

UNIVERSIDADE SAGRADO CORAÇÃO

SAULO BRUNO VICARIVENTO

IMPERMEABILIZANTES A BASE DE POLIURETANO

BAURU
2011

SAULO BRUNO VICARIVENTO

IMPERMEABILIZANTES A BASE DE POLIURETANO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Química, sob orientação do Prof. Ms. Carlos Henrique Conte.

BAURU
2011

V628i

Vicarivento, Saulo Bruno

Impermeabilizantes a base de poliuretano / Saulo Bruno Vicarivento -- 2011.

30f.: il.

Orientador: Prof. Ms. Carlos Henrique Conte

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Sagrado Coração – Bauru – SP.

1. Polímeros. 2. Poliuretano. 3. Ácido ricinoleico. 4. Polimerização. I. Conte, Carlos Henrique. II. Título.

SAULO BRUNO VICARIVENTO

IMPERMEABILIZANTES A BASE DE POLIURETANO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada ