

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENGENHARIA QUÍMICA**

**SÍNTESE DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO A PARTIR DE
ÓLEO DE ANDIROBA**

AMANDA LOPES FERREIRA

**PORTO ALEGRE
2018**

AMANDA LOPES FERREIRA

**SÍNTESE DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO A PARTIR DE ÓLEO DE
ANDIROBA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Departamento de Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientador: Me. João Antônio Pessoa da Silva

Porto Alegre
2018

AMANDA LOPES FERREIRA

**SÍNTESE DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO A PARTIR DE ÓLEO DE
ANDIROBA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Departamento de Engenharia Química.

Data de Aprovação: 03/07/2018

Banca Examinadora

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo - UFRGS - DEQUI
Orientador

Me. João Antônio Pessoa da Silva - UFRGS - DEQUI
Co-Orientador

Prof. Dra. Jordana Corralo Spada - UFRGS - DEQUI
Membro da Banca

Dra. Patrícia Benelli - UFRGS - DEQUI
Membro da Banca

*A meus pais Maria Francisca e Flávio, e à
minha irmã Marina, por estarem sempre a
meu lado, nos bons e nos maus momentos.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio durante este curso;

Ao meu orientador Prof. Dr. Nilo Cardozo e ao meu co-orientador, João Antônio Pessoa da Silva, por todo o profundo aprendizado que tive durante este trabalho;

Aos meus amigos e colegas de curso, por toda a ajuda e companheirismo;

A todos os membros do Departamento de Engenharia Química, pela assistência prestada e dedicação.

"A vida é uma longa lição de humildade."

- James M. Barrie

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a produção de poliuretano termoplástico a partir do óleo de andiroba, uma planta nativa da região Norte do Brasil. A obtenção do polioliol utilizado para fabricação do poliuretano foi obtido via catálise enzimática, empregando-se uma proporção de glicerol/óleo de 5,68:1 (mol/mol), relação solvente/substrato de 186% (volume/massa), temperatura de 60°C e tempo de 4 h. O polioliol resultante (POA) foi então utilizado para fabricação de poliuretano e copolímeros, empregando tolueno diisocianato (TDI), polietilenoglicol (PEG) e catalisador DBTL, com proporção NCO:OH de 1:1. Testes preliminares de polimerização apontaram que o excesso de glicerol resultou na formação de gel. Para contornar este problema, foi realizada uma lavagem do polioliol com água destilada para sua remoção. Após este tratamento, o poliuretano termoplástico foi obtido, como discriminado pelas análises de FTIR, DSC e TGA, porém as cadeias formadas não foram suficientemente longas para formação do polímero, resultando em um oligômero, como mostra a análise de GPC. Este resultado, que foi verificado a partir da teoria de Carothers, foi atribuído à determinação inadequada do índice de hidroxilas, que levou ao uso de quantidade incorreta de diisocianato. Uma nova tentativa, corrigindo a formulação, resultou na formação de um polímero flexível e solúvel, caracterizando a produção de um poliuretano termoplástico com uso de polioliol de fontes vegetais.

Palavras-chave: Polímeros. Óleo vegetal. Catálise enzimática.

ABSTRACT

The production of thermoplastic polyurethane by use of andiroba oil, a native plant from the North region of Brazil, was studied in this work. Polyol for production of polyurethane was synthesized via enzymatic catalysis, using a glycerol/oil ratio of 5,68:1 (mol/mol), a solvent/substrate proportion of 186% (volume/mass), temperature of 60 °C and reaction time of 4 hours. The resulting polyol (POA) was then utilized in the production of polyurethane and copolymers, by use of toluene diisocyanate (TDI), polyethyleneglycol (PEG) and catalyst DBTL, with NCO:OH ratio of 1:1. Preliminary polymerization tests led to the gel formation, indicating the excess of glycerol applied might have been affecting the polymerization. To solve this issue, the polyol was washed with distilled water in order to remove the glycerol. After this treatment, the thermoplastic polyurethane was obtained, as shown by analysis of FTIR, DSC and TGA, however the chains formed were not sufficiently long for polymer formation, resulting in an oligomer, as shown by GPC analysis. This result, which was verified by Carother's theory, was assumed to be due to the inadequate determination of the hydroxyl index, that led to the incorrect use of diisocyanate. A new attempt, after correction of the formulation, resulted in the formation of a flexible and soluble polymer, characterizing the production of thermoplastic polyurethane made with polyol from vegetable sources.

Keywords: Polymers. Vegetable oil. Enzymatic catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mercado mundial de poliuretanos por aplicação, em 2015.	17
Figura 2 – Reação de formação do PU a partir de um diol e um diisocianato. . .	18
Figura 3 – Estrutura química dos diisocianatos mais utilizados no mercado. . .	23
Figura 4 – Reator e impelidor confeccionados para o experimento.	30
Figura 5 – Reator para polimerização em batelada.	33
Figura 6 – Esquema da reação de formação esperada do copolímero TPOA/PEG.	34
Figura 7 – Polioliol de andiroba	37
Figura 8 – Comparação dos cromatogramas do óleo de andiroba (AO) e do polioliol (POA).	38
Figura 9 – Teste preliminar de polimerização utilizando POA.	38
Figura 10 – Amostras de poliuretano termoplástico, respectivamente da esquerda para a direita: TPOA, TPOA/PEG400, TPOA/PEG4000.	40
Figura 11 – Resultados da análise de FTIR para as três amostras de PU produzidas: TPOA, TPOA/PEG400 e TPOA/PEG4000.	41
Figura 12 – Curvas de resfriamento e aquecimento das amostras durante a análise de DSC	42
Figura 13 – Curvas de TG e DTG em atmosfera N ₂ para o óleo de andiroba (AO), o polioliol de andiroba (POA) e o glicerol (GLI).	43
Figura 14 – Curvas de TG e DTG em atmosfera N ₂ para as três amostras: TPOA, TPOA/PEG400 e TPOA/PEG4000	44
Figura 15 – Curvas de distribuição de massas molares para as três amostras: A) TPOA; B) TPOA/PEG400; C) TPOA/PEG4000	45
Figura 16 – Copolímero TPOA/PEG400 produzido após alteração no método de lavagem e na formulação.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Catalisadores mais comuns empregados na indústria de PUs e as atividades relativas entre grupos isocianato e grupos hidroxila.	25
Tabela 2 – Composição aproximada do óleo de andiroba e massas molares para os respectivos ácidos graxos.	28
Tabela 3 – Quantidade em massa de reagentes utilizados para cada uma das amostras.	34
Tabela 4 – Massas molares médias em número (\overline{M}_n) e em massa (\overline{M}_w), em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculadas para os ácidos graxos e mono, di e triglicerídeos presentes no óleo de andiroba.	38
Tabela 5 – Índices de hidroxilas, funcionalidades médias e teor de MAG, DAG e TAG antes e depois da lavagem com água destilada. A funcionalidade teórica foi obtida a partir da teoria de Carothers.	39
Tabela 6 – Distribuições de massas molares (\overline{M}_n e \overline{M}_w) e índice de polidispersão (IPD) para as três amostras de TPU produzido.	44
Tabela 7 – Grau de polimerização \overline{x}_n e razão entre grupos r calculadas utilizando a equação de Carother modificada a partir das massas molares obtidas via GPC. Considerou-se $X = 1$	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TPU	Poliuretano Termoplástico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
DSC	Calorimetria de Exploratória Diferencial
TGA	Análise Termogravimétrica
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel
PU	Poliuretano
OV	Óleo vegetal
MAG	Monoacilglicerol
DAG	Diacilglicerol
TAG	Triacilglicerol
TDI	Diisocianato de tolueno
MDI	Diisocianato de difenilmetano
HDI	Diisocianato de hexametileno
LDI	Diisocianato de lisina
DBTL	Dibutil Dilaurato de Estanho
DABCO	1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano
POA	Poliol de andiroba
PEG	Polietilenoglicol
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada

LISTA DE SÍMBOLOS

T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
\bar{f}_n	Funcionalidade média
\bar{M}_n	Massa molar média em número
\bar{M}_w	Massa molar média em massa
\bar{x}_n	Grau de polimerização
X	Conversão
r	Razão entre grupos funcionais
N_i	Número de moléculas
M_i	Massa molar da molécula i
w_i	Massa da fração i
M_o	Massa molar do monômero

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS	17
3.1	Poliuretanos: Aplicações e classificação	17
3.1.1	PUs termofixos	18
3.1.2	PUs termoplásticos	19
3.2	Produção de TPU	21
3.2.1	Poliois	21
3.2.2	Isocianatos	22
3.2.3	Catalisadores	24
3.3	Estado da arte: síntese de TPU a partir de óleos vegetais	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1	Materiais	29
4.2	Obtenção de polioli a partir do óleo de andiroba	30
4.2.1	Determinação do índice de hidroxilas e da funcionalidade média do polioli	31
4.3	Produção de poliuretano termoplástico	32
4.4	Caracterização do PU	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Obtenção de polioli a partir do óleo de andiroba	37
5.2	Produção de poliuretano termoplástico	40
5.2.1	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	40
5.2.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	42
5.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	42
5.2.4	Cromatografia por Permeação em Gel	44
5.3	Testes adicionais	46
6	CONCLUSÃO	49
	REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

A busca por matérias-primas alternativas aos combustíveis fósseis, tanto para a produção de energia quanto para a produção de itens de valor agregado, tem sido foco de diversas pesquisas nos últimos anos. Tal interesse resulta do crescente aumento de preços e da inevitável escassez futura dos combustíveis fósseis, uma vez que tratam-se de fontes não-renováveis. Esta busca é especialmente interessante para o caso dos poliuretanos, que são polímeros com um conjunto de aplicações muito extenso e variado, permeando vários segmentos industriais, desde a produção de estofamentos até a área biomédica. Um solução bastante explorada é o emprego de óleos vegetais (OVs) na produção de poliuretanos.

A estrutura química dos OVs os torna bons candidatos para a produção de polímeros, e a sua inerente biodegradabilidade os tornam interessantes do ponto de vista ambiental. Ademais, os OVs são provenientes de fontes renováveis, podendo ser produzidos de forma sustentável e menos danosa ao meio ambiente, além de possuírem custo baixo quando comparados a matérias fósseis.

Entretanto, o emprego dos OVs para produção de poliuretanos demanda o seu tratamento prévio, transformando os triglicerídeos em sua composição em poliois, isto é, em compostos contendo sítios ativos suficientes para levar a uma reação de polimerização. Industrialmente, este tratamento é geralmente realizado a partir da glicerólise alcalina, um processo que demanda grande quantidade de energia e uso de compostos químicos poluentes. Assim, da mesma forma que tem-se buscado matérias-primas sustentáveis, buscam-se alternativas tecnológicas ambientalmente menos nocivas.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de soja, vegetal cujo óleo já é largamente estudado há décadas, em virtude de seu potencial na produção de biodiesel e na indústria alimentícia. Contudo, seu uso prioritário na indústria de alimentos pode significar um conflito conforme o emprego de OVs na indústria de polímeros aumenta. Sendo o Brasil um país com enorme diversidade de espécies vegetais, que representam um grande acervo de matérias-primas em potencial, torna-se imperativo explorar alternativas que evitem esse conflito. Entretanto, ainda é baixo o número de estudos que buscam aplicar esta diversidade na produção de polímeros.

A andiroba é uma planta nativa da região Norte do Brasil, sendo conhecida há

centenas de anos na cultura local por suas propriedades repelentes, anti-inflamatórias e antisépticas. A indústria de cosméticos já apresentou interesse em seu estudo recentemente; entretanto, a andiroba segue sendo pouco pesquisada fora desta indústria. Apesar de ter uma composição de ácidos graxos promissora, apenas um trabalho publicado até então investigou a produção de poliuretano termofixo a partir desta fonte.

Este trabalho visa dar continuidade às pesquisas de produção de poliuretano com o óleo de andiroba, desta vez buscando-se a confecção de um polímero termoplástico e fazendo uso da glicerólise enzimática como meio para atingir este fim. Espera-se, com isso, incrementar o número de aplicações possíveis na indústria de polímeros para os óleos vegetais no futuro e incentivar o uso de rotas tecnológicas de menor impacto ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Produzir poliuretano termoplástico utilizando como matéria-prima poliol de óleo de andiroba obtido via catálise enzimática.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

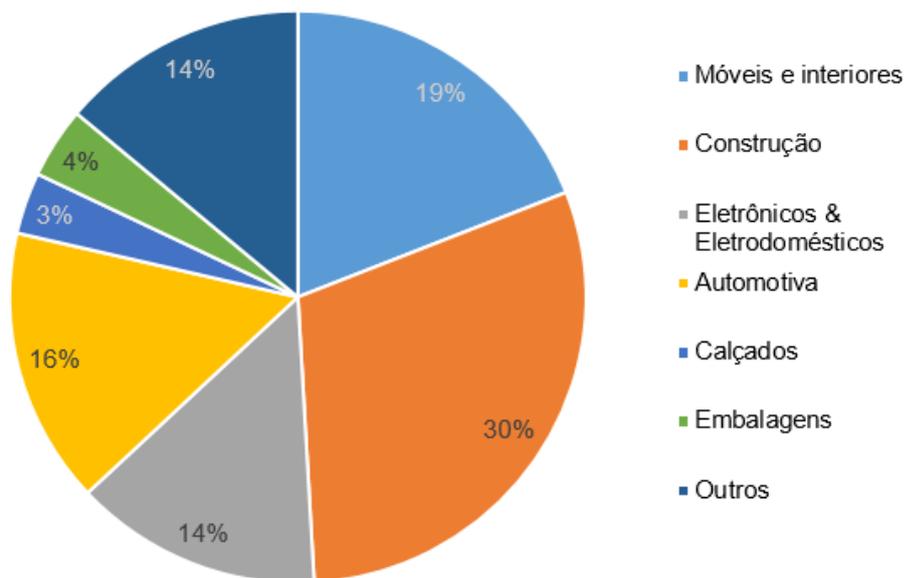
- Obter poliol a partir do óleo de andiroba via catálise enzimática em reator batelada;
- Preparar poliuretano termoplástico (TPU) a partir de poliol de andiroba e diisocianato de tolueno (TDI);
- Preparar TPU copolímero composto por polietilenoglicol (PEG) e poliol de andiroba e diisocianato de tolueno;
- Analisar as propriedades físico-químicas do TPU obtido, utilizando para tal espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e cromatografia por permeação em gel (GPC);

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1 POLIURETANOS: APLICAÇÕES E CLASSIFICAÇÃO

Poliuretanos (PUs) são uma classe versátil de polímeros, presentes em itens desde os mais comuns, como estofamentos e calçados, até os mais especializados, como em catéteres e válvulas cardíacas. Os poliuretanos representam, segundo dados de 2012, ao menos 6 % do mercado mundial de polímeros (SONNENSCHHEIN, 2014). Devido a variedade de estruturas que podem ser produzidos, como espumas, adesivos, fibras, revestimentos e moldados, os PUs abrangem os mais diferentes segmentos industriais, como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Mercado mundial de poliuretanos por aplicação, em 2015.



Fonte: Adaptado de *Grand View Research*, 2018.

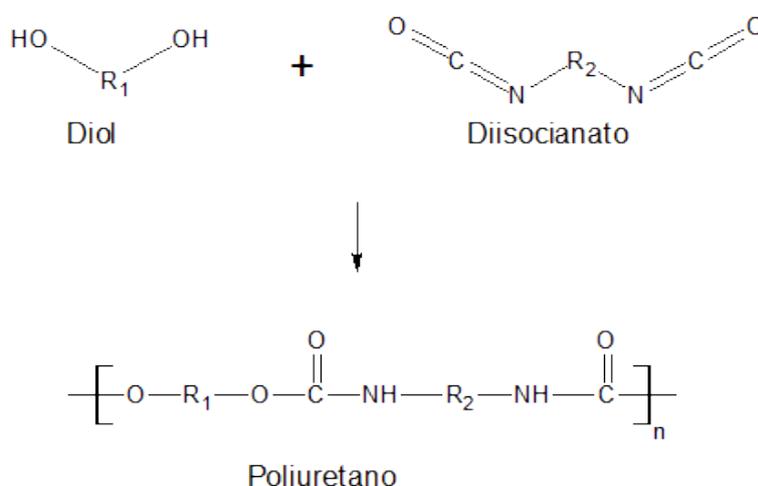
Esta diversidade estrutural dos poliuretanos também os torna interessantes na indústria biomédica, sendo utilizados há bastante tempo em próteses, catéteres, curativos, sistemas de liberação controlada de medicamentos, entre outros (ZDRAHALA; ZDRAHALA, 1999). Os PUs ainda representam uma parcela pequena do consumo mundial de polímeros desta indústria, porém tem se mostrado relevantes como alternativa tecnológica, o que pode ser atribuído a propriedades bastante interessantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade (LAMBA, 2017) e a diversidade de matérias-primas

existentes para sua síntese.

Poliuretanos são definidos pela presença de ligações uretânicas em suas cadeias, mas não são limitados apenas a estes grupos funcionais em sua estrutura. Na realidade, o grupo uretano pode ser minoritário em comparação com outros grupos funcionais comumente presentes nestes polímeros, como amidas, éteres, biuretos e alofanatos (SZYCHER, 2012). A presença e quantidade destes grupos dependerá das matérias-primas empregadas na fabricação do PU.

De forma geral, um poliuretano pode ser produzido a partir de uma reação em etapas de poliadição entre um isocianato (di ou polifuncional) e um polioliol, podendo ser adicionados extensores de cadeia e outros aditivos em sua composição, dependendo da aplicação. Uma representação geral da reação de polimerização do PU pode ser vista na Figura 2 (SONNENSCHNEIN, 2014).

Figura 2 – Reação de formação do PU a partir de um diol e um diisocianato.



As características e funcionalidade dos poliois e isocianatos utilizados influenciam diretamente na compactação das moléculas do PU, que por sua vez, determinam suas propriedades. O PU pode ser formado tanto por um alto grau de reticulação, resultando em um polímero **termofixo**, quanto por longas cadeias lineares, dando origem a um polímero **termoplástico**. Os atributos e as aplicações de cada uma destas classificações serão delineados a seguir.

3.1.1 PUs termofixos

Os poliuretanos termofixos são conhecidos sobretudo na forma de espumas, podendo estas ser rígidas ou flexíveis. As espumas representam o maior consumo

de PUs, sendo empregados em estofamentos, isolamentos térmicos e acústicos e na indústria automobilística (SONNENSCHHEIN, 2014; VILAR, 2014).

Estes polímeros são formados quando se utilizam compostos tri ou polifuncionais na sua preparação, uma vez que propiciam a formação de polímeros ramificados e a formação de redes entre as cadeias. Isso faz com que haja pouca movimentação das moléculas uma vez terminado o processo de cura. Por causa disso, o aumento da temperatura acima de determinado limite acarreta num rompimento irreversível das ligações cruzadas, levando à degradação do polímero. Devido este comportamento, estes materiais são denominados termofixos. Por outro lado, a mobilidade limitada das cadeias também impede que o material dissolva-se quando imerso em solvente.

A produção de espumas de PU se beneficia do uso de poliois de cadeia curta e/ou isocianatos ramificados, que permitem obter alto grau de reticulação. Quanto maior o grau de reticulação, maior a rigidez do produto, sendo um fator que pode ser controlado caso se deseje fabricar espumas flexíveis ou rígidas. Agentes de expansão, tais como água e compostos voláteis, e surfactantes, como o silicone, podem ser adicionados em diferentes quantidades para controlar o tamanho de poro, a densidade e a homogeneidade da espuma (SONNENSCHHEIN, 2014).

Apesar de poderem assumir diversas formas, os poliuretanos termofixos sofrem processo de cura. Isso significa que há certos limites de processamento inerentes a este tipo de polímero, como a impossibilidade de serem moldados termicamente. Também significa que a reciclagem destes materiais torna-se muito mais onerosa. Para aplicações nas quais a reversibilidade térmica é necessária, pode-se utilizar os poliuretanos termoplásticos.

3.1.2 PUs termoplásticos

Polímeros termoplásticos são aqueles que podem ser fundidos e moldados, sendo geralmente encontrados em produtos fabricados por moldagem por injeção, extrusão e calandragem. No caso dos poliuretanos termoplásticos (TPU), é possível encontrá-los em calçados, itens esportivos, aparatos biomédicos e entre outras aplicações especializadas.

A plasticidade dos termoplásticos pode ser explicada pela estrutura molecular dos polímeros, constituídos por cadeias longas de alta massa molar (acima de 10.000 Da), sem a presença de ligações cruzadas (CANEVAROLO, 2002). A dispo-

sição espacial das longas moléculas do polímero pode se dar de forma ordenada, caracterizando um comportamento cristalino, ou de forma aleatória, resultando em um comportamento amorfo e conformação enovelada. Nenhum polímero comporta-se de forma completamente cristalina, havendo sempre uma porção amorfa. Polímeros podem, contudo, ser completamente amorfos (YOUNG; LOVELL, 2011).

No caso dos polímeros semicristalinos, o aumento da temperatura até acima de certo patamar, conhecido como temperatura de fusão (T_m), leva a uma movimentação das cadeias cristalinas, culminando em um comportamento semelhante a de um líquido viscoso (ODIAN, 2004).

Outro parâmetro importante, tanto para polímeros semicristalinos quanto para amorfos, é temperatura de transição vítrea (T_g). Abaixo desta temperatura, a porção amorfa do polímero perde qualquer forma de mobilidade, culminando em um material de comportamento frágil similar ao vidro (ODIAN, 2004).

A T_g pode ser determinada através de calorimetria exploratória de varredura (DSC), sendo dependente da taxa de resfriamento empregada e do processamento do polímero. Polímeros com T_g próximas da temperatura ambiente apresentarão comportamento frágil, ao passo que aqueles com T_g mais baixa terão comportamento elástico, sofrendo deformações reversíveis.

Dependendo de sua formulação, o TPU também pode apresentar comportamento elastomérico. Elastômeros possuem grande capacidade de alongamento, mas devido à presença de pontos de reticulação, são capazes de retornar à forma inicial. O TPU elastomérico pode ser obtido quando utilizam-se extensores de cadeia na sua formulação, que são díois de cadeia curta que ligam-se entre os isocianatos e os polióis. Esta construção resulta num polímero composto por duas fases distintas, uma rígida (constituída pelos isocianatos e extensor de cadeia) e uma flexível (constituída pelo polióis). Este tipo de material é um dos poucos exemplos de elastômeros simultaneamente termoplásticos (SZYCHER, 2012).

Apesar de a produção de TPU elastomérico não ser realizada neste trabalho, é importante mencionar a variedade de aplicações possíveis para esta classe de polímeros, dada a diversidade de formas que podem apresentar.

3.2 PRODUÇÃO DE TPU

Nesta seção, serão descritos os componentes mais comuns na fabricação de TPU e a influência de determinadas alternativas tecnológicas no produto final.

3.2.1 Poliois

Um poliol é um composto orgânico composto por dois ou mais grupos hidroxila (o que os diferencia dos álcoois), geralmente obtidos a partir de poliésteres e poliéteres. São parte fundamental da reação de polimerização, representando os segmentos flexíveis do PU. Alguns exemplos de poliois bastante utilizados na indústria incluem o polipropilenoglicol (PPG), o polietilenoglicol (PEG), as policaprolactonas, os policarbonatos. (SZYCHER, 2012).

Ao longo dos anos, houve um aumento do interesse na utilização de fontes renováveis na obtenção dos poliois, através do tratamento de óleos vegetais (OVs) para uso no desenvolvimento de polímeros, com diversas pesquisas descrevendo seu uso (DUTTA et al., 2004; GULTEKIN et al., 2009; DAS et al., 2013; NOREEN et al., 2016).

Os óleos vegetais podem ser empregados na produção de poliuretanos, porém devem antes ser convertidos em um poliol. Eles são compostos por diversos tipos de ácidos graxos e triglicerídeos, sendo que o que diferencia um óleo vegetal de outro é a proporção destes em sua composição. Um exemplo notável de óleo vegetal já largamente estudado e utilizado industrialmente é o óleo de mamona, cujas cadeias naturalmente bifuncionais prescindem de tratamento adicional (MUTLU; MEIER, 2010).

Os triglicerídeos (também conhecidos como triacilglicerois - "TAG") são triésteres resultantes da reação entre ácidos graxos e glicerol. Por sua natureza, faltam-lhes sítios ativos livres que permitam que ocorra uma reação de polimerização por condensação; isto é, a funcionalidade dos TAGs é zero. Desta forma, é necessário realizar a conversão destes em monoacilglicerois (MAGs), que possuem funcionalidade 2 e possibilitam o desenvolvimento de uma cadeia linear. Deve-se, também, evitar a formação de diacilglicerois (DAGs), uma vez que estes possuem funcionalidade 1 e agem como terminadores de cadeia, resultando em cadeias mais curtas.

Várias vias reacionais podem ser empregadas para realizar a conversão de TAG em MAG. Industrialmente, a via mais comum é a da glicerólise alcalina, conduzida sob altas temperaturas (até 260 °C). Contudo, o uso de altas temperaturas leva à formação de subprodutos indesejados, em função de reações paralelas envolvendo os ácidos

graxos livres, afetando negativamente propriedades tais quais a cor e o odor do polioli (SONNTAG, 1982).

