidade de aquecimento

Φ_2 : fração volumétrica dos polímeros na amostra inchada

v_e : densidade de reticulação

ρ_{liq} : densidade específica do líquido

A: massa do peso mestre no ar

B: massa do peso mestre no líquido (não-solvente)

C_a , C_b e C_c : conversões

CA: cinza preta de casca de arroz

DABCO: diaminobisciclooctano

DMPU: 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1-H)-pirimidona

DMTA: análise dinâmico-mecânica

DSC: análise calorimétrica exploratória diferencial

DTG: derivada da curva termogravimétrica

E^* : módulo dinâmico ou complexo para flexão ou tensão

E : energia de ativação

E' : módulo elástico

E'' : módulos de perda

f: funcionalidade

G^* : módulo dinâmico ou complexo para cisalhamento

HDI: 1,6-diisocianato de hexametileno

m : massa de líquido deslocada

M_{10} : massa do volume de 10,00 mL de água destilada isenta de gases a 23°C

M_c : massa molecular média entre dois retículos adjacentes

MDI: 4,4-diisocianato de difenilmetano

MEV: microscopia eletrônica de varredura

MM: massa molecular

OME: oleato de metila epoxidado

OSET: óleo de soja epoxidado transesterificado

PA: massa do recipiente perfurado submerso no líquido
PI: massa da amostra submersa no líquido
PPO: poli(óxido de propileno)
PS: massa da amostra no ar
PU: poliuretana
PUs: poliuretanas
R: constante universal dos gases
RMN-¹H: ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SEC: cromatografia de exclusão de tamanho
 $T_{\beta a}$, $T_{\beta b}$, $T_{\beta c}$: temperaturas absolutas correspondentes às conversões
T: temperatura
 T_1 , T_2 e T_3 : temperaturas isotérmicas
 t_{1a} , t_{1b} e t_{1c} : tempos correspondentes às conversões
tan δ : tangente delta
TDI: diisocianato de tolileno
Tg: temperatura de transição vítrea
TGA: análise termogravimétrica
Tgo: temperatura de transição vítrea do polímero não reticulado com a mesma composição química do polímero reticulado
 t_{iso} : tempo isoconversional
V: volume do líquido deslocado
w: massa de solvente absorvida pelo polímero
 w_1 : massa das amostras secas antes da extração
 w_2 : massa das amostras secas depois da extração
 W_s : fração solúvel
XR: xisto retortado

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito, não somente devido às questões relacionadas aos problemas ambientais, mas também pelo fato desses materiais poderem apresentar propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica. Os óleos vegetais, formados por triglicerídeos de ácidos graxos, fornecem uma excelente plataforma para síntese de materiais poliméricos.

O objetivo deste trabalho foi o estudo da preparação e da relação estrutura-propriedade de poliuretanas (PUs) obtidas a partir de polióis de óleo de soja. A influência da funcionalidade do poliol de óleo de soja (índice de OH mgKOH/g), da estrutura química do diisocianato (cadeia rígida -diisocianato de tolueno-TDI e 4,4-diisocianato de difenilmetano-MDI ou flexível -1,6-diisocianato de hexametileno-HDI) - e das condições reacionais (tempo e temperatura) foram investigadas. As poliuretanas foram caracterizadas através de análises dinâmico-mecânicas (DMTA) e termogravimétricas (TGA), testes de inchamento, dureza e densidade.

Poliuretanas obtidas a partir de polióis de óleo de soja com funcionalidade de 1,9 a 3,2, resultaram em materiais termofixos com diferentes densidades de reticulação e temperaturas de transição vítrea. As poliuretanas preparadas com isocianatos aromáticos MDI e TDI apresentaram maior Tg que o polímero obtido com o isocianato de cadeia flexível (HDI).

Neste trabalho, também foram obtidos compósitos de poliuretanas preparadas a partir de polióis de óleo de soja e TDI com cargas naturais. Utilizou-se o xisto retornado, em diferentes porcentagens mássicas, e a cinza de casca de arroz com porcentagem mássica de 10%. As propriedades desses compósitos foram avaliadas através de ensaios de tensão-deformação e testes de dureza. Análise em microscópio eletrônico de varredura foi utilizada para observar a interação polímero/carga. O compósito preparado com 10% de cinza de casca de arroz apresentou uma melhor interação com a matriz polimérica quando comparado ao xisto retornado.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis tem crescido muito, não somente devido às questões relacionadas aos problemas ambientais, mas também pelo fato desses materiais poderem apresentar propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica.¹⁻³ Entre as matérias-primas obtidas através de fontes renováveis podemos citar: os açúcares, amido, celulose, as gorduras e os óleos de origem animal e vegetal.

Os óleos vegetais, formados por triglicerídeos de ácidos graxos, fornecem uma excelente plataforma para síntese de materiais poliméricos. Além disso, apresentam baixa toxicidade, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e os produtos obtidos são, geralmente, biodegradáveis. Essas características constituem um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima para a indústria química.

Apesar do Brasil ser o segundo produtor mundial de soja, primeiro da América do Sul e o Rio Grande do Sul responsável por quase 30% desta produção, praticamente todo o óleo de soja é produzido e comercializado sem modificações.⁴ No entanto, muitos produtos de alto valor agregado importados pelo país são obtidos pela transformação deste óleo. Torna-se, então, estrategicamente interessante a criação de condições que permitam desenvolver o conhecimento científico e a competência na área de transformação do óleo de soja, a fim de gerar novas tecnologias para aumentar o valor agregado do produto e, assim, crescer em competitividade.

A utilização de produtos oleoquímicos para a síntese de polímeros requer, normalmente, a transformação destes através de reações químicas nas ligações duplas dos ácidos graxos insaturados, entre as quais destaca-se a epoxidação de óleos vegetais, amplamente descrita na literatura.⁵

A transformação de óleos vegetais em polióis, matéria-prima para a obtenção de poliuretanas, é uma excelente alternativa para a preparação de biomateriais e biocompósitos.^{6,7} Primeiro, por que a reação de hidroxilação de

óleos vegetais apresenta-se como uma rota sintética simples e economicamente viável. E, posteriormente, por que as poliuretanas são uma classe de polímeros com grande versatilidade de propriedades e aplicações, podendo ser utilizadas na indústria automotiva, calçadista, construção civil, entre outros.⁸

Devido a sua compatibilidade com diisocianatos e viscosidade, os polióis oleoquímicos são particularmente interessantes em sistemas poliuretânicos livres de solventes, de dois-componentes ou compósitos, largamente empregados como revestimentos decorativos ou protetores.⁸

O estudo da relação entre estrutura e propriedades físicas dos materiais é necessário para melhorar a sua performance em uma determinada aplicação. Este trabalho tem por objetivo o estudo da preparação e das propriedades de poliuretanas (PUs) obtidas a partir de polióis de óleo de soja. O objeto deste trabalho foram as poliuretanas obtidas a partir da reação de polióis contendo diferentes índices de OH com diisocianato de tolileno (TDI) e PUs obtidas a partir do mesmo poliol e três diferentes diisocianatos: diisocianato de tolileno (TDI), 4,4-diisocianato de difenilmetano (MDI) e 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI).

As propriedades dos polímeros foram investigadas através de análises dinâmico-mecânicas (DMTA) e termogravimétricas (TGA), testes de inchamento, dureza e densidade.

Neste trabalho, também foi estudada a preparação de compósitos de poliuretanas obtidas a partir de polióis de óleo de soja e TDI e cargas naturais. Utilizou-se como cargas xisto retornado, em diferentes porcentagens mássicas, e cinza de casca de arroz com porcentagem mássica de 10%. As propriedades desses compósitos foram avaliadas através de ensaios de tensão-deformação e testes de dureza. Análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizada para observar a interação polímero/carga.

Além das poliuretanas, estudos preliminares da obtenção de polioxazolidonas a partir de óleo de soja epoxidado transesterificado e diisocianatos (TDI e MDI) foram realizados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleo de soja

Os óleos são formados predominantemente por triglicerídeos que são produtos da condensação entre o glicerol e ácidos graxos insaturados. Os ácidos graxos de modo geral possuem número par de átomos de carbono (C12-C22) e cadeia linear.

Os triglicerídeos do óleo de soja contêm ácidos graxos saturados e insaturados. Sendo que a composição dos ácidos graxos insaturados é superior a 80%.⁹ A estrutura do óleo de soja depende do tipo de soja, condições de tempo, do tipo de terra e época de colheita.⁹ A estrutura das moléculas do triglicerídeo, quer dizer, o tipo de ácidos graxos no triglicerídeo do mesmo óleo, difere de molécula a molécula. O óleo de soja é constituído, aproximadamente, pela seguinte composição de ácidos graxos: 4% esteárico, 7% linolênico, 11% palmítico, 22% oléico e 56% linoléico (figura 2.1).¹⁰

2.2. Polióis a Partir do Óleo de Soja

A preparação de polióis a partir de óleos vegetais tem sido o tema de muitos estudos^{5,11,12}, os grupos hidroxilas podem ser introduzidos nas ligações duplas dos ácidos graxos do óleo de soja através de diferentes reações, resultando em polióis com estruturas diferentes. Dependendo das condições reacionais, pode-se obter tanto polióis com alta funcionalidade de OH (reação completa) ou polióis com conversão parcial.⁸ Para que os polióis tenham importância industrial na preparação de poliuretanas é usualmente requerido que possuam uma baixa viscosidade e altos teores de hidroxila.⁸

A reação mais empregada para produção de óleos vegetais hidroxilados é a de abertura do anel oxirano de óleos vegetais epoxidados (figura 2.2).⁶

Esse processo ocorre normalmente em duas etapas, a primeira corresponde a epoxidação das ligações duplas dos óleos vegetais através do método clássico empregando ácido peracético ou peracético gerado "in situ" ou pré-formado.¹³ A segunda etapa é a abertura, catalisada por ácido, do anel oxirano com metanol, resultando em um poliol metoxilado.⁶ A conversão de grupos epóxidos a grupos hidroxilas também pode ser realizada por outras reações (figura 2.2):⁶ hidrogenação catalítica (resultando em um poliol hidrogenado), reação com ácido clorídrico ou bromídrico (resultando em um poliol halogenado), com água e catalisada por ácido (formando dióis vicinais) ou com álcoois mono ou polifuncionais.

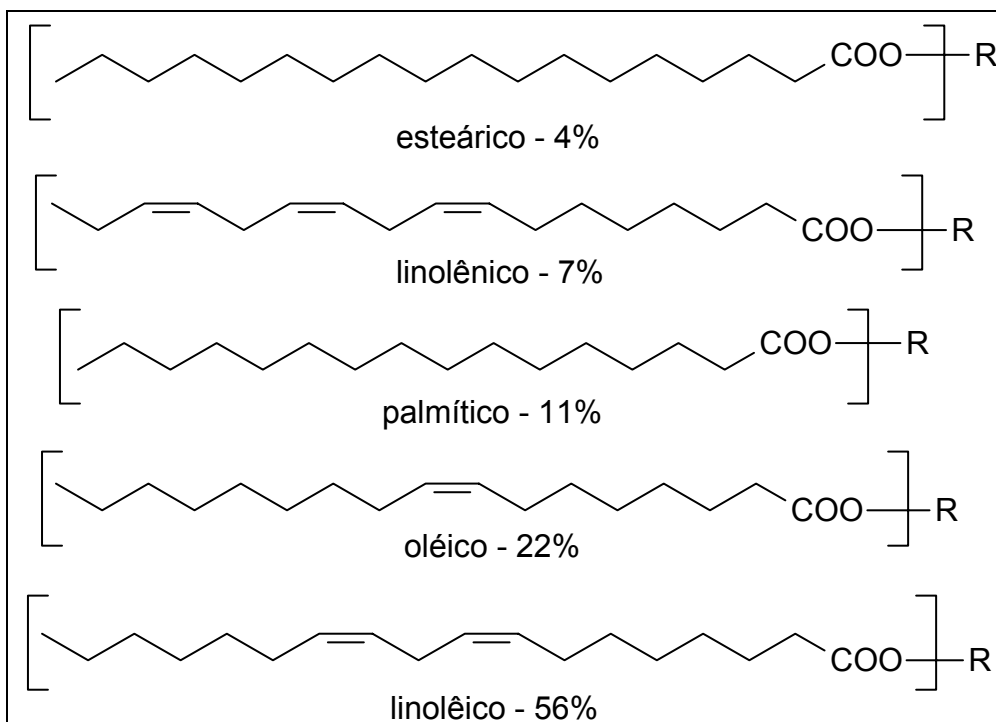


Figura 2.1: Constituição química do óleo de soja.

Outra reação para obtenção dessa matéria-prima é a conversão da ligação dupla dos óleos vegetais a aldeído através da hidroformilação usando catalisadores de trifenilfosfina-ródio ou complexos carbonílicos de cobalto $[Co_2(CO)_8]$, sob pressão da mistura de gases H_2/CO .¹¹ Quando se utiliza o

catalisador de ródio na primeira etapa, é necessário então o uso de um segundo catalisador (por exemplo, níquel Raney) para reduzir o aldeído a álcool por hidrogenação. Para reações com complexos carbonílicos de cobalto pode-se fazer a hidrogenação na presença desse catalisador e pressão de hidrogênio.

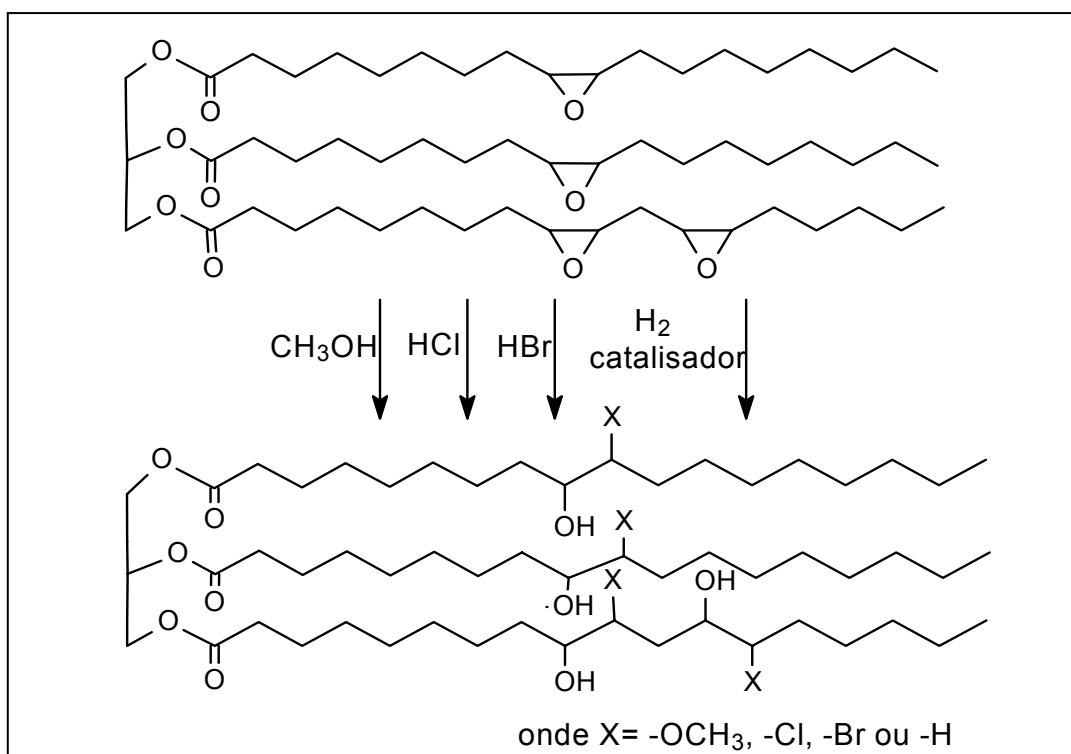


Figura 2.2: Representação esquemática das reações de abertura do anel epóxido.

Recentemente foi desenvolvida, em nosso laboratório, uma reação de hidroxilação de óleos vegetais em uma única etapa a partir do método de ácido per fórmico gerado "in situ".¹⁴ Utilizando como reagentes ácido fórmico e água oxigenada (nas proporções de 1 mol de ligação dupla: 1,5 mols de água oxigenada: 3,0 mols de ácido fórmico) obtém-se um polioliol formiato conforme mostrado na figura 2.3. O excesso de ácido fórmico é necessário para que

ocorra a abertura do anel oxirânico e conseqüente formação do polioliol. Este sistema fornece um polioliol sem ligações duplas remanescentes, o que leva a uma maior estabilidade do produto. Além disso, apresenta como vantagem menor tempo de preparação em relação aos outros métodos. E, dependendo das condições reacionais (tempo e temperatura) podem ser obtidos polióis com diferentes funcionalidades e massas moleculares médias.¹⁴

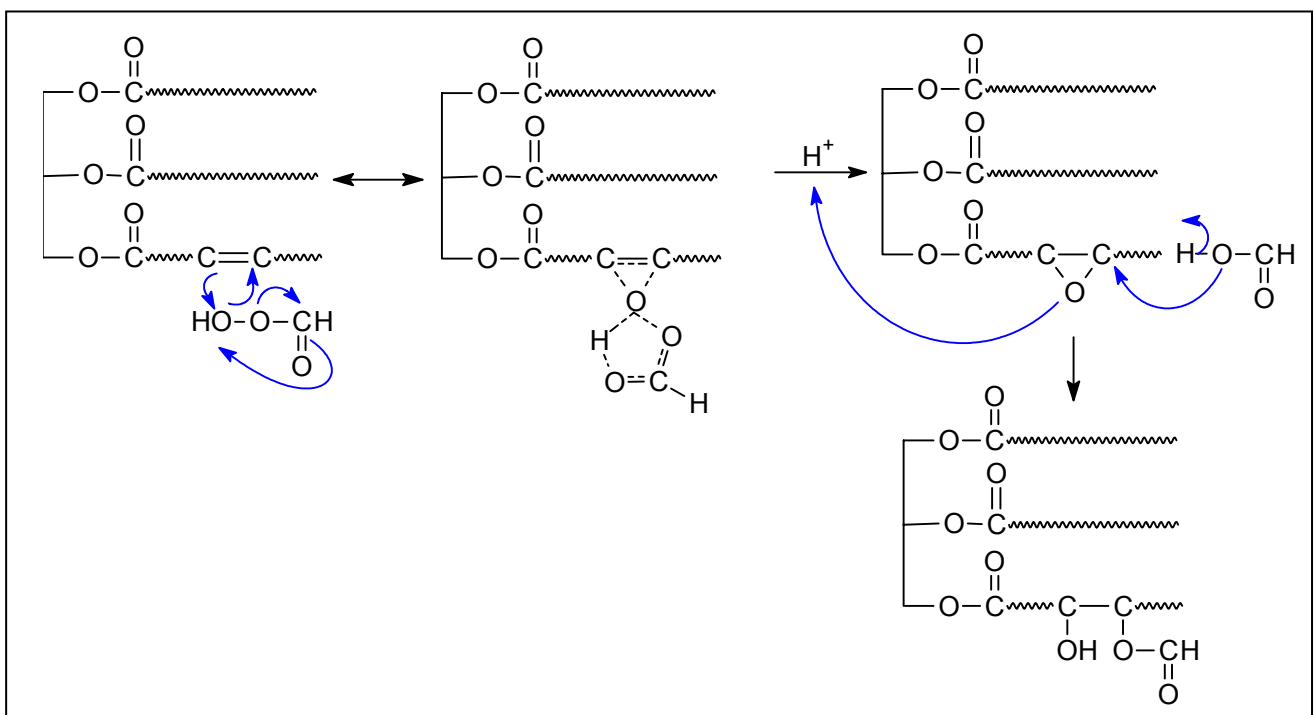


Figura 2.3: Representação esquemática da reação do óleo vegetal com ácido fórmico e água oxigenada resultando em um polioliol formiato.

2.3. Isocianatos¹⁵

Possíveis estruturas de ressonância do grupo isocianato são mostradas na figura 2.4. A densidade eletrônica é menor no átomo de carbono, intermediária no nitrogênio e maior no oxigênio. Na preparação de poliuretanas,

a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C = N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio. Grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estéreo tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo provocam diminuição na reatividade. Os fatores estéreos também influenciam a especificidade dos catalisadores, visto que eles igualmente, necessitam se aproximar do sítio da reação, para exercer seu efeito catalítico.

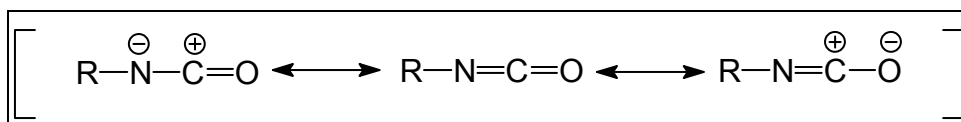


Figura 2.4: Estruturas de ressonância do grupamento isocianato

As principais reações dos isocianatos, na tecnologia das poliuretanas, são mostradas na figura 2.5: reação com polióis formando poliuretanas (1), com aminas (2) ou água (3) resultando poliuréias, com grupos uretano (4) e uréia (5) originando ligações cruzadas do tipo alofanato e biureto. No caso da reação com água, ocorre também a liberação de gás carbônico, que é o principal agente de expansão nas espumas de PU.

A reação dos isocianatos com álcoois é uma reação de velocidade moderada, sendo normalmente catalisada por bases, como aminas terciárias e organometálicos. A estrutura influencia a reatividade e as hidroxilas primárias, secundárias e terciárias têm reatividade decrescente devido ao efeito estéreo dos grupos alquilas vizinhos. A basicidade das aminas exerce efeito catalítico e, compostos hidroxilados que contenham grupamentos amino terciários apresentam esse efeito.

As reações dos isocianatos com aminas, formando poliuréias, são muito rápidas e não necessitam de catálise. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aminas aromáticas de menor basicidade, desde que não haja impedimento estéreo significativo. As aminas aromáticas serão tão menos reativas quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático.¹⁵

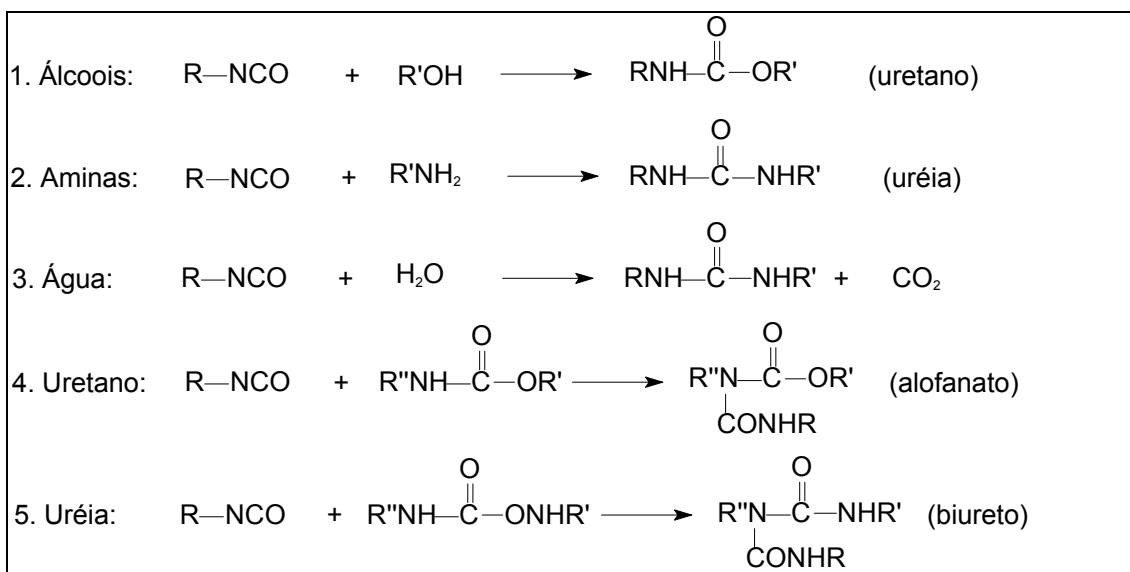


Figura 2.5: Principais reações dos isocianatos

A reação dos isocianatos com água como mostra a figura 2.6 resulta inicialmente na formação do ácido carbâmico (1) que se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente (2). Esta reage imediatamente com isocianato formando uréia (3). Essa reação é de extrema importância na fabricação de espumas de PU. A difusão do gás carbônico causa a expansão da espuma. A velocidade da reação do isocianato com a água é semelhante a velocidade da reação com álcoois primários, porém é muito menor que a velocidade de reação do isocianato com a amina. A reação é normalmente catalisada por aminas terciárias.

Os hidrogênios dos grupos uretano e uréia podem reagir com o grupo isocianato formando ligações cruzadas alofanato e biureto. Essas reações são reversíveis e ocorrem em temperaturas superiores a 110°C, podendo ser classificadas como lenta e muito lenta, respectivamente, quando não catalisadas. Elas ocorrem principalmente na pós-cura das poliuretanas onde essas permanecem por longo tempo em temperaturas elevadas ou dias à temperatura ambiente, dependendo do sistema reacional empregado.

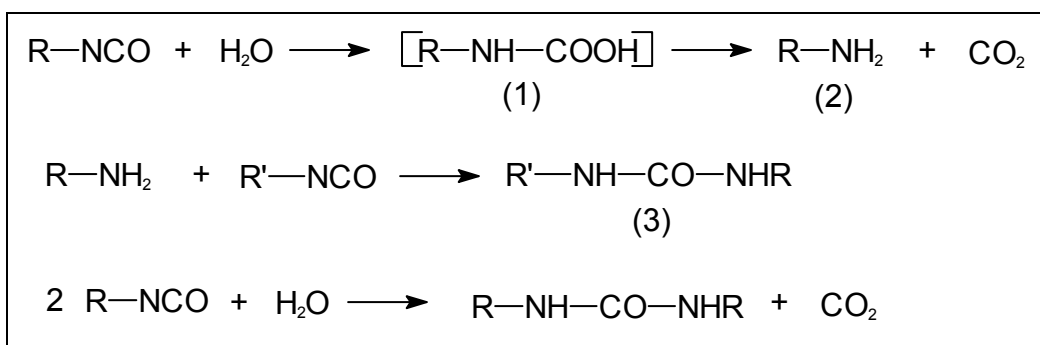


Figura 2.6: Reação do grupamento isocianato com água

Além das reações principais descritas anteriormente, também ocorrem reações dos isocianatos com ácidos como ilustrado na figura 2.7. Nas reações de isocianatos com ácidos carboxílicos, pode ocorrer a formação de amida e acil uréia com a liberação de gás carbônico.

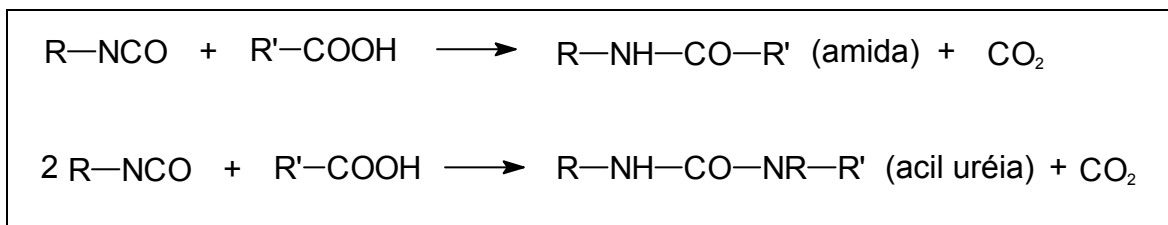


Figura 2.7: Reação do grupamento isocianato com ácido

Os isocianatos também podem reagir entre si formando dímeros, trímeros, polímeros, carbodiimidas e uretanoiminas, como mostra a figura 2.8. A dimerização do isocianato para formar uretidinadionas deve ser conduzida em temperaturas baixas devido à sua instabilidade térmica, o que explica porque a dimerização dos isocianatos é limitada aos isocianatos aromáticos, que são mais reativos.

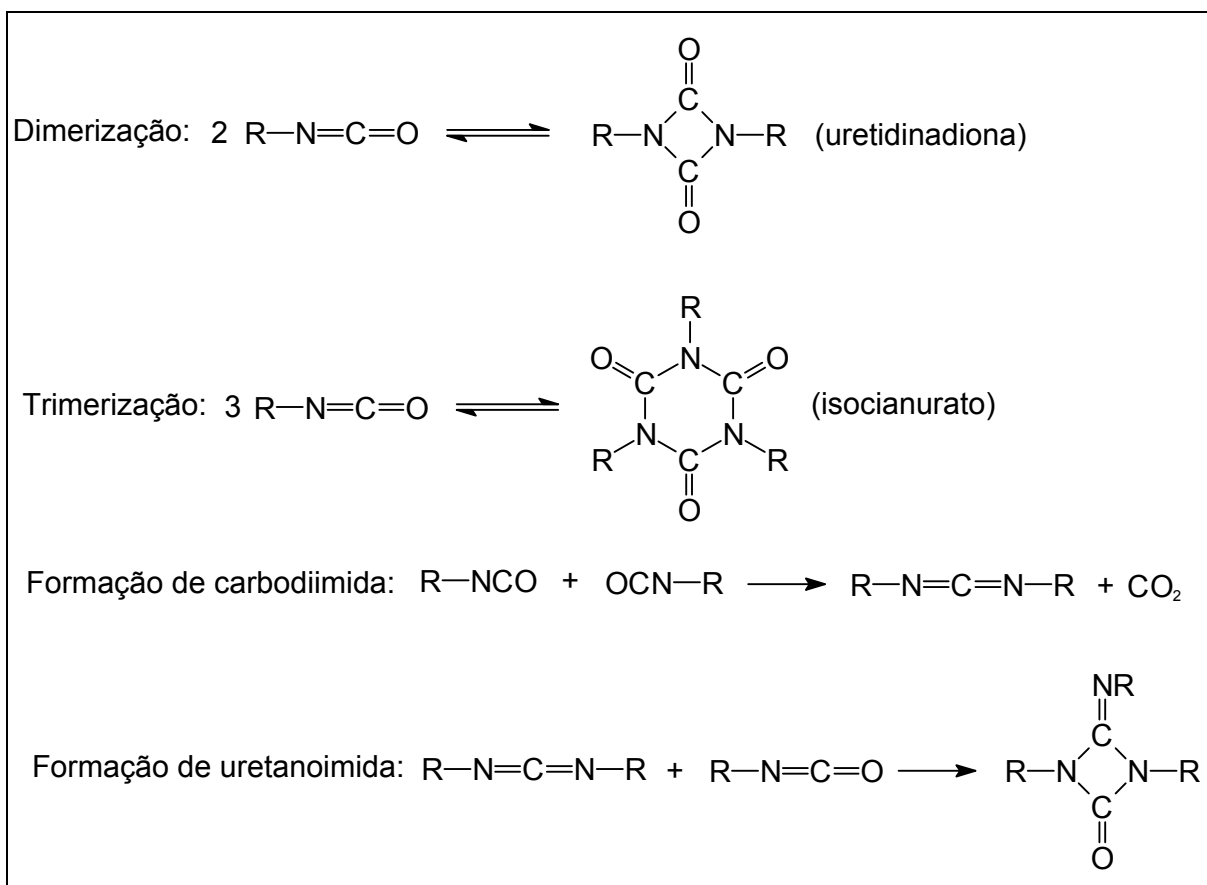


Figura 2.8: Reações de condensação dos isocianatos

2.4. Poliuretanas a Partir de Óleo de Soja

Poliuretanas apresentam o grupo funcional característico uretano e são normalmente produzidas pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliálcool (figura 2.9).¹⁵ Os polióis podem variar quanto à massa molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser alifáticos, aromáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Devido as grandes variações que são possíveis no tipo e funcionalidade dos componentes hidroxilados e isocianatos pode-se obter uma ampla variedade de PUs com propriedades químicas e físicas diferenciadas.¹⁵

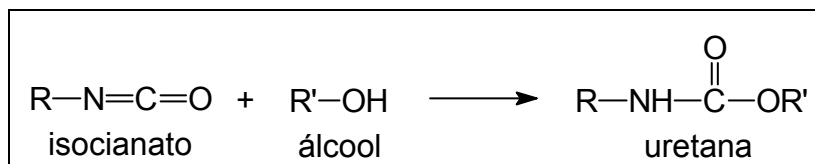


Figura 2.9: Representação da reação de formação da ligação uretana.

Os polióis petroquímicos normalmente utilizados são poliéteres ou poliésteres hidroxilados, o polipropileno glicol e, recentemente, o polibutadieno líquido hidroxilado.¹⁵ Os polióis com massa molecular entre 1000 e 6000 e funcionalidade entre 1,8 e 3,0 dão origem às espumas flexíveis e elastômeros. Os polióis de cadeia curta (massa molar entre 250 e 1000) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alto desempenho.

Os catalisadores são largamente empregados na manufatura dos diversos tipos de poliuretana. Diferentes tipos de catalisadores são usados para a reação do isocianato com polióis, os quais podem ser aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. Basicamente, o catalisador deve ser suficientemente nucleofílico para estabilizar por

ressonância o grupo isocianato ou ativar o composto que contém o átomo de hidrogênio ativo.

Trabalhos de síntese de poliuretanas a partir de fontes renováveis têm sido descritos na literatura, principalmente utilizando o óleo de mamona.¹⁵ Cerca de 90% do ácido graxo presente no óleo de mamona é o ácido ricinoléico (figura 2.10), sendo os outros 10% constituídos de ácidos graxos não hidroxilados (principalmente ácidos oléico e linoléico). A funcionalidade do óleo de mamona é cerca de 2,7 e massa molecular média de 950, sendo normalmente, empregado na síntese de PUs rígidas, sem necessidade de hidroxilação da ligação dupla.

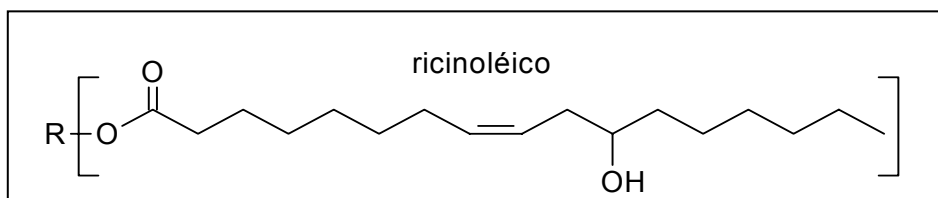


Figura 2.10: Representação da estrutura do ácido ricinoléico, presente no óleo de mamona.

A obtenção de PUs a partir de óleos vegetais como de oliva, amendoim, canola, milho, soja, girassol e mamona tem sido extensivamente estudada por Petrovic *et al.*¹⁶ Normalmente o polioliol utilizado é obtido através da abertura do anel oxirânico de óleos epoxidados com metanol em meio ácido, resultando em polióis com funcionalidade entre 3 e 4.

Essas poliuretanas apresentaram uma estabilidade térmica maior do que aquelas baseadas no polioliol petroquímico mais freqüentemente usado, poli(óxido de propileno)-PPO com massa molecular média de 1000 g/mol e funcionalidade 2.

Guo *et al.*¹¹ apresentaram um estudo das propriedades físicas e mecânicas de poliuretanas obtidas pela hidroformilação do óleo de soja utilizando catalisadores de trifenilfosfina-ródio ou complexos carbonílicos de cobalto. A reação catalisada por trifenilfosfina-ródio forneceu um polioliol com

95% de conversão (funcionalidade 4,1) e resultou em uma poliuretana rígida, enquanto a reação catalisada por complexos carbonílicos de cobalto gerou um polioli com conversão de 67% (funcionalidade 2,7) e levou a formação de um elastômero reticulado.

Em um outro trabalho, Petrovic *et al*¹⁷ estudaram a temperatura de transição vítrea, T_g , estabilidade térmica e as propriedades mecânicas de poliuretanas baseadas em polióis de óleo de soja halogenados, metoxilados e hidrogenados. As PUs bromadas apresentaram baixa estabilidade térmica, seguida pelas PUs cloradas, enquanto que as metoxiladas e hidrogenadas iniciaram a degradação a uma maior temperatura (300°C). Os polímeros obtidos com polióis bromados e clorados apresentaram T_g s semelhantes e propriedades mecânicas melhores que as poliuretanas de polióis metoxilados. As PUs obtidas de polióis hidrogenados mostraram piores propriedades mecânicas e menor temperatura de transição vítrea.

Recentemente, Petrovic *et al*¹⁸ estudaram o efeito da razão molar $[OH]/[NCO]$ e da densidade de reticulação nas propriedades físicas e mecânicas de poliuretanas de polioli de óleo de soja metoxilado. O estudo mostrou que o grau de inchamento em tolueno das poliuretanas aumentou de 52% a 206% e a densidade de reticulação diminuiu com a diminuição da razão molar $[OH]/[NCO]$ de 1,05 a 0,4. Os polímeros apresentaram um decréscimo quase linear da T_g com o decréscimo razão molar $[OH]/[NCO]$, pois a T_g é dependente do grau de reticulação. As poliuretanas preparadas com razão molar $[OH]/[NCO]$ de 1,05 a 0,8 apresentaram comportamento vítreo e de 0,8 a 0,4 apresentaram comportamento elástico. A resistência à tensão variou de 47 a 0,3 MPa, a alongação na ruptura de 7 a 232% e a energia de ativação da transição vítrea (determinada por medidas dielétricas) variou de 222 a 156 KJ/mol com a diminuição da razão molar $[OH]/[NCO]$ de 1,05 a 0,4.

A partir dos trabalhos citados de PUs baseadas em polióis de óleo de soja, observa-se que essa matéria prima fornece materiais com uma gama de propriedades. Dependendo da reação de hidroxilação, polióis com diferentes estruturas químicas e funcionalidades podem ser obtidos, permitindo, assim, sintetizar poliuretanas com propriedades e aplicabilidade diversificadas.

2.5. Compósitos poliméricos

Cargas (*fillers*) podem ser definidas como sólidos, não solúveis, que são adicionados aos polímeros em quantidade suficiente para diminuir os custos e/ou alterar suas propriedades físicas.¹⁹ As cargas quando misturadas a um material base não devem solubilizar ou reagir, e sim permanecer difundidas uniformemente no mesmo. É muito comum o uso de cargas em materiais, porém para alguns deles, a porcentagem de carga deve ser limitada para evitar a perda das características típicas do material puro.

Uma carga deve ter baixo custo, ser leve, estável ao calor, neutra, apresentar baixo poder de absorção de água, de óleo, além de conferir vantagens tais como aumento da resistência ao calor, impacto, tração, solventes, etc.

Um aspecto de fundamental importância é a concepção de carga como um componente do material conjugado e não como um simples aditivo de polímero. Neste caso refere-se a *compósito polimérico*, definido como uma combinação de dois ou mais materiais, cada qual permanecendo com suas características individuais em uma estrutura bifásica: a fase contínua ou matriz, representada pelo polímero e a fase dispersa, representada pelas cargas, reforçantes ou não.

Os componentes de um compósito exercem funções específicas, dependendo de suas próprias características. A matriz representa a superfície final, determinando importantes propriedades como resistência a agentes químicos, comportamento térmico e elétrico, aparência superficial e, muito importante, a capacidade de transferência das tensões externas para a fase dispersa. As funções da fase dispersa recaem no aspecto rigidez/ estabilidade dimensional, podendo também melhorar as resistências à tensão e ao impacto.

Boa dispersão das partículas na matriz é uma condição necessária para se obter boas propriedades mecânicas no produto. Há uma tendência natural das cargas formarem agregados, impedindo o envolvimento completo pela matriz, o que gera concentração de tensões e conseqüente redução nas propriedades mecânicas do material.

O grau de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente em um compósito moldado pela resistência à tensão do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz polimérica transferiu parte das tensões para a fase dispersa (assumindo que essa seja mais resistente do que o polímero). Esta transferência de tensão ocorre através da região de contato entre o polímero e a carga, chamada de *interface*, e é resultado da deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato de fricção entre os componentes. Existe um valor máximo de tensão de cisalhamento que pode ser transferido à carga, que depende de efeitos de fricção.

De acordo com esse entendimento, a interface assume papel decisivo nas propriedades mecânicas do material final, de modo que uma boa adesão resulta em boas propriedades mecânicas. A adesão está relacionada com as propriedades químicas da carga, bem como com as conformações moleculares e constituição química da matriz e, caso não seja perfeita, surgirão inevitavelmente vazios na região interfacial, provocando a fragilização do material. A ocorrência ou não de adesão entre os componentes de um compósito polimérico pode ser observada pela superfície de fratura através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes:¹⁹

- adsorção e molhamento: o molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluso e cobre todas as protuberâncias. Esse mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície da carga, fato comum em cargas hidrofílicas. A adsorção e molhamento da carga pelo polímero também influem no estado conformacional das macromoléculas e na cristalização do polímero, podendo atuar como nucleantes heterogêneos.
- interdifusão: é possível unir duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para outra. Em compósitos isto pode ocorrer quando fibras são pré-cobertas com um polímero antes de serem

incorporadas pela matriz. A resistência dessa união depende do grau de emaranhamento molecular gerado, que é facilitado com a presença de plastificantes ou solventes.

- atração eletrostática: ocorrem quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nos casos de interações ácido-base e ligações iônicas. A resistência da ligação depende da densidade de cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamento de superfície da carga.
- ligações químicas: é a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que servem de ponte entre o polímero e o reforço, como resultado de sua dupla funcionalidade. A resistência da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.
- adesão mecânica: É resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga.

Das formas de adesão expostas acima a adsorção e a ligação química são as formas mais significativas de se obter reforço.

Nos últimos anos tem surgido grande interesse na utilização de poliuretanas como matriz em compósitos, não só devido a demanda crescente por materiais leves, duráveis e com custos favoráveis, mas também pela versatilidade desses materiais em apresentar propriedades diferenciadas e a natureza polar da cadeia polimérica (capacidade de interagir via pontes de hidrogênio) facilitando a formação de interações intermoleculares.²⁰

Estudos de compósitos utilizando poliuretanas de origem vegetal ou petroquímica e cargas como fibra de vidro ²¹, sílicas ²², carbonato de cálcio ²³, fibra natural de lignocelulose ²⁰, casca de arroz ²⁴, bagaço de cana de açúcar ²⁵, entre outros⁷ têm sido publicado.

Estudos realizados por Dwan'isa ²⁰ mostraram que compósitos de poliuretanas a base de óleo de soja reforçados com 20% em massa de fibra de

vidro ou com fibra de lignocelulose têm uma melhora significativa nas suas propriedades mecânicas devido a boa distribuição das fibras e eficiente molhamento. Comparativamente, a fibra natural de lignocelulose fornece um melhor reforço ao compósito que uma mesma porcentagem de fibra de vidro.

O trabalho publicado por Husić ²¹ utilizando compósitos de poliuretanas a base de óleo de soja e fibra de vidro reforçante mostrou que as propriedades mecânicas como tensão e resistência a flexão, módulo de tensão e módulo flexural desses materiais foram semelhantes aos compósitos obtidos com polióis petroquímicos. Como poliuretanas a base de óleo de soja oferecem melhores estabilidades térmicas, oxidativa e hidrolítica que as de origem petroquímica, elas são uma alternativa viável aos compósitos de poliuretana petroquímicos.

Blagojević ²³ realizou estudos com compósitos preparados pela mistura de poliuretanas petroquímicas e carbonato de cálcio, que sofreu um tratamento de sua superfície com diferentes trialcóxissilanos. Um aumento na resistência à tração e alongação na ruptura foi obtido nos compósitos que tiveram as cargas pré-tratadas. Esse comportamento foi explicado como uma consequência da melhor transferência de tensão através do compósito devido ao aumento da adesão entre a matriz (PU) e a carga pré-tratada.

Rozman ²⁴ mostrou que nos testes de impacto e tensão os compósitos de PU petroquímica e casca de arroz apresentaram melhores resultados que as PUs sem cargas. Também foi observado que o tamanho das partículas da casca de arroz tem um papel significativo nas propriedades do compósito, quando um menor tamanho da carga foi utilizado, materiais com maiores resistências foram obtidos. Isso se deve a uma maior superfície de interação entre os grupos OH da casca de arroz e os grupos isocianato.

Torró-Palau ²² mostrou que a adição de sílica altera as propriedades reológicas, mecânicas e a adesão dos compósitos de PU petroquímica. A adição de sílica à PU em solução produz um aumento na viscosidade e nos módulos de perda e armazenamento.

Mothé ²⁵ estudou compósitos de PU petroquímica e bagaço de cana de açúcar em proporções que variaram de 5 a 20% em massa. Este estudo mostrou a influência da concentração da carga na decomposição térmica dos compósitos. Os compósitos apresentaram um comportamento térmico semelhante, com uma decomposição inicial na região de 300°C. Através da microscopia eletrônica de varredura, observou-se melhores interações carga/matriz quando se utilizou 5% de carga.

O uso de xisto como carga em materiais poliméricos é uma possibilidade interessante de utilização deste material e, na literatura, poucas referências sobre o assunto estão disponíveis,²⁶⁻²⁸ representando, portanto, um vasto campo para estudo.

2.5.1 Xisto

O xisto, *folheto pirobotuminoso*, é uma rocha sedimentar que contém disseminado em sua matriz mineral, um complexo orgânico denominado querogênio, que se decompõe sob o efeito de calor produzindo óleo e gás. Devido a isso, as técnicas de processamento do xisto betuminoso baseiam-se no tratamento térmico do mesmo. O processo de extração do óleo do xisto betuminoso baseia-se na pirólise da rocha, pela passagem de vapor de água a 450°C, na ausência de oxigênio. Com este tratamento, a matéria orgânica contida no xisto, o “querogênio”, sofre pirólise, sendo desdobrada em óleo, gás e um coque que fica retido na matriz mineral.²⁷ Este coque que fica retido mais a matriz mineral chama-se de xisto retornado (XR).

O xisto retornado é um material inorgânico de coloração preta constituído por silicatos e impregnado com material orgânico proveniente da extração de óleo, o coque, apresentando uma característica morfológica bem parecida com as *montmorillonitas* ^{29,30}. Estas são utilizadas em estudos de nanocompósitos, provocando um alto incremento nas propriedades mecânicas em geral.

O xisto retornado, com baixo teor de óleo, volta para a mina depois que foi extraído o óleo e o gás. Em consequência disto, há um aumento no custo do

processo de extração dos derivados obtidos do XR e uma necessidade adicional do controle ambiental, devido à possibilidade de contaminação do solo e água nas áreas próximas à mina.²⁷

O coque retido no xisto pode apresentar grupos ácido carboxílicos, aminas, amidas, tióis, entre outros. Portanto, pode permitir uma melhor compatibilidade entre a fase inorgânica do xisto e uma determinada matriz polimérica, se a fase orgânica fixa na matriz mineral estiver disponível em concentração adequada na superfície do xisto. A compatibilização entre o xisto e a matriz polimérica pode ocorrer por interações iônicas, dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio ou por reações entre os grupos existentes no XR com o polímero. Além disso, com a extração da fase orgânica pela queima do coque, é possível que poros possam ser abertos na matriz inorgânica e assim promover um melhoramento no processo de adesão entre sistemas pela fixação mecânica da fase polimérica.²⁸

2.6. Polioxazolidonas

Oxazolidonas são uma importante classe de compostos heterocíclicos aromáticos contendo um anel de cinco membros e podem ser sintetizadas pela reação de um isocianato com um grupo epóxido na presença de um catalisador específico, como mostra a figura 2.11. A obtenção dos isômeros I e II é possível, mas a espécie I predomina.³¹

A formação de oxazolidonas a partir de diepóxidos e diisocianatos tem sido extensivamente estudada na preparação de polímeros termicamente estáveis.³²⁻³⁴ Embora, parâmetros reacionais como tipo de reagentes, temperatura de reação e solvente tenham papel importante no desenvolvimento da reação, o catalisador influencia de forma decisiva no curso da reação. Catalisadores típicos são ácidos de Lewis, sais metálicos, alcóxidos e compostos a base de fósforo.³¹

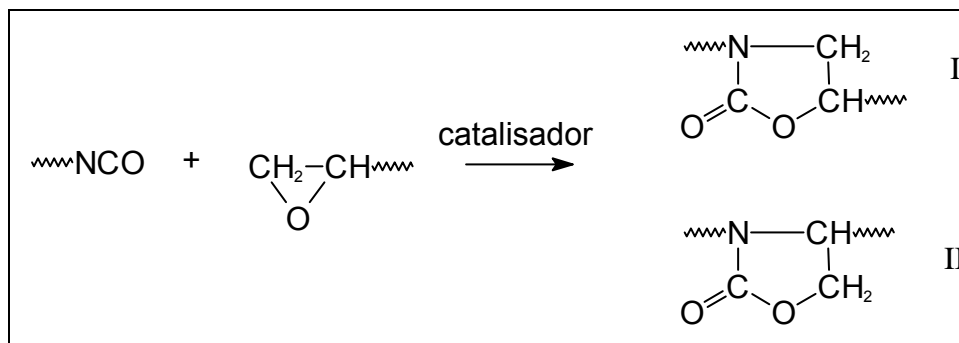


Figura 2.11: Representação da reação de formação do grupamento oxazolidona

A preparação de oxazolidonas a partir de óleos naturais epoxidados pode ser um importante caminho para sintetizar novos materiais. Óleos epoxidados são triglicerídeos, nos quais alguns dos ácidos graxos têm um ou mais grupos epóxidos ao longo da cadeia. Esses grupos epóxidos internos são menos reativos com isocianatos e a preparação de oxazolidonas a partir de óleos epoxidados requer condições mais drásticas como altas temperaturas e catalisadores, que também promovem reações laterais. Possíveis reações laterais incluem o rearranjo do anel epóxido, degradação de grupos ésteres e a formação de isocianureto, amidas e uretanas.³⁵

A formação de oxazolidonas a partir de epóxidos internos e isocianatos na presença de LiCl , ZnI_2 ou outros catalisadores de ácido de Lewis ocorrem de acordo com a figura 2.12.

A estrutura química tanto do isocianato quanto do epóxido afetam o processo de formação da oxazolidona. A ordem de reatividade do epóxido e isocianato na formação da oxazolidona é a mesma: alifáticos > alicíclicos > aromáticos. Os anéis aromáticos aumentam o impedimento estérico para a formação do anel oxazolidona. Javni *et al.*³⁵ mostrou que a estrutura do isocianato tem um menor efeito nessa reação que a estrutura do epóxido.

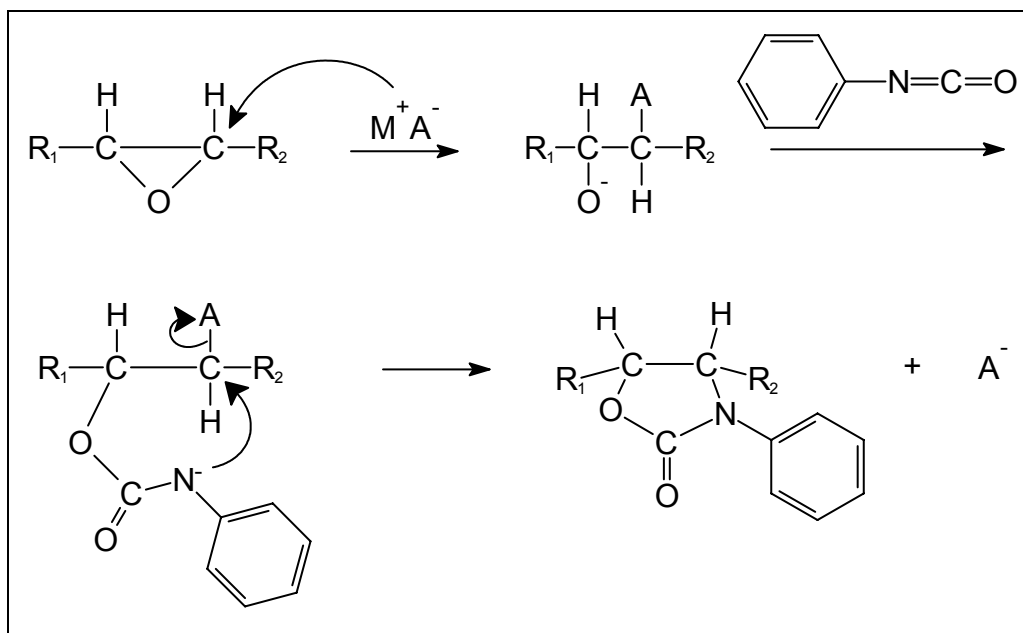


Figura 2.12: Formação de oxazolidonas na presença de LiCl, ZnI₂ ou outros catalisadores de ácido de Lewis.

A reatividade do anel epóxido na formação da oxazolidona depende da sua posição no composto e do tipo de substituintes vizinhos ao grupo. Kadurina³³ propôs que o impedimento estérico ao redor do grupo epóxido é fator determinante na formação das estruturas cíclicas oxazolidonas. Os epóxidos alifáticos terminais são muito mais reativos que os grupos internos na cadeia alifática.

Apenas um número limitado de estudos tem sido feito sobre reações de isocianatos com grupos epóxidos internos em cadeia alifática^{33,36,37}. Javni *et al.*³⁵ mostraram que o rearranjo de grupos epóxidos está sempre presente simultaneamente com a formação de oxazolidona. A direção e a magnitude dos rearranjos e a formação de um determinado produto depende do catalisador empregado. A porcentagem de reações laterais pode ser significativa no caso de epóxidos internos menos reativos.

O rearranjo de grupos epóxidos é iniciado pela tensão do anel oxirano. O ângulo normal de 109°29' entre átomos de hidrocarbonetos saturados é diminuído para cerca de 60° no anel epóxido. Em altas temperaturas ou por

efeito de alguns catalisadores, o anel isomeriza para grupos funcionais mais estáveis, como carbonila ou grupos hidroxila.³⁸ A altas temperaturas, usualmente cerca de 400°C, os grupos epóxidos rearranjam sem nenhum catalisador, produzindo principalmente grupos carbonilas. O mecanismo e o tipo de produto formado de rearranjos catalisados dependem da acidez do catalisador. Ácidos próticos e de Lewis dão principalmente compostos carbonilados, cetonas e aldeídos, enquanto catalisadores básicos produzem predominantemente álcoois alílicos. As bases mais freqüentemente usadas para estudos de rearranjo são t-butóxido de potássio, t-butil lítio, lítio dialquilamidas.³⁵

Canonica *et al*³⁹ também mostraram que o rearranjo de grupos epóxidos no meio da cadeia de um éster de ácido graxo catalisada por AlCl_3 produz cetonas de acordo com a reação mostrada na figura 2.13:

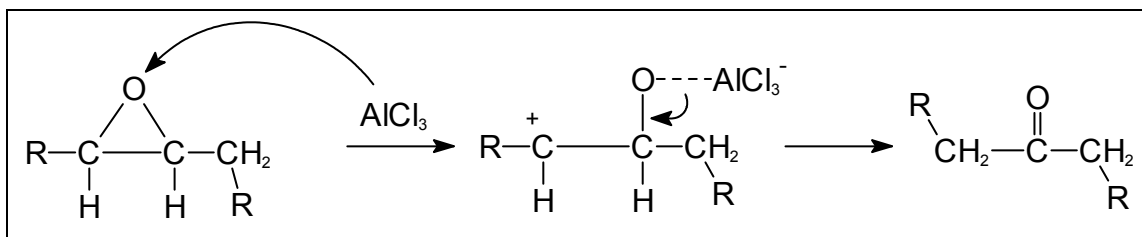


Figura 2.13: Rearranjo do grupo epóxido no meio da cadeia éster de ácido graxo catalisada por AlCl_3 produzindo cetona

Javni *et al*.³⁵ realizaram estudos da reação do fenil isocianato com 9,10-epoxioctadecano na presença de diferentes catalisadores. A reação com catalisadores imidazóis, iodeto de trifenilantimônio e triisopropóxido de alumínio levou à formação, entre outros compostos, de uretana. A origem da uretana na reação pode ser explicada pelo rearranjo do grupo epóxido a um grupo álcool alílico. Esse rearranjo ocorre na presença de catalisadores básicos, como mostra a figura 2.14. As reações com triisopropóxido de alumínio levaram formação de 70% de uretana, pois esse catalisador produz uma alta

porcentagem de álcool alílico por rearranjo do grupo epóxido. A reação na presença dos catalisadores cloreto de lítio, tricloreto de alumínio e iodeto de zinco gerou, principalmente, produtos com grupos cetônicos. As reações com tricloreto de alumínio como catalisador levaram a um maior rendimento na formação do grupo uretana (65%).