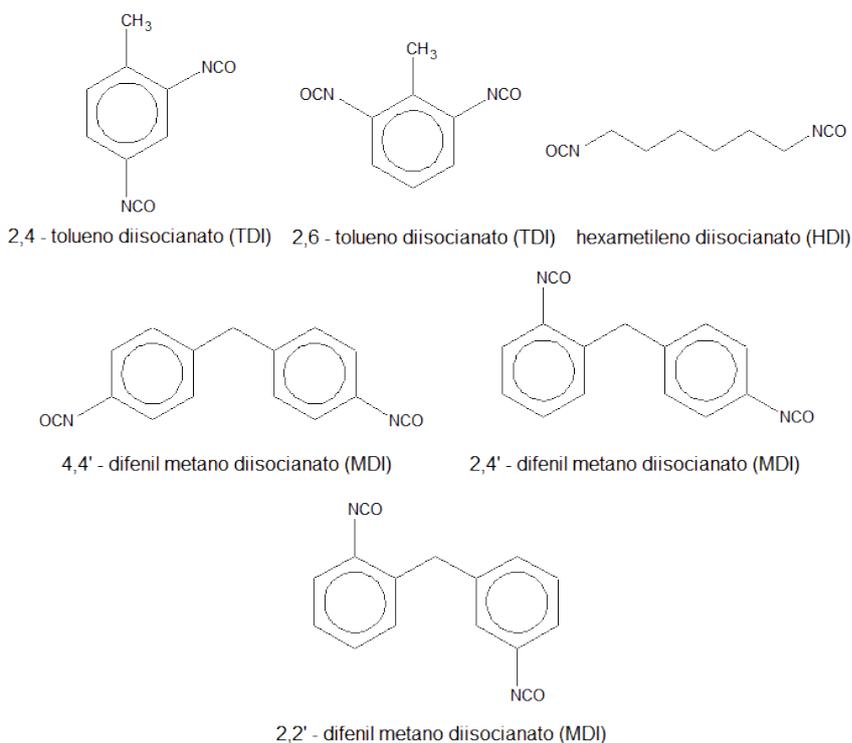
Diante disto, diversos estudos tem apontado para a rota enzimática como uma solução viável para este problema. A glicerólise enzimática tem como principais vantagens o uso de temperaturas baixas (entre 30 °C e 70 °C), evitando a formação de subprodutos indesejados, e a redução do uso de compostos químicos poluentes envolvidos no processo típico de glicerólise alcalina, sendo portanto uma alternativa ambientalmente menos nociva (FREGOLENTE et al., 2009). Em contrapartida, as enzimas envolvidas no processo ainda apresentam um custo elevado.

Os benefícios evidenciados pelo uso da rota enzimática baseiam, portanto, a escolha desta alternativa tecnológica para preparação do polioli necessário para a síntese do poliuretano, utilizando como substrato o óleo da semente de andiroba.

3.2.2 Isocianatos

Isocianatos são compostos químicos formados pela ligação dupla de um carbono com um nitrogênio e com um oxigênio, sendo obtidos industrialmente a partir da reação do fosgênio (COCl_2) com aminas (SONNENSCHHEIN, 2014). Trata-se de um grupo altamente reativo, reagindo rapidamente quando em contato com grupos hidroxila. Quando colocados em contato com alcóois, formam ligações uretânicas. Desta forma, ao utilizar isocianatos bifuncionais (diisocianatos) para reagir com poliois, torna-se possível a construção de longas cadeias uretânicas, formando o poliuretano. Alguns exemplos de diisocianatos mais comuns no mercado estão apresentados na Figura 3 (VILAR, 2014; SZYCHER, 2012).

Figura 3 – Estrutura química dos diisocianatos mais utilizados no mercado.



O mercado para os diisocianatos se divide em dois mais largamente utilizados: o tolueno diisocianato (TDI) e o difenil metano diisocianato (MDI), ambos derivados de compostos aromáticos e compondo 90 % da demanda, geralmente vendidos como uma mistura de isômeros. Diisocianatos alifáticos representam os 10 % restantes, sendo úteis em aplicações mais especializadas (SONNENSCHNEIN, 2014).

O TDI é principalmente empregado na fabricação de itens comuns e de menor valor agregado, tendo como vantagem seu baixo custo e performance satisfatória em termos de propriedades mecânicas e processabilidade. Uma vez que o TDI é obtido a partir do tolueno, um composto já em alta demanda e produzido em grande quantidade, sua produção é mais barata em comparação com outros diisocianatos. Em contrapartida, apresenta diversos problemas em termos de segurança e saúde, tanto na sua fabricação (o fosgênio, utilizado na produção de TDI e MDI, é extremamente tóxico) quando na sua aplicação, sendo cada vez mais contra-indicado seu uso (ALLPORT et al., 2003).

Como alternativa, comercialmente o MDI é mais utilizado, pois devido a sua estrutura molecular mais complexa, torna-se mais versátil e menos volátil, representando um risco à saúde menor quando comparado ao TDI.

Em aplicações nas quais as mudanças na coloração do produto são indesejá-

veis, opta-se pelo uso de diisocianatos alifáticos, sendo o mais comum o hexametileno diisocianato (HDI). Por não possuírem anéis aromáticos, sua degradação não resulta em compostos tóxicos, sendo mais recomendados para produtos da área da saúde. Para produtos altamente especializados, tem-se ainda empregado o uso de diisocianato de lisina (LDI), cuja degradação resulta num aminoácido natural, contornando este problema (CHERNING et al., 2013). Contudo, o custo elevado e limitações de processamento (devido a sua menor reatividade) tornam o uso destes isocianatos mais difícil.

Algumas pesquisas recentes tem apontado a possibilidade de produzir poliuretanos com isocianatos de origem vegetal, como demonstrado nos trabalhos de Hojabri et al. (2009) e Schemmer et al. (2018). Similarmente, pesquisas tem obtido PUs sem a utilização de qualquer isocianato (ROKICKI et al., 2015); todavia, estas alternativas ainda são pouco estudadas e poucas destas opções são comercialmente viáveis no momento.

Apesar de, idealmente, a produção de um poliuretano completamente renovável necessitar passar pela adoção de isocianatos de origem vegetal, para pesquisas preliminares o uso do TDI é mais vantajoso, visto que é de mais fácil acesso e seu custo é menor.

3.2.3 Catalisadores

Apesar dos isocianatos reagirem prontamente em contato com compostos hidroxilados, a taxa de reação pode baixar drasticamente conforme aumenta o tamanho das cadeias durante a polimerização. Por este motivo, faz-se uso de catalisadores, geralmente bases fortes e fracas compostas por aminas terciárias ou metais, como o estanho (LAMBDA, 2017). A Tabela 1 contém alguns dos catalisadores mais utilizados na produção de poliuretanos e suas respectivas reatividades.

Tabela 1 – Catalisadores mais comuns empregados na indústria de PUs e as atividades relativas entre grupos isocianato e grupos hidroxila.

Catalisador	Concentração ($g \cdot 100 g^{-1}$)	Atividade relativa
DABCO^a	0,1	130
DABCO	0,2	260
DABCO	0,3	330
DBTL^b	0,1	210
DBTL	0,5	670
Octoato de Estanho	0,1	540
Octoato de Estanho	0,3	3500
DABCO + DBTL	0,2+0,1	1000
DABCO + Octoato de Estanho	0,3+0,3	4250

^a 1,4- diazabicyclo(2,2,2)octano

^b dibutil dilaurato de estanho

Fonte: Adaptado de *Polyurethanes: Chemistry, Technology and Applications*. (WIRPSZA, 1993)

Os catalisadores à base de organometálicos, como dibutil dilaurato de estanho (DBLT) e octoato de estanho, são muito mais reativos do que aqueles à base de aminas, como o 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano (mais conhecido como DABCO), e portanto, são muito mais utilizados industrialmente. Outro motivo seria o fato de catalisadores à base de aminas favorecerem as reações paralelas com água. Há prevalência do octoato de estanho na produção de espumas, e preferência pelo DBTL na fabricação de moldados (VILAR, 2014). Entretanto, o fato de serem baseados em metais pesados exige cautela no seu emprego em produtos destinados à área da saúde.

Assim, catalisadores a base de amina podem representar uma solução interessante. Além disso, como evidenciado na Tabela 1, a utilização simultânea de catalisadores de amina e de estanho acabam por amplificar a reatividade relativa.

3.3 ESTADO DA ARTE: SÍNTESE DE TPU A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

Nas últimas décadas, o aumento do preço de fontes fósseis e a crescente preocupação com o desenvolvimento sustentável tem incentivado a criação de alternativas tecnológicas para a produção de polímeros. Neste contexto, os óleos vegetais se mostram como uma opção interessante, uma vez que possuem oferta abundante e renovável. Não obstante, a biodegradabilidade inerente aos OV's permite a elaboração de polímeros menos danosos ao meio ambiente (MAISONNEUVE et al., 2016).

A fabricação inteiramente sustentável de polímeros ainda representa um desafio, sobretudo no caso dos poliuretanos. Há a necessidade de substituir não apenas os

poliois como também os isocianatos por alternativas renováveis, sendo que estes últimos ainda tem poucos estudos (HOJABRI et al., 2009; SCHEMMER et al., 2018). Já para os poliois, as opções são mais numerosas.

Apesar de existirem inúmeros OV's que podem ser incorporados aos PUs como poliois, há algumas características intrínsecas de insumos de origem vegetal que demandam maior processamento e impõem certos limites. Primeiramente, os OV's são heterogêneos em sua composição, contendo misturas de diversos ácidos graxos com diferentes graus de insaturação, além de poderem apresentar diferenças devido às safras e ao local de produção. Ademais, determinados ácidos graxos saturados (como os ácidos palmítico e esterárico) não são funcionalizados e agem como cadeias curtas e inertes, resultando em uma possível piora das propriedades mecânicas do produto (FERRER et al., 2008; SONNENSCHNEIN et al., 2013). Por outro lado, como ainda explicam Sonnenschein et al. (2013), a hidrofobicidade dos OV's em comparação com os poliois sintéticos pode ser uma vantagem notável.

Existe ampla literatura disponível detalhando as iniciativas mais recentes para a produção de PU a partir de OV's (PFISTER et al., 2011; DATTA; KASPRZYK, 2017; SILVA et al., 2018). No entanto, a maioria refere-se à produção de PU termofixo, em parte por esta ser a principal aplicação de PUs, mas também por que a fabricação de TPU demanda um controle muito preciso da funcionalidade do polioliol, e por conseguinte um tratamento prévio mais oneroso dos OV's.

Algumas pesquisas buscam incorporar os poliois vegetais, porém mantendo a utilização de poliois sintéticos na composição para viabilizar o produto (DANG et al., 2016). Maisonneuve et al. (2016) listam em seu trabalho alguns exemplos de poliois de base vegetal comerciais empregados na fabricação de PUs: o BiOH™, da Cargill e o Renuva™, da Dow, ambos a base de óleo de soja; o Lupranol®, da BASF, e o Polycin® da Vertellus, ambos a partir do óleo de mamona; entre outros produtos. Contudo, ainda são utilizados majoritariamente para produção de PUs termofixos e ainda dependem do emprego de poliois sintéticos para aperfeiçoar as propriedades mecânicas. Trata-se de uma forma de reduzir o consumo de polímeros de fontes fósseis, ainda que de forma gradual.

Não existem muitos trabalhos sobre a síntese de TPUs completamente renováveis que apresentem características comparáveis aos sintéticos. Um estudo recente (BLACHE et al., 2018) demonstrou a produção de um TPU à base de um polioliol vegetal

(a partir do óleo de colza) e isosorbitol como extensor de cadeia, apresentando boas propriedades mecânicas. Outros estudos (SONNENSCHNEIN et al., 2013; ALAGI et al., 2016) mencionam um pré-tratamento minucioso do OV, a partir da remoção de cadeias saturadas e do controle de grupos hidroxila, tornando o poliol mais homogêneo e resultando em um produto final com boas propriedades elastoméricas.

Em relação à escolha dos óleos vegetais, há uma predominância comercial do uso do óleos de soja e de mamona, apesar de muitos outros vegetais serem estudados, como a linhaça, a palma, o algodão, o girassol, o milho, a canola, entre outros (DATTA; KASPRZYK, 2017). O interesse no óleo de soja provém sobretudo da sua abundância e, conseqüentemente, baixo custo, além de um predomínio de cadeias insaturadas em sua composição; em contrapartida, a destinação de óleos comestíveis para produção de polímeros pode levar a problemas econômicos caso estes dois mercados (de alimentos e plásticos) compitam entre si (MAISONNEUVE et al., 2016). O óleo de mamona, por outro lado, não apresenta este problema, sendo um óleo não-comestível, além de ser composto por ácido ricinoleico que é naturalmente um poliol. Contudo, o óleo de mamona pode ainda demandar tratamento adicional por ter funcionalidade e reatividade baixas (MUTLU; MEIER, 2010).

O estudo de alternativas vegetais torna-se relevante como uma forma de aproveitar os recursos naturais locais e as características únicas de extratos vegetais endêmicos. A andiroba (*Carapa guianensis*) é uma espécie natural da região Norte do Brasil, de cuja semente extrai-se um óleo não-comestível com diversas propriedades antimicrobianas (SANTOS et al., 2012), anti-inflamatórias (PENIDO et al., 2006) e repelentes (FREIRE et al., 2006). A coleta da semente e extração de seu óleo ainda é feita majoritariamente por comunidades extrativistas locais, de forma artesanal, carecendo de fontes que precisem o rendimento do processo e volume de produção (GOMES, 2010; MENDONÇA; FERRAZ, 2007).

O óleo da andiroba, cuja composição é apresentada na Tabela 2, é rica em ácidos graxos de cadeia insaturada, contendo em torno de 49% de ácido oleico, sendo que outras fontes estabelecem teores ainda mais altos, chegando até 57% (IHA et al., 2014). Este perfil de composição torna o óleo de andiroba interessante para a produção de poliois, e subseqüentemente, para a produção de polímeros, sobretudo na produção de itens especializados (como curativos, por exemplo), que possam aproveitar suas propriedades naturais.

Tabela 2 – Composição aproximada do óleo de andiroba e massas molares para os respectivos ácidos graxos.

Ácido graxo	Composição (%)	Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)
Mirístico (14:00)	0,33	228,4
Palmítico (16:00)	28,03	256,4
Estéarico (18:00)	8,69	284,5
Oleico (18:10)	49,08	282,5
Linoleico (18:20)	11,03	280,0
Linolênico (18:30)	1,35	278,4
Araquídico (20:00)	0,22	312,5
Bêenico (22:00)	0,34	340,6

Fonte: Site da *Amazon Oil Industry*, 2018.

No entanto, a literatura a respeito é limitada, havendo apenas um trabalho (SILVA et al., 2018) publicado que faz uso do óleo de andiroba para a fabricação de polímero. Neste trabalho, os autores produzem espumas flexíveis de poliuretano a partir do óleo de andiroba, obtendo um produto com propriedades mecânicas comparáveis a de outros materiais similares obtidos a partir de fontes fósseis.

Estes resultados, somados às propriedades naturais já mencionadas da andiroba, incentivam a continuidade da pesquisa com este óleo vegetal, de forma a explorar o potencial desta planta, desta vez na elaboração de poliuretanos termoplásticos de fontes renováveis.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos o procedimento experimental e os materiais utilizados para a produção do poliuretano termoplástico, desde o tratamento do óleo vegetal até a caracterização dos TPUs então obtidos.

As etapas de glicerólise enzimática do óleo de andiroba e de reação de polimerização dos TPU foram realizadas no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros (LATEP) da UFRGS. As caracterizações por FTIR, DSC e TGA foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química, enquanto a GPC foi realizada pelo Instituto de Química, ambos da UFRGS.

4.1 MATERIAIS

Para a primeira etapa experimental, a reação de glicerólise enzimática do óleo de andiroba, foram utilizados os seguintes materiais:

- Óleo de andiroba, adquirido da empresa Amazon Oil (Ananindeua, PA - Brasil);
- Catalisador enzimático de nome comercial *Lipozyme 435*, obtido como doação da empresa LNF (Bento Gonçalves, RS -Brasil);
- Glicerol, adquirido da empresa Vetec (Duque de Caxias, RJ - Brasil);
- *Terc*-butanol, da empresa Neon Comercial (Suzano, SP - Brasil).

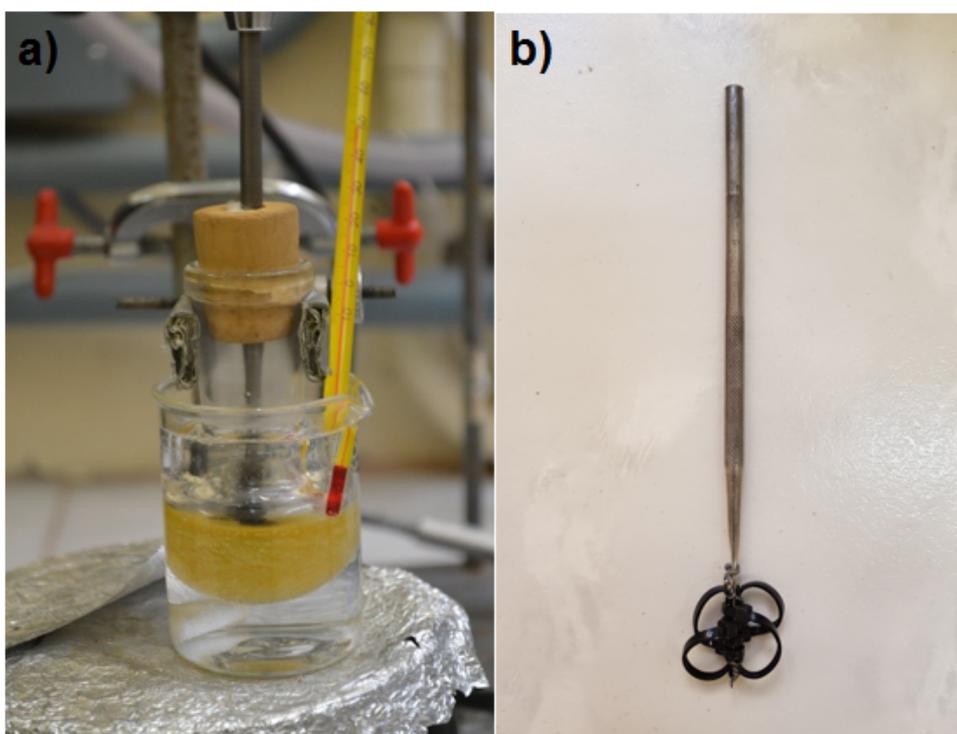
Na segunda etapa, consistindo da reação de polimerização, utilizou-se:

- Polioli de andiroba (POA), obtido na etapa anterior;
- Tolueno diisocianato (TDI-80/20), adquirido da empresa Sigma-Aldrich;
- Tolueno, adquirido da empresa Neon Comercial (Suzano, SP - Brasil);
- Catalisador Dibutil Dilaurato de Estanho (DBLT) de nome comercial LIOCAT 119[®], adquirido da empresa Miracema-Nuodex (Campinas, SP - Brasil);
- Polietilenoglicol 400 e Polietilenoglicol 4000, ambos adquiridos da empresa Dinâmica (Hortolândia, SP - Brasil);

4.2 OBTENÇÃO DE POLIOL A PARTIR DO ÓLEO DE ANDIROBA

A obtenção do polioli foi feita a partir da glicerólise enzimática do óleo. Para a reação, utilizou-se um sistema em batelada, que consistiu em um balão de fundo redondo, um impelidor de haste em aço e pás em *nylon* (confeccionado para este experimento) e um banho de aquecimento, sendo a temperatura controlada por um termômetro imerso no banho. O sistema reacional pode ser visualizado na Figura 4.

Figura 4 – (a) Reator batelada utilizado na etapa de glicerólise enzimática e (b) Impelidor confeccionado para o experimento.



A reação foi conduzida empregando-se uma proporção de glicerol/óleo de 5,68:1 (mol/mol) como substrato, relação solvente/substrato de 186 % (volume/massa), temperatura de 60 °C e tempo de 4 horas. As massas molares do glicerol e do óleo de andiroba são, respectivamente, 92,1 g·mol⁻¹ e 868,3 g·mol⁻¹. Estas variáveis foram definidas conforme um conjunto preliminar de experimentos realizado para determinar as condições da reação de glicerólise do óleo de andiroba em batelada, nas quais verificava-se máxima conversão de TAG em MAG e DAG.

A partir destas condições reacionais, foram adicionados ao reator cerca de 50 g de óleo de andiroba, 30 g de glicerol, 149 mL de *tert*-butanol e 4 g do catalisador enzimático *Lipozyme 435* (cerca de 5 % da massa de substrato).

Ao final das 4 horas de reação, o catalisador foi separado do meio reacional

utilizando uma peneira de *nylon mesh* 400, e lavado com *terc*-butanol para remoção de frações de óleo e glicerol adsorvidos na superfície. O catalisador foi guardado em refrigerador a 4 °C para uso posterior.

O substrato filtrado foi submetido à evaporação em um evaporador rotativo operado a 70 °C e sob pressão de -700 mmHg para remoção do *terc*-butanol. A substância resultante foi nomeada polioliol de andiroba (POA). Em seguida, separou-se o glicerol em excesso por decantação. Uma parte do POA foi reservada para realização de um teste preliminar de polimerização.

Visando a remoção do glicerol disperso, realizou-se ainda uma lavagem do POA restante com água destilada. Por fim, realizou-se secagem do polioliol a 80 °C em vácuo por 6 horas.

4.2.1 Determinação do índice de hidroxilas e da funcionalidade média do polioliol

O índice de hidroxilas (IOH) é uma determinação da quantidade de grupos hidroxila livres em determinada substância. É definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar um ácido (neste caso, anidrido acético) utilizado na acetilação da amostra em questão.

A determinação do índice de hidroxilas é necessária para realizar o cálculo da quantidade de isocianato a ser empregada na polimerização, uma vez que a proporção de grupos NCO:OH deve ser, idealmente, 1:1.

O índice de hidroxilas foi determinado através do método de titulação de acordo com a norma AOCS – Cd 13 60 (AOCS, 2009). A titulação foi realizada com solução de KOH 0,53 mol·mL⁻¹ e em triplicata com branco. O IOH é determinado, então, através da Equação 1.

$$IOH \left[\frac{mgKOH}{g_{amostra}} \right] = \frac{(V_b - V_g) \cdot N \cdot 56,1}{m_{amostra}} \quad (1)$$

onde V_b é o volume gasto para o branco em mL, V_g é o volume gasto para a amostra em mL, N é a normalidade (mol·mL⁻¹) da solução titulante e $m_{amostra}$ é a massa em g de POA na amostra. O número 56,1 é referente à massa molar do KOH.

Já a funcionalidade média (\bar{f}_n) pode ser definida como a razão entre o número de mols de OH e o número total de mols de amostra:

$$\bar{f}_n = \frac{Total\ de\ mols\ de\ OH}{Total\ de\ mols\ de\ amostra} \quad (2)$$

Considerando que, na Equação 1, a parcela $V(mL) \cdot N(mol \cdot mL^{-1})$ corresponde ao número de mols de KOH, (n_{OH}), e que este é equivalente à quantidade de hidroxilas, temos:

$$\bar{f}_n = \frac{n_{OH}}{\frac{m_{amostra}}{\bar{M}_n}} = \frac{IOH \cdot m_{amostra}}{56,1} \times \frac{\bar{M}_n}{m_{amostra}} \quad (3)$$

onde (\bar{M}_n) é a massa molar média em número da amostra. Sabendo que a unidade de IOH é $mgKOH \cdot g^{-1}$, pode-se realizar uma divisão por 1000 para resultar em um valor adimensional. Enfim, a funcionalidade média pode ser determinada a partir do IOH a partir da Equação 4:

$$\bar{f}_n = \frac{\bar{M}_n \cdot IOH}{56100} \quad (4)$$

Teoricamente, também pode-se calcular a funcionalidade média sem uso do IOH, a partir do método de Carothers, definindo (\bar{f}_n) como o número médio de grupos funcionais por monômero (ODIAN, 2004), conforme a Equação 5:

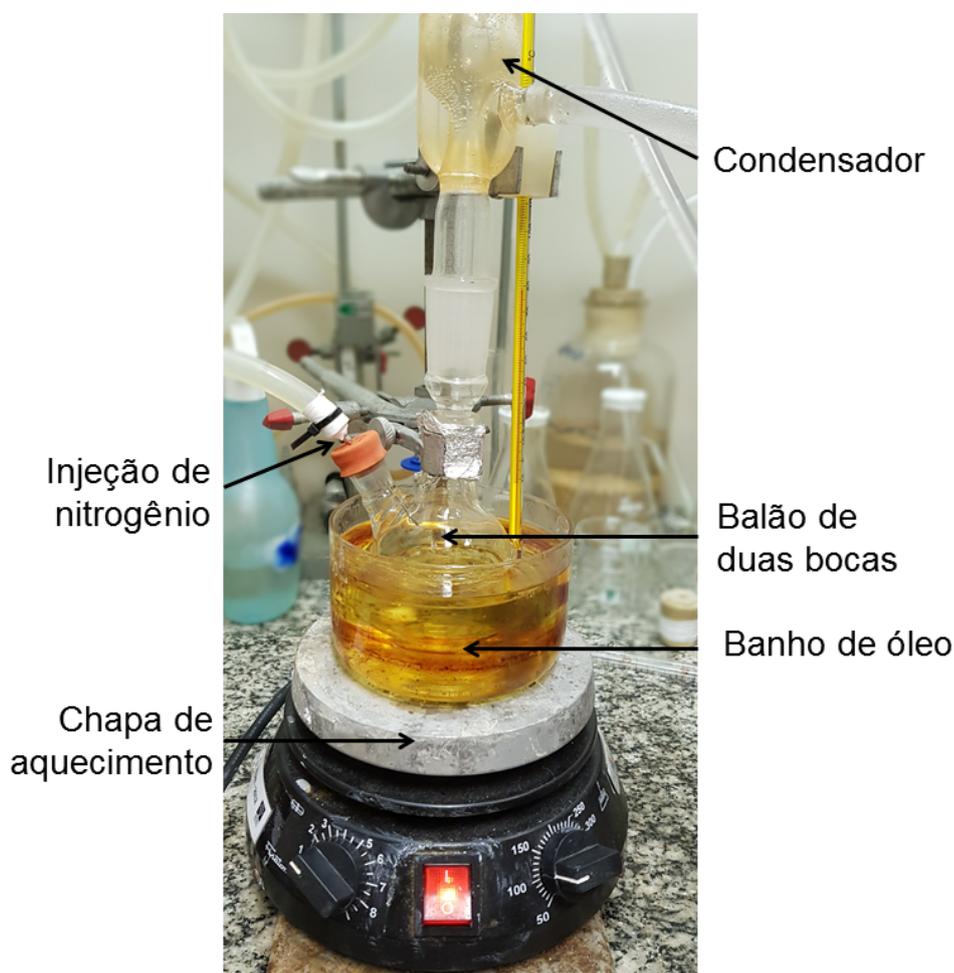
$$\bar{f}_n = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i} \quad (5)$$

onde N_i é o o número de monômeros i e f_i sua respectiva funcionalidade.