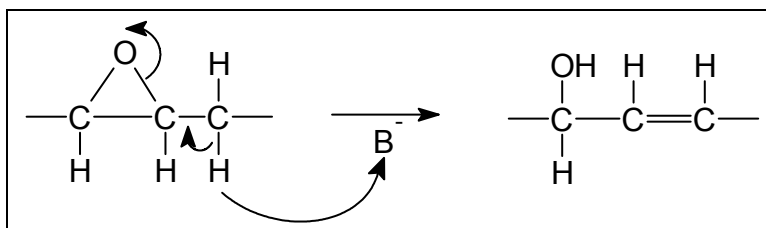


Figura 2.14: Rearranjo do grupo epóxido formando um álcool alílico.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Zhang, Y., Hourston, D. J., *J. Appl. Polym. Sc*, **69**, 271 (1998)
2. Roy, T. K., Mannari, V. M., Raval, D. A., *J Scientific and Indust. Research*, **56**, 159 (1997)
3. Ahmad, S., Ashraf, S. M., Sharmin, E., Zafar, F., Hasnat, A., *Progress in Crystal Growyh and Characterization of Materials*, **45**, 83 (2002)
4. site EMBRAPA (abril de 2005): www.cnpso.embrapa.br
5. Gerbase, A. E., Petzhold, C.L., Costa, A.P.O., *JAOCs*, **79**, 797 (2002)
6. Guo, A., Cho, Y., Petrovic, Z.S., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemisty*, **38**, 3900 (2000)
7. Mothé, C.G., Araújo, C.R., *Thermochimica Acta*, **357-358**, 321 (2000)
8. Hill, K., *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1255 (2000)
9. Erickon, D.R., Pryde, E.H., Brekke, O.L., Mounts, T.L., Falb, R.A., *Eds. Handbook of Soy Oil Processing and Utilization*, AOCS (1980)
10. Baumann, H., Bühler, M., Fochem, H., Hirsinger, F., Zoebelein, H., Falbe, J., *Angew. Chem.*, **27**, 41 (1988)
11. Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., Petrovic, Z.S., *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, Nos 1/2 p 49-52 (2002).
12. Petrovic, Z., Guo, A., Javni, I., U.S. Patent 6107433.
13. von Holleben, M.L.A.; Schuch, C.M.; *Quím. Nova*, **20**, 58 (1997).
14. Petzhold, C.L., Gerbase, A. E., Monteavaro, L.M., Costa, A.P.O. a ser publicado.
15. Vilar, W.D., *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*, Vilar Consultoria Técnica Ltda, Rio de Janeiro, 2 ed. (1999)
16. Javni, I., Petrovic, Z.S., Guo, A., Fuller, R., *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 1723-1734 (2000)
17. Petrovic, Z.S., Guo, A., Zhang, W., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemisty*, **38**, 4062-4069 (2000)
18. Petrovic, Z.S., Zhang, W., Zlatanic, A., Lava, C.C., Ilavsky, M., *Journal of Polymers and the Environment*, **10**, Nos 1/2 p 5-12 (2002).
19. Rabello, M. S., *Aditivos de Polímeros*, ed. Artliber, São Paulo (2000)

20. Dwan'isa, J. P. L., Mohanty, A. K., Misra, M., Drzal, L.T., Kazemizadeh, M., *Journal of Materials Science*, **39**, 1887-1890 (2004).
21. Husić, S., Javni, I., Petrovic, Z.S, *Composites Science and Technology*, **65**, 19-25 (2005).
22. Torró-Palau, A.M., Fernández-Garcia, J. C., Orgilés-Barceló, A. C., Martín-Martínez, J. M., *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **21**, 1-9, (2001).
23. Blagojević, S.L., Kovačević, V., Leskovac, M., Vrsaljko, D., Volovšek, V., Nover, C., *e-polymers*, **036**, 1-14 (2004).
24. Rozman, H. D., Yeo, Y. S., Tay, G. S., Abubakar, A., *Polymer Testing*, **22**, 617-623 (2003).
25. Mothé, C. G., de Araujo, C. R., de Oliveira, M. A., Yoshida, M. I., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **67**, 305-312 (2002).
26. Barbosa, R. V., Baumhardt Neto, R., Mauler, R. S., Gorga, C. J. P., *J. Applied Polymer Science*, **84**, 155 (2002).
27. Barbosa, R. V., Baumhardt Neto, R., Mauler, R. S., Gorga, C. J. P., *Polymer Testing*, **20**, 357-361 (2001)
28. Schneider, C. G., dissertação de mestrado “*Utilização de xisto retornado queimado em misturas com poli(etileno-co-álcool vinílico)*” – UFRGS (2004)
29. Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **31**, 983 (1993).
30. Krishnamoorti, R. K., Vaia, R.A., Giannelis, E. P., *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996).
31. Hatada, K., Kitayama, T., Vogl, O., *Macromolecular design of polymeric materials*, Marcel Dekker, Inc, New York (1997).
32. Speranza, G.P., Peppel, W. J., *J.Org. Chem.*, **23**, 1922-1924, (1958).
33. Kadurina, T. I.; Prokopenko, V. A., Omelchenko, S. I., *Polymer*, **33**, 3858 (1992).
34. Liang, Z., Yang, Z., Sun, S., Wu, B., Dalton, L.R., Garner, S. M., Kaluri, S., Chen, A., Steier, W. H., *Chem. Mater.*, **8**, 2681-2685 (1996).
35. Javni, I., Guo, A., Petrovic, Z.S., *JAOCs*, **6**, 595-600, (2003).
36. Dyen, M.E., Swern, D., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **45**, 325-330, (1968)

37. Farooqi, J.A., Ahmad, M., *Chem. Ind.*, **9**, 598-599, (1985)
38. Arata, K., Tanabe, K., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **25**, 365-420 (1983).
39. Canonica, L., Fearray, M., Pagnoni, U. M., Pelizzoni, F., *Tetrahedron*, **25**, 1-11, (1969).
40. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, 4th edn, Edited by American Oil Chemist's Society, Chamtaing (1997)
41. Stevens, M. P., *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, New York, p.110 (1990).
42. Cervený, S., Ghilarducci, A., Salva, H., Marzocca, A. J., *Polymer*, **41**, 2227, (2000).
43. Ojeda, T., Liberman, S., Amorim, R., Samios, D., *J. Polym. Eng.*, **16**, 105 (1996).
44. Wendlandt, W. W. M., *Thermal Analysis*, Wiley, J. & Sons, p.671 (1986).
45. Ward, I.M., *Mechanical Properties of Solid Polymer*, John Wiley & Sons, London, 1971, pp.77-107.
46. F. Li, R.C. Larock, *J. Polym. Sci Part B Polym. Phys*, 2000, 38, 2721.
47. Haines, P. J., *Thermal Methods of Analysis – Principles, Applications and Problems*, cap. 2, Chapman & Hall, London (1995).
48. Wang, C. S., Lin, C. H., *Polymer*, **42**, 1869 (2001).
49. Zlatanovic, A., Petrovic, Z. S., Dusek, K., *Biomacromolecules*, **3**, 1048-1056 (2002).
50. Lima, J. R., Gonçalves, L. A. G., *Química Nova*, **17**, 292 (1994).
51. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1991).
52. Nielsen, L.E.; Landel, R.F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1994; Chapter 4.
53. Javni, I., Zhang, W., Petrovic, Z. S., *J. Polym. Sci.*, **88**, 2912-2916 (2003).
54. Flynn, J. H., Wall, L. A., *J. Polym. Sci.*, **B4**, p.323 (1966).
55. van Krevelen, D.W., *Properties of Polymers*, 3rd ed, Elsevier, New York (1990).
56. Miyake, Y., Yokomizo, K., Matsuzaki, N., *JAACS*, **75**, 15 (1998).

57. Kaning, G., Ueberreiter, K., *J. Phys. Chem.*, **18**, 399 (1950).
58. Lucas, E. F., Soares, B. G., Monteiro, E. E.C., *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, E-Papers, Rio de Janeiro (2001).

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. ÓLEO DE SOJA	3
2.2. POLIÓIS A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA.....	3
2.3. ISOCIANATOS ¹⁵	6
2.4. POLIURETANAS A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA.....	11
2.5. COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	14
2.5.1 Xisto.....	18
2.6. POLIOXAZOLIDONAS	19
3. PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1. MATERIAIS.....	24
3.2. SÍNTESE DAS POLIURETANAS	25
3.3. SÍNTESE DOS COMPÓSITOS	25
3.4. SÍNTESE DAS OXAZOLIDONAS.....	26
3.5. ANÁLISE TÉRMICA.....	27
3.5.1 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	27
3.5.2 Análise Termogravimétrica	29
3.5.3 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC).....	30
3.6. DENSIMETRIA.....	31
3.7. INCHAMENTO	32
3.8. DUREZA	33
3.9. TENSÃO-DEFORMAÇÃO	34
3.10. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	34
3.11. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (SEC).....	34
3.12. INFRAVERMELHO.....	35
3.13. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1. ESTUDO DA REAÇÃO DE CURA.....	36
4.2. ESTUDO DINÂMICO-MECÂNICO DAS POLIURETANAS	42
4.2.1 Influência do Índice de OH	42
4.2.2 Influência do Tipo de Isocianato.....	47
4.2.3 Influência do Tempo e Temperatura de Cura.....	49
4.3. ESTUDO DO INCHAMENTO DAS POLIURETANAS	51
4.4. ESTUDO DA DUREZA DAS POLIURETANAS.....	55
4.5. ESTABILIDADE TÉRMICA DAS POLIURETANAS	56
4.6. PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	67
4.7. ESTUDO DAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS	68
4.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS COMPÓSITOS	72
4.9. ESTUDO DA OBTENÇÃO DE OXAZOLIDONAS.....	78
5. CONCLUSÃO	83
6. BIBLIOGRAFIA	86