4.3 PRODUÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO

Para obtenção do poliuretano termoplástico, empregou-se o método de passo único ("*one step*"), adicionando-se todos os reagentes (Poliol, TDI, catalisador e PEG) no início da reação. O aparato experimental consistiu em um balão de duas bocas, conectado a um condensador, aquecido em banho de óleo a 70 °C e mantido sob atmosfera inerte através da injeção de nitrogênio (aproximadamente $1 L \cdot h^{-1}$), conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Reator para polimerização em batelada.



A reação foi realizada em proporção estequiométrica de grupos NCO:OH. Foram testadas três composições para obtenção do polímero: uma contendo apenas o polioliol de andiroba (denominada TPOA) e as outras duas contendo, além do polioliol, polietileno-glicol (PEG) de massas molares 400 e 4000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (denominadas respectivamente TPOA/PEG400 e TPOA/PEG4000), com o objetivo de produzir um copolímero, cuja estrutura teórica está apresentada na Figura 6. As quantidades em massa utilizadas podem ser visualizadas na Tabela 3. No caso da amostra TPOA, as massas utilizadas foram relativas a 1 mol de grupos OH do polioliol para cada 1 mol de TDI, enquanto que para as amostras contendo PEG, foram utilizados 2 mols de TDI para 1 mol de PEG e 1 mol do polioliol.

Figura 6 – Esquema da reação de formação esperada do copolímero TPOA/PEG.

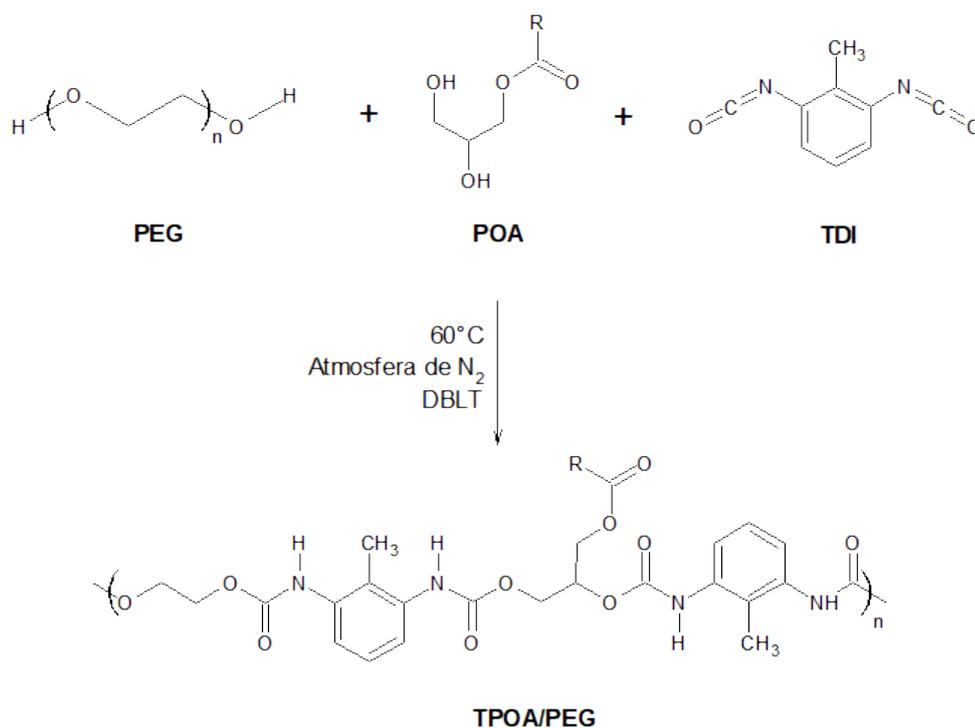


Tabela 3 – Quantidade em massa de reagentes utilizados para cada uma das amostras.

Amostra	POA (g)	TDI-80/20(g)	PEG 400 (g)	PEG 4000 (g)
TPOA	4	0,95	-	-
TPOA/PEG 400	4,2	2	2,3	-
TPOA/PEG 4000	1,05	0,5	-	5,74

Para todas as reações inicialmente adicionou-se o POA, ou POA + PEG (conforme composição), mantendo o reator na temperatura de 100 °C e atmosfera inerte por 40 minutos, objetivando a remoção da umidade. Após, a temperatura foi reduzida para 70 °C e foi inserido o TDI diluído em uma pequena quantidade de tolueno (aproximadamente 10 mL), de forma a facilitar a agitação, uma vez que o meio torna-se muito viscoso, e logo então o catalisador DBLT.

Ao final de 3 h, evaporou-se o solvente do meio e as amostras foram mantidas em uma estufa a 50 °C por 24 h. Pequenas quantidades das amostras foram encaminhadas para as subseqüentes caracterizações.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO PU

As amostras de PU produzidas foram analisadas utilizando espectroscopia de infravermelho e transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial

(DSC), análise termogravimétrica (TGA) e cromatografia por permeação em gel (GPC). Além disto, foram feitas análises em cromatografia líquida de alta performance (HPLC) sobre o óleo e o polioli de andiroba.

As análises em HPLC foram feitas em equipamento da marca Agilent 1260 Infinity, utilizando coluna Zorbax Eclipse Plus C18 com tamanho de partícula de 5 μm , dimensões 250 x 4,6 mm e detector de arranjo de diodos em 205 nm e fase móvel um gradiente de isopropanol e metanol:água (90:10 vol/vol), conforme metodologia realizada no trabalho de Silva et al. (2018). Foram utilizados padrões de monooleína, dioleína e trioleína (AccuStandart®).

As medidas de FTIR foram feitas no espectrofotômetro de absorção molecular Frontier PerkinElmer, na região do infravermelho e intervalo de número de onda de 4000 a 650 cm^{-1} .

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada em DSC 6000 PerkinElmer, atmosfera de nitrogênio a 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e faixa de temperatura de -50 a 120 $^{\circ}\text{C}$. Utilizou-se aproximadamente 10 mg de amostra.

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento SDT Q600 da TA Instruments utilizando atmosfera de nitrogênio de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e faixa de temperatura de 25 a 700 $^{\circ}\text{C}$.

A cromatografia por permeação em gel foi realizada em cromatógrafo GPCmax-Viscotek, contendo quatro colunas empacotadas com gel estireno divinilbenzeno (porosidades de 10^3 , 10^4 e 10^5 Å). O sistema opera com tetrahidrofurano (THF) como eluente, em uma vazão de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e à temperatura interna de 45 $^{\circ}\text{C}$. A curva de calibração foi realizada a partir de amostras padrão de poliestireno monodisperso.

A interpretação dos resultados do GPC foi feita com base na teoria de Carothers. Carothers postula que, em uma polimerização por condensação, há uma relação direta entre o **grau de polimerização**, \bar{x}_n , e a **conversão**, X . Estas variáveis podem ser definidas como:

$$\bar{x}_n = \frac{\text{número de moléculas presentes inicialmente}}{\text{número de moléculas restantes após tempo } t} \quad (6)$$

$$X = \frac{\text{número de grupos reagidos}}{\text{número de grupos presentes inicialmente}} \quad (7)$$

A partir destas definições, chega-se a equação de Carothers, válida para sistemas com quantidades estequiométricas dos 2 grupos funcionais envolvidos (YOUNG;

LOVELL, 2011):

$$\bar{x}_n = \frac{1}{1 - X} \quad (8)$$

Para reações que envolvem a utilização equimolar de dois grupos funcionais, como é o caso para os poliuretanos, é necessário levar em conta a **razão entre grupos funcionais**, r . Neste caso, aplica-se a equação de Carothers modificada:

$$\bar{x}_n = \frac{1 + r}{1 + r - 2 \cdot r \cdot X} \quad (9)$$

A análise de GPC nos fornece dados sobre a massa molar em número \overline{M}_n (também chamada massa molar numérica média) e a massa molar em massa \overline{M}_w (ou massa molar ponderal média). Enquanto \overline{M}_n considera mais fortemente o número de cadeias, \overline{M}_w considera mais fortemente a massa das cadeias poliméricas (CANVAROLO, 2002). Ambas estão definidas matematicamente nas Equações 10 e 11:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (10)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i (M_i)^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w} \quad (11)$$

onde N_i é o número de moléculas, M_i é a massa molar da molécula i e w_i é a massa da fração i .

Assim, é possível relacionar o grau de polimerização, \bar{x}_n , com a \overline{M}_n , a partir da Equação 12:

$$\overline{M}_n = M_o \cdot \bar{x}_n \quad (12)$$

onde M_o é a massa molar do monômero. No caso de sistemas A-R-B, como é caso dos copolímeros com PEG 400 e PEG 4000, M_o corresponde à massa molar da unidade repetitiva. Já para sistemas do tipo A_2+B_2 , como é o caso da amostra TPOA, M_o corresponde à metade da massa da unidade repetitiva.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados das diversas etapas da produção dos filmes de TPU, bem como as análises físico-químicas conduzidas sobre os filmes.

5.1 OBTENÇÃO DE POLIOL A PARTIR DO ÓLEO DE ANDIROBA

O material resultante da glicerólise possui coloração amarelada e consistência pastosa, mantendo-se sólido a temperatura ambiente (Figura 7).

Figura 7 – Polioli de andiroba



Verificou-se, a partir de análise semi-quantitativa da cromatografia líquida de alta performance (HPLC), que houve conversão total de TAG em MAG e DAG. Os cromatogramas do óleo de andiroba e do polioli são apresentados na Figura 8. A Tabela 4 descreve as massas molares (\overline{M}_n e \overline{M}_w) calculadas para os ácidos graxos, MAGs, DAGs e TAGs presentes no óleo de andiroba, a partir da composição informada pelo fabricante (que foi apresentada na Tabela 2).

Na Figura 8 observa-se uma redução dos picos na faixa de 32 a 37 min (referentes à quantidade de TAGs) do POA em relação ao óleo. Concomitantemente, houve um aumento dos picos na faixa de 6 a 10 min para o POA (que relacionados à concentração de MAGs). O picos referentes aos DAGs, contudo, mantiveram-se de tamanhos similares. Desta forma, foi determinada a conversão a partir da diferença entre as áreas dos cromatogramas do óleo e do polioli.

Figura 8 – Comparação dos cromatogramas do óleo de andiroba (AO) e do polioli (POA).

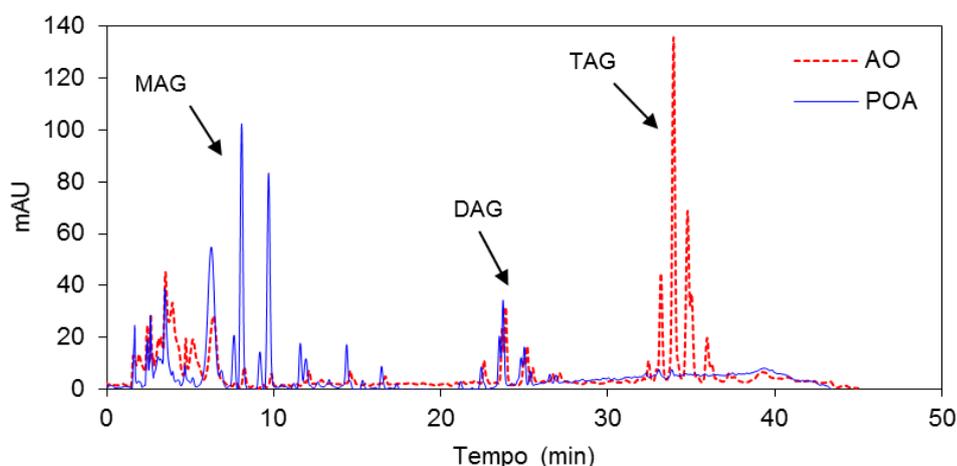


Tabela 4 – Massas molares médias em número (\overline{M}_n) e em massa (\overline{M}_w), em $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculadas para os ácidos graxos e mono, di e triglicerídeos presentes no óleo de andiroba.

	Ácidos graxos	MAG	DAG	TAG
\overline{M}_n	274,4	348,5	604,9	861,4
\overline{M}_w	275,0	349,1	606,1	863,2

O teste preliminar de polimerização utilizando o POA, anteriormente à lavagem com água, levou à formação de gel, resultando em um polímero de consistência gelatinosa e insolúvel, mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Teste preliminar de polimerização utilizando POA.



Este resultado pode ser explicado pela quantidade elevada de glicerol disperso no POA, em função da reação de glicerólise necessitar de um excesso deste composto.

O glicerol, sendo trifuncional, incentiva a formação de ligações cruzadas durante a polimerização, o que deve ser evitado quando se deseja obter um polímero termoplástico, os quais devem ser formados por cadeias lineares. Funcionalidades muito acima de 2 propiciam a formação de gel e de um polímero termofixo (YOUNG; LOVELL, 2011).

Outro fator importante é fato de o glicerol impactar fortemente no cálculo do índice de hidroxilas. A sua presença no meio reacional aumenta substancialmente o índice de hidroxilas, o que reflete em um aumento indevido da funcionalidade média ($\overline{f_n}$). Isto, por sua vez, resulta num cálculo inadequado da massa necessária para realizar uma reação em proporção estequiométrica de NCO:OH.

Com o objetivo de reduzir estes erros, o POA foi lavado com água destilada e a fase glicerol/água removida do sistema. A Tabela 5 compara os resultados antes e após a lavagem.

Tabela 5 – Índices de hidroxilas, funcionalidades médias e teor de MAG, DAG e TAG antes e depois da lavagem com água destilada. A funcionalidade teórica foi obtida a partir da teoria de Carothers.

	MAG (%)	DAG (%)	TAG (%)	IOH	$\overline{f_n}$ experimental	$\overline{f_n}$ teorico
Antes	92	8	0	336	2,10	1,92
Depois	58	37	5	151	0,94	1,53

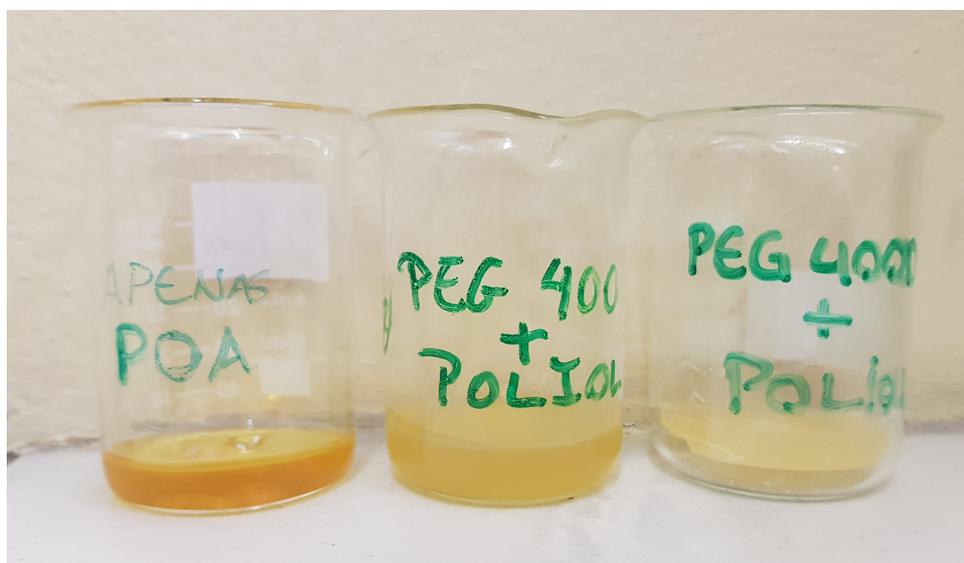
Observa-se que houve uma queda elevada do IOH e da funcionalidade, o que compromete a polimerização. Isto pode ser explicado parcialmente por uma remoção indevida de MAG durante a lavagem, uma vez que os MAGs são mais solúveis em água quando comparados aos DAGs. O aumento da temperatura em conjunção com a presença de água também pode ter resultado em uma inversão do equilíbrio reacional, levando à formação de TAG e DAG a partir do MAG.

Constata-se ainda uma discrepância entre os valores de $\overline{f_n}$ experimental e $\overline{f_n}$ teórico, tanto antes quanto após a lavagem. Isto indica que, muito provavelmente, a maior fonte de erros está no IOH obtido. A determinação do IOH via titulação é uma metodologia amplamente utilizada para caracterização de poliois, por representar a quantidade de hidroxilas presente na amostra, independente da composição da mesma (GODOY et al., 2007; PETROVIĆ, 2008; SILVA et al., 2018). Porém, pode apresentar baixa precisão, por ser uma análise muito sensível e propensa a erros aleatórios (GODOY et al., 2007; SONNENSCHNEIN, 2014).

5.2 PRODUÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO

As amostras obtidas após a reação de polimerização (Figura 10) apresentaram diferentes níveis de opacidade e rigidez. As amostras TPOA (contendo apenas polioli de andiroba) e TPOA/PEG400 (copolímero contendo PEG 400) apresentaram-se como líquidos extremamente viscosos, com aparência e consistência de um adesivo, observando-se uma opacidade maior nesta última. Apenas a amostra TPOA/PEG4000 resultou em um sólido rígido e opaco.

Figura 10 – Amostras de poliuretano termoplástico, respectivamente da esquerda para a direita: TPOA, TPOA/PEG400, TPOA/PEG4000.



Esse resultado foi atribuído a uma massa molar baixa obtida para as amostras TPOA e TPOA/PEG400, como foi observado nos resultados de GPC, que resultou em oligômeros ao invés de polímeros, levando o material a ter propriedades mecânicas inadequadas.

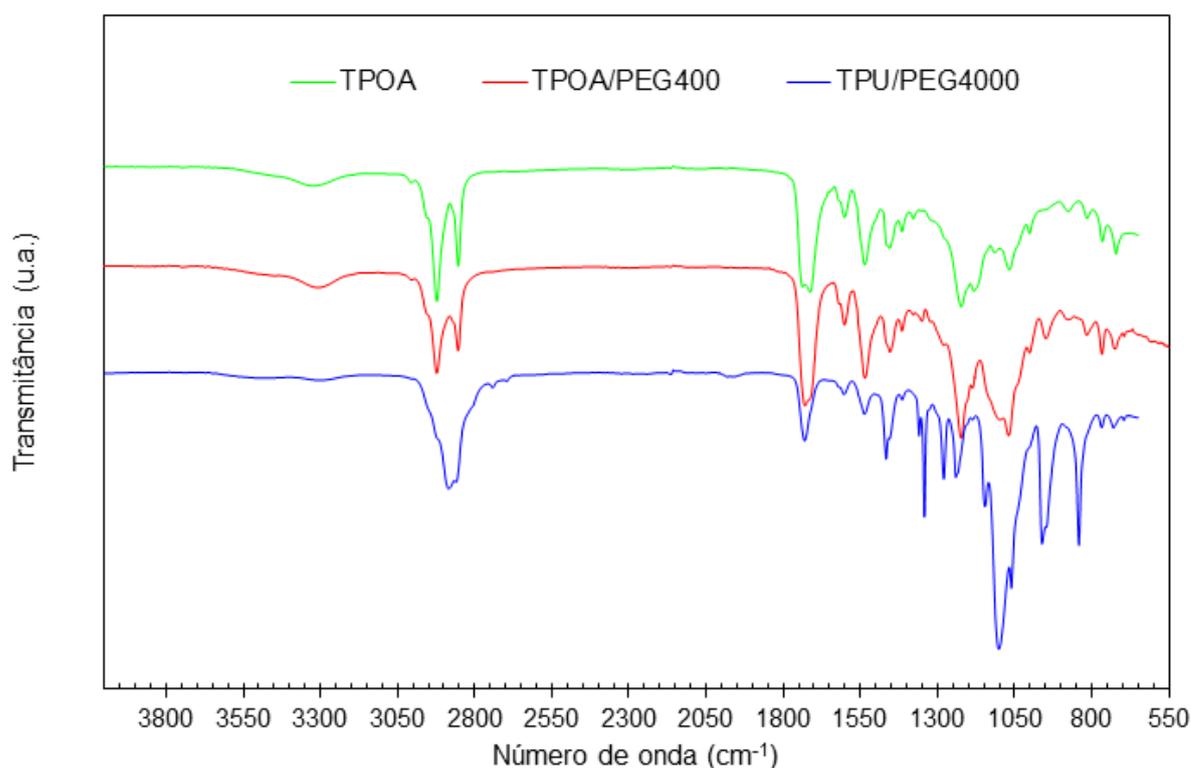
5.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 11 estão demonstrados os espectros obtidos na FTIR para as três amostras preparadas. As bandas largas em torno de 3300 cm^{-1} representam uma sobreposição de vibrações de grupos -OH e -NH , em função não apenas da presença de grupos -OH e -NH livres, mas também da interação entre grupos -NH , proveniente das amidas do PU (YILGÖR et al., 2015; GOGOI et al., 2014). As bandas entre 2950 e 2850 cm^{-1} são resultado das vibrações assimétricas dos grupos -CH_2 e -CH_3 , provenientes das cadeias de ácidos graxos dos óleos vegetais (DAS et al., 2013).

A ausência de bandas na região em torno de 2270 cm^{-1} , característica dos grupos isocianato, indica que todo o isocianato foi consumido e a reação, concluída (DAS et al., 2013). A região entre 1700 e 1730 cm^{-1} apresentou bandas representativas da vibrações dos grupos -C=O e amida I, sendo características da formação de ligações uretânicas e de ureia, mais uma vez confirmando a formação do PU (GOGOI et al., 2014; YILGÖR et al., 2015). As banda presentes entre 1530 e 1550 cm^{-1} foram atribuídas à vibrações da amida II (-NH-C=O) (YILGÖR et al., 2015).

Para as amostras contendo PEG, pode-se identificar algumas bandas distintas, que não estão presentes na amostra preparada apenas com o POA. Na região em torno de 1100 cm^{-1} , observa-se bandas provenientes da vibração das ligações -C-O-C , característica do PEG (WANG et al., 2012). Para a amostra TPOA/PEG4000, ainda é possível observar uma banda bem definida em torno de 1350 cm^{-1} , atribuído às vibrações dos grupos -OH do PEG (WANG et al., 2012).

Figura 11 – Resultados da análise de FTIR para as três amostras de PU produzidas: TPOA, TPOA/PEG400 e TPOA/PEG4000.



5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

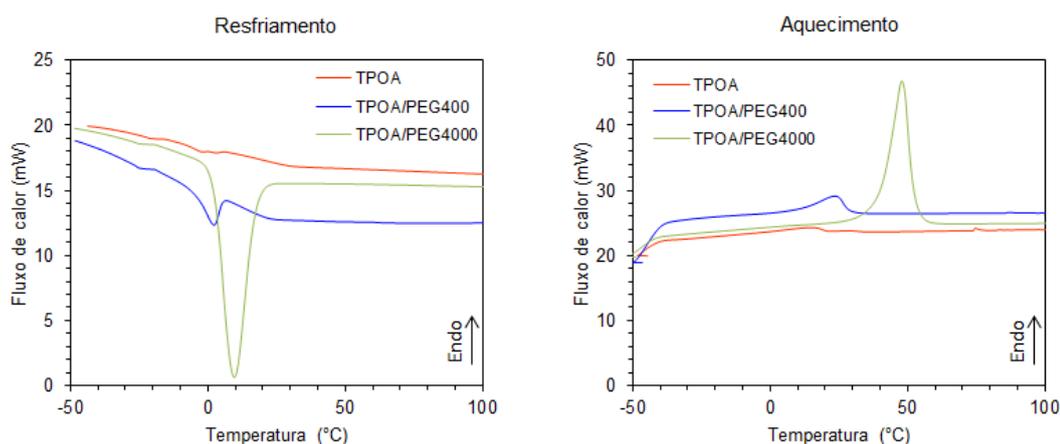
As curvas de aquecimento e resfriamento obtidas na análise de DSC são apresentadas na Figura 12. A amostra TPOA/PEG4000 apresenta picos bem definidos em ambas as curvas, representando transições de primeira ordem. Desta forma, observa-se que esta amostra apresenta um ponto de fusão T_m em torno de 49 °C e uma temperatura de cristalização em torno de 10 °C.

Para as outras duas amostras, os picos estão menos definidos. A amostra TPOA/PEG400 apresenta um pico exotérmico em torno de 3 °C, indicando um processo de cristalização. Na curva de aquecimento, um pequeno pico endotérmico encontrado em 23 °C indica um ponto de fusão e perda total da cristalinidade da amostra.

Para a amostra TPOA, praticamente não há picos de primeira ordem. Esta ausência de picos pode indicar a formação de um polímero completamente amorfo. Isto é esperado quando em comparação com as outras duas amostras, uma vez que elas contém PEG e este tem maior tendência a formar estruturas cristalinas.

Pode-se observar, para as três amostras, na curva de resfriamento, uma mudança na linha de base entre -35 e -30 °C, que pode indicar que a T_g para as amostras encontra-se nesta faixa.

Figura 12 – Curvas de resfriamento e aquecimento das amostras durante a análise de DSC

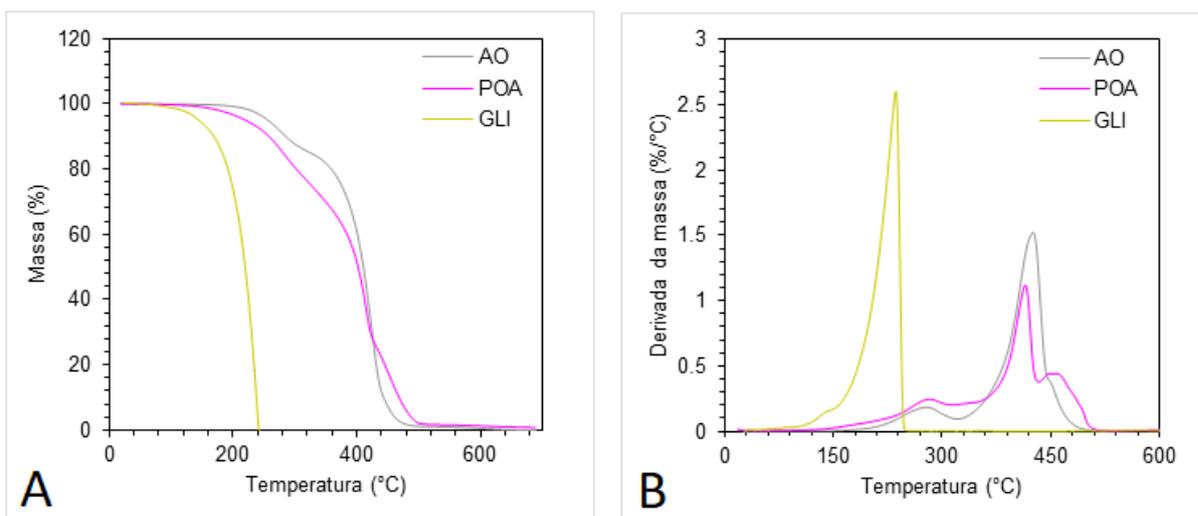


5.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises termogravimétricas sobre o glicerol, o óleo e o polioli de andiroba, e sobre as amostras de TPU, cujas curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) estão apresentadas nas Figuras 13 e 14.

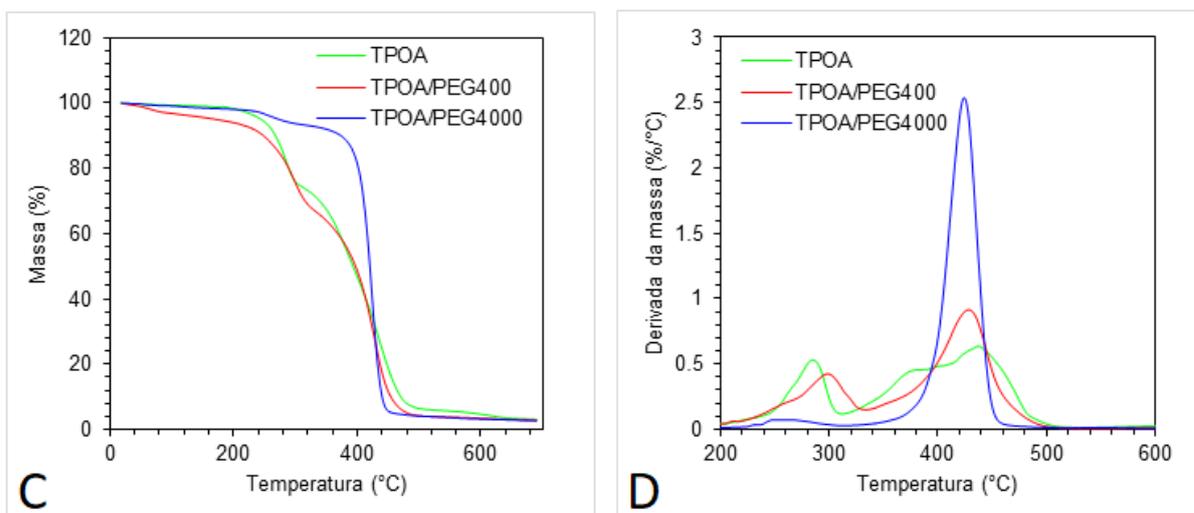
Na Figura 13B, é possível identificar picos na região entre 320 e 450 °C relativos à degradação dos ésteres presentes no polioli e no óleo de andiroba, além de pequenos picos entre 240 e 320 °C possivelmente devidos à degradação de moléculas menores, como ácidos graxos livres (DAS et al., 2013; SEPTEVANI et al., 2015).

Figura 13 – Curvas de TG e DTG em atmosfera N₂ para o óleo de andiroba (AO), o polioli de andiroba (POA) e o glicerol (GLI).



Para as três amostras de TPU, é possível observar na Figura 14D um primeiro estágio de perda de massa na faixa de 220 °C até 320 °C, que pode ser atribuído à degradação das ligações uretânicas (DAS et al., 2013; SEPTEVANI et al., 2015). Entre 425 e 450 °C, observa-se um segundo pico, indicando a perda de massa relativa à degradação dos ésteres do polioli, que podem ser confirmadas pela análise da Figura X. No caso do TPOA/PEG4000 e do TPOA/PEG400, há uma intensificação do pico acima de 400 °C, em função da degradação do PEG, que também ocorre em torno desta faixa (WANG et al., 2012).

Figura 14 – Curvas de TG e DTG em atmosfera N₂ para as três amostras: TPOA, TPOA/PEG400 e TPOA/PEG4000



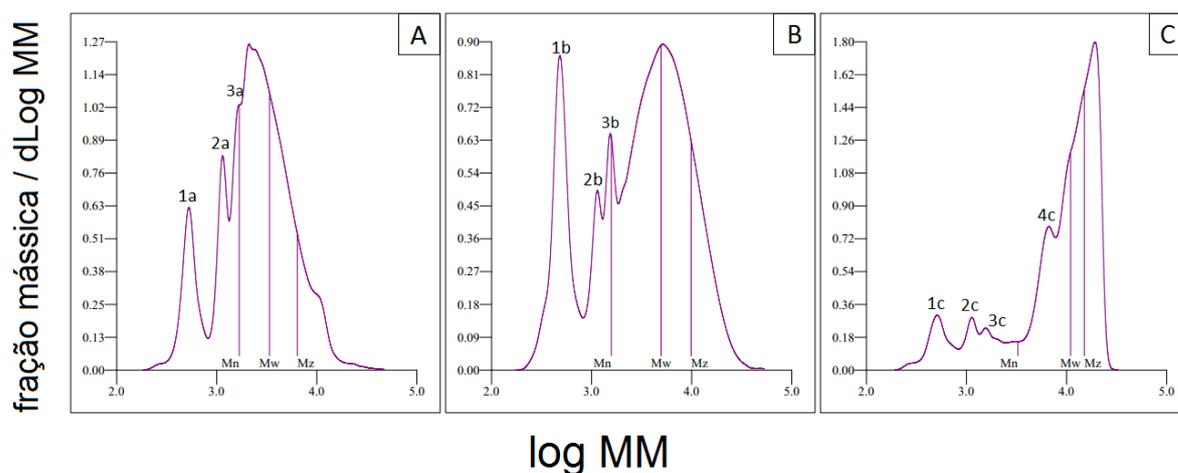
5.2.4 Cromatografia por Permeação em Gel

A partir do cromatograma obtido através da análise de GPC, foi possível determinar a massa molar média em número (\overline{M}_n) e a massa molar média em massa (\overline{M}_w) para as amostras de TPU produzidas. As massas obtidas estão descritas na Tabela 6 e a curva de distribuição das massas pode ser observada na Figura 15.

Tabela 6 – Distribuições de massas molares (\overline{M}_n e \overline{M}_w) e índice de polidispersão (IPD) para as três amostras de TPU produzido.

Massa Molar	TPOA (Da)	TPOA/PEG400 (Da)	TPOA/PEG4000 (Da)
\overline{M}_n	1679	4762	10177
\overline{M}_w	3360	4959	10940
IPD	2	1,46	1,28

Figura 15 – Curvas de distribuição de massas molares para as três amostras: A) TPOA; B) TPOA/PEG400; C) TPOA/PEG4000



Observa-se na Tabela 6 que a massa molar obtida para as amostras TPOA e TPOA/PEG400 foi baixa demais para formar um termoplástico sólido, resultando em um oligômero. Isto explica a consistência observada para as amostras, uma vez que a rigidez de um polímero termoplástico depende da formação de cadeias longas, recomendando-se uma massa molar acima de 10.000 Da para assegurar propriedades mecânicas adequadas à fabricação de um produto (CANEVAROLO, 2002).

As curvas A, B e C exibidas na Figura 15 apresentam-se todas como multimodais, indicando a existência de compostos de massas molares bem diferenciadas. As três curvas apresentam ao menos três picos de baixa massa molar, possivelmente referentes a blocos moleculares similares. Os picos 1a, 1b e 1c apresentam massa molar em uma faixa de 486 a 513 Da, provavelmente devidos a presença de DAGs não reagidos. Os picos 2a, 2b e 2c apresentam massa molar em torno de 1.143 Da, o que pode representar moléculas formadas por MAG+TDI+DAG. Os picos 3a, 3b e 3c, que na amostra TPOA são da ordem de \overline{M}_n , podem representar a formação de moléculas com 3 unidades MAG+TDI, tendo em torno de 1.600 Da. O pico 4c presente na Figura 15C seria, então, a formação de uma molécula formada por uma sequência MAG+TDI+PEG4000, com massa molar superior a 6.600 Da. Nota-se que ocorre a formação de diversos blocos curtos que sofrem terminação de cadeia (devido à presença de DAGs) ou que são impossibilitados de prosseguir reagindo, possivelmente pela falta de um dos componentes.

A formação de cadeias curtas pode ser resultado de uma avaliação incorreta do índice de hidroxilas, resultando em um cálculo inadequado da formulação requerida para formação do polímero, havendo excesso de um dos componentes.

Para avaliar esta hipótese, fez-se uma análise baseada na teoria de Carothers. A partir dos valores de \overline{M}_n obtidos através de GPC, e fazendo uso da equação de Carothers modificada (Equação 9), pode-se determinar qual foi a real proporção entre grupos (r) utilizada. A Tabela 7 apresenta os valores de r , obtidos através da Equação 9, sendo \overline{x}_n calculado através da Equação 12. A conversão, X , foi considerada 1, em função da ausência de isocianato livre, como evidenciado na análise de FTIR.

Tabela 7 – Grau de polimerização \overline{x}_n e razão entre grupos r calculadas utilizando a equação de Carother modificada a partir das massas molares obtidas via GPC. Considerou-se $X = 1$.

	TPOA	TPOA/PEG400	TPOA/PEG4000
M_o	522,7	922,7	4522,7
\overline{M}_n	1679	4762	10177
\overline{x}_n	6,42	5,16	2,25
r	0,73	0,68	0,38

Segundo a equação de Carothers modificada, reações de polimerização por condensação necessitam de um elevado grau de avanço de reação e de balanço estequiométrico cuidadoso para que se possa construir um polímero de tamanho adequado, uma vez que erros de proporção de 0,1% podem significar a diferença entre um polímero de 20.000 e 100.000 Da (YOUNG; LOVELL, 2011).

Portanto, os valores baixos de r confirmam que a formação de cadeias curtas foi majoritariamente fruto de um cálculo equivocado das massas de um dos reagentes, devido à incerteza da determinação do IOH. Dado que os cromatogramas do GPC apresentam diversos picos de baixa massa molar, provavelmente provenientes e MAGs e DAGs, e que a análise de FTIR demonstrou não haver isocianato livre disponível, conclui-se que foi empregada uma quantidade excessiva de polioliol e PEG, impossibilitando a formação do polímero.

5.3 TESTES ADICIONAIS

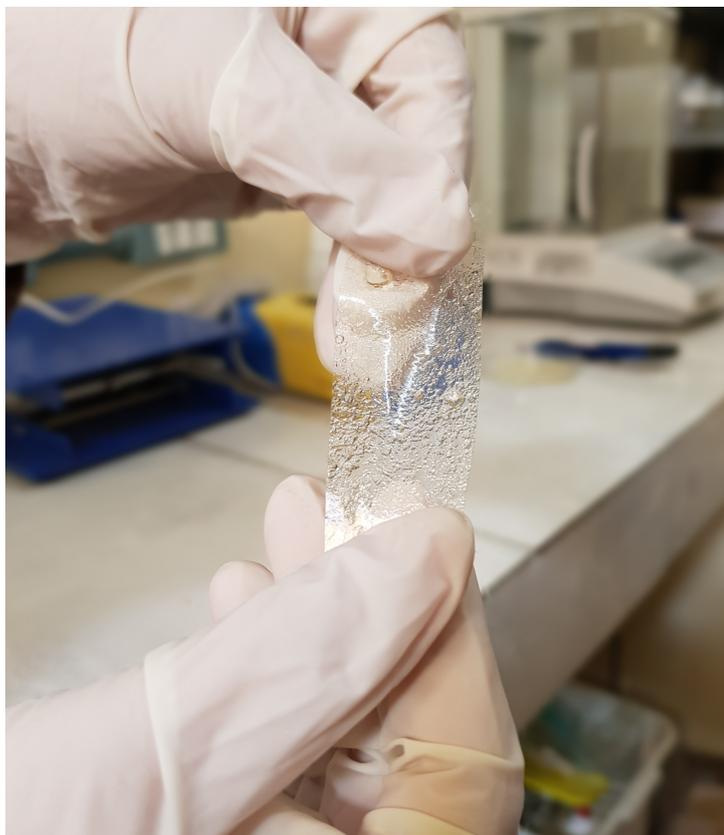
Objetivando corrigir os problemas destacados na seção anterior, foi testado um novo método de lavagem do polioliol, seguido de uma alteração na formulação, visando

compensar o diisocianato faltante.

Empregando metodologia similar a Gutelkin et al. (2009), o polioli foi solubilizado em dietiléter, e então foi realizada a lavagem com água destilada, removendo-se o glicerol excedente. A solução etérea foi tratada com sulfato de magnésio (Mg_2SO_4) para secagem, eliminando-se a água, e, por fim, evaporou-se o solvente.

Após este tratamento, o POA foi submetido a análise em HPLC, a partir da qual foi determinada uma composição de 87% de MAG e 13% DAG em base molar. Foi realizado então um novo teste, a partir da composição obtida no cromatograma e massas molares médias conforme a Tabela 4. Foram adicionados ao reator 3,05 mmol de MAG, 3,05 mmol de PEG 400 e 6,71 mmol de TDI, com o TDI estando em excesso de 20% para compensar a presença de DAG e eventuais reações paralelas. Outras condições reacionais foram mantidas iguais às reações anteriores. O polímero obtido, apresentado na Figura 16, foi solúvel em acetona e tetrahidrofurano (indicando que é um termoplástico) e apresentou-se flexível e resistente ao rasgo (conforme avaliação manual), mesmo sob a forma de filme.

Figura 16 – Copolímero TPOA/PEG400 produzido após alteração no método de lavagem e na formulação.



Apesar de outras caracterizações não poderem ser apresentadas neste trabalho,

devido à falta de tempo hábil para tal, o aspecto e a solubilidade do material formado sugerem a formação de um polímero termoplástico, que com sucessivas melhoras na formulação, pode apresentar-se como um produto viável futuramente.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi proposta a produção de poliuretano termoplástico a partir de uma fonte vegetal, o óleo de andiroba, utilizando a glicerólise enzimática como meio para produção do polioli.

Constatou-se, a partir da análise de HPLC, que houve conversão total de TAG em MAG e DAG durante a reação de glicerólise enzimática. Isto foi possível devido ao emprego de um excesso de glicerol no meio reacional. Um teste preliminar de polimerização utilizando o POA, no entanto, apresentou formação de gel, possivelmente em função da presença do glicerol disperso, dado que esta é uma molécula com funcionalidade 3 que fomenta a formação de ligações cruzadas.

Em função disto foram realizadas sucessivas lavagens do POA com água destilada, que se mostraram eficientes na remoção do mesmo. Entretanto, a lavagem também resultou em uma redução do teor de MAG do polioli. Concomitantemente, foram observadas grandes diferenças entre valores de \bar{f}_n teórico e experimental, que foram atribuídas a uma determinação imprecisa do índice de hidroxilas.

O polioli tratado foi empregado na produção de poliuretano, utilizando TDI e catalisador DBTL. Foram produzidas uma amostra apenas com o POA e duas amostras contendo PEG400 e PEG4000, visando a formação do copolímero.

Os materiais obtidos apresentaram, como mostra a análise de FTIR, ligações uretânicas e vibrações de grupos amida características, confirmando a produção do poliuretano. Todas as amostras mostraram-se solúveis em solventes, caracterizando o termoplástico. Entretanto, a análise de GPC mostrou a formação de cadeias curtas, caracterizando a formação de oligômeros, e não polímeros.

Dado que não foi constatado a presença de isocianato não reagido, concluiu-se que houve um cálculo inadequado da quantidade de TDI necessária, em virtude da limitação de precisão na determinação do IOH por titulação. Um novo teste do copolímero TPOA/PEG400, alterando a metodologia de lavagem e a formulação (adicionando-se uma quantidade maior de TDI), resultou em um material solúvel e flexível. Apesar de outras caracterizações não poderem ser realizadas em tempo hábil para apresentação deste trabalho, o aspecto do material obtido sugere a formação de um polímero de poliuretano termoplástico.

Estes resultados representam novas possibilidades no desenvolvimento de pro-

duto de TPU, unindo uma produção ambientalmente menos nociva com as propriedades dos óleos vegetais. Este tipo de material pode encontrar aplicação em produtos de maior valor agregado, como na fabricação de curativos e outros dispositivos biomédicos. Para isso, estudos adicionais de biocompatibilidade serão necessários.

Espera-se que os resultados apresentados neste trabalho possam incentivar a pesquisa para aplicação de diferentes óleos vegetais na indústria, explorando a diversidade de espécies existentes no Brasil.

REFERÊNCIAS

- ALAGI, P.; CHOI, Y. J.; HONG, S. C. Preparation of vegetable oil-based polyols with controlled hydroxyl functionalities for thermoplastic polyurethane. **European Polymer Journal**, Elsevier, v. 78, p. 46–60, 2016.
- ALLPORT, D. C.; GILBERT, D. S.; OUTTERSIDE, S. M. **MDI and TDI: safety, health and the environment: a source book and practical guide**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003.
- AOCS. American oil chemists' society, official methods and recommended practices: Hydroxyl value cd 16-60. AOCS Champaign, IL, 2009.
- BLACHE, H.; MÉCHIN, F.; ROUSSEAU, A.; FLEURY, É.; PASCAULT, J.-P.; ALCOUFFE, P.; JACQUEL, N.; SAINT-LOUP, R. New bio-based thermoplastic polyurethane elastomers from isosorbide and rapeseed oil derivatives. **Industrial Crops and Products**, Elsevier, v. 121, p. 303–312, 2018.
- CANEVAROLO, S. V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora, São Paulo**, 2002.
- CHERNG, J. Y.; HOU, T. Y.; SHIH, M. F.; TALSMA, H.; HENNINK, W. E. Polyurethane-based drug delivery systems. **International journal of pharmaceuticals**, Elsevier, v. 450, n. 1-2, p. 145–162, 2013.
- COMPOSIÇÃO do óleo de andiroba. In: . Amazon Oil Industry, 2018. Disponível em: <<http://www.amazonoil.com.br/produtos/oleos/andiroba.htm>>. Acesso em: 24 de Maio, 2018.
- DANG, L. N.; HOANG, S. L.; MALIN, M.; WEISSER, J.; WALTER, T.; SCHNABEL-RAUCH, M.; SEPPÄLÄ, J. Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties. **European Polymer Journal**, Elsevier, v. 81, p. 129–137, 2016.
- DAS, B.; KONWAR, U.; MANDAL, M.; KARAK, N. Sunflower oil based biodegradable hyperbranched polyurethane as a thin film material. **Industrial crops and products**, Elsevier, v. 44, p. 396–404, 2013.
- DATTA, J.; KASPRZYK, P. Thermoplastic polyurethanes derived from petrochemical or renewable resources: A comprehensive review. **Polymer Engineering & Science**, Wiley Online Library, 2017.
- DUTTA, N.; KARAK, N.; DOLUI, S. Synthesis and characterization of polyester resins based on nahar seed oil. **Progress in organic coatings**, Elsevier, v. 49, n. 2, p. 146–152, 2004.
- FERRER, M. C. C.; BABB, D.; RYAN, A. J. Characterisation of polyurethane networks based on vegetable derived polyol. **Polymer**, Elsevier, v. 49, n. 15, p. 3279–3287, 2008.
- FREGOLENTE, P. B. L.; PINTO, G. M. F.; WOLF-MACIEL, M. R.; FILHO, R. M.; BATISTELLA, C. B. et al. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis via glicerólise enzimática e destilação molecular. **Química Nova**, Sociedade Brasileira de Química, 2009.

FREIRE, D. d. C. B.; BRITO-FILHA, C. R. d. C.; CARVALHO-ZILSE, G. A. Effect of andiroba (carapa sp.) and copaiba's (copaifera sp.) vegetable oils on phorides, hives's prague (diptera: Phoridae) in central amazonia. **Acta amazônica**, SciELO Brasil, v. 36, n. 3, p. 365–368, 2006.

GODOY, S. C.; FERRÃO, M. F.; GERBASE, A. E. Determination of the hydroxyl value of soybean polyol by attenuated total reflectance/fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Springer, v. 84, n. 6, p. 503–508, 2007.

GOGOI, S.; BARUA, S.; KARAK, N. Biodegradable and thermostable synthetic hyperbranched poly (urethane-urea) s as advanced surface coating materials. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier, v. 77, n. 9, p. 1418–1427, 2014.

GOMES, H. Estrutura populacional e produção de andiroba em terra firme e várzea no sul do amapá. **Embrapa Amapá-Tese/dissertação (ALICE)**, 2010., 2010.

GULTEKIN, G.; ATALAY-ORAL, C.; ERKAL, S.; SAHIN, F.; KARASTOVA, D.; TANTEKIN-ERSOLMAZ, S. B.; GUNER, F. S. Fatty acid-based polyurethane films for wound dressing applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, Springer, v. 20, n. 1, p. 421–431, 2009.

HOJABRI, L.; KONG, X.; NARINE, S. S. Fatty acid-derived diisocyanate and biobased polyurethane produced from vegetable oil: synthesis, polymerization, and characterization. **Biomacromolecules**, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 884–891, 2009.

IHA, O. K.; ALVES, F. C.; SUAREZ, P. A.; SILVA, C. R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. Potential application of terminalia catappa l. and carapa guianensis oils for biofuel production: Physical-chemical properties of neat vegetable oils, their methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons). **Industrial Crops and Products**, Elsevier, v. 52, p. 95–98, 2014.

LAMBA, N. K. **Polyurethanes in Biomedical Applications**. [S.l.]: Routledge, 2017.

MAISONNEUVE, L.; CHOLLET, G.; GRAU, E.; CRAMAIL, H. Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials. **OCL**, EDP Sciences, v. 23, n. 5, p. D508, 2016.

MENDONÇA, A. P.; FERRAZ, I. D. K. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. SciELO Brasil, 2007.

MERCADO mundial de poliuretanos por aplicação, em 2015. In: . Grand View Research, 2018. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>>. Acesso em: 17 de Junho, 2018.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Wiley Online Library, v. 112, n. 1, p. 10–30, 2010.

NOREEN, A.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; TABASUM, S.; ZAHOOR, A. F. Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier, v. 91, p. 25–32, 2016.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2004.

PENIDO, C.; CONTE, F.; CHAGAS, M.; RODRIGUES, C.; PEREIRA, J.; HENRIQUES, M. Antiinflammatory effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *carapa guianensis* Aublet on zymosan-induced arthritis in mice. **Inflammation Research**, Springer, v. 55, n. 11, p. 457–464, 2006.

PETROVIĆ, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, Taylor & Francis, v. 48, n. 1, p. 109–155, 2008.

PFISTER, D. P.; XIA, Y.; LAROCK, R. C. Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. **ChemSusChem**, Wiley Online Library, v. 4, n. 6, p. 703–717, 2011.

ROKICKI, G.; PARZUCHOWSKI, P. G.; MAZUREK, M. Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. **Polymers for Advanced Technologies**, Wiley Online Library, v. 26, n. 7, p. 707–761, 2015.

SANTOS, R. C. V.; ALVES, C. F. dos S.; SCHNEIDER, T.; LOPES, L. Q. S.; AURICH, C.; GIONGO, J. L.; BRANDELLI, A.; VAUCHER, R. de A. Antimicrobial activity of amazonian oils against *paenibacillus* species. **Journal of invertebrate pathology**, Elsevier, v. 109, n. 3, p. 265–268, 2012.

SCHEMMER, B.; KRONENBITTER, C.; MECKING, S. Thermoplastic polyurethane elastomers with aliphatic hard segments based on plant-oil-derived long-chain diisocyanates. **Macromolecular Materials and Engineering**, Wiley Online Library, p. 1700416, 2018.

SEPTEVANI, A. A.; EVANS, D. A.; CHALEAT, C.; MARTIN, D. J.; ANNAMALAI, P. K. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, Elsevier, v. 66, p. 16–26, 2015.

SILVA, J. A. da; CARDOZO, N. S.; PETZHOLD, C. L. Enzymatic synthesis of andiroba oil based polyol for the production of flexible polyurethane foams. **Industrial Crops and Products**, Elsevier, v. 113, p. 55–63, 2018.

SONNENSCHNEIN, M. F. **Polyurethanes: science, technology, markets, and trends**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2014. v. 11.

SONNENSCHNEIN, M. F.; GINZBURG, V. V.; SCHILLER, K. S.; WENDT, B. L. Design, polymerization, and properties of high performance thermoplastic polyurethane elastomers from seed-oil derived soft segments. **Polymer**, Elsevier, v. 54, n. 4, p. 1350–1360, 2013.

SONNTAG, N. O. Glycerolysis of fats and methyl esters—status, review and critique. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Springer, v. 59, n. 10, p. 795A–802A, 1982.

SZYCHER, M. **Szycher's handbook of polyurethanes**. [S.l.]: CRC press, 2012.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. [S.l.]: Vilar Consultoria, 2014.

WANG, H.; FENG, Y.; FANG, Z.; YUAN, W.; KHAN, M. Co-electrospun blends of pu and peg as potential biocompatible scaffolds for small-diameter vascular tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**, Elsevier, v. 32, n. 8, p. 2306–2315, 2012.

WIRPSZA, Z. **Polyurethanes: chemistry, technology, and applications**. [S.l.]: Ellis Horwood, 1993.

YILGÖR, I.; YILGÖR, E.; WILKES, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. **Polymer**, Elsevier, v. 58, p. A1–A36, 2015.

YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **Introduction to polymers**. [S.l.]: CRC press, 2011.

ZDRAHALA, R. J.; ZDRAHALA, I. J. Biomedical applications of polyurethanes: a review of past promises, present realities, and a vibrant future. **Journal of biomaterials applications**, Sage Publications Sage CA: Thousand Oaks, CA, v. 14, n. 1, p. 67–90, 1999.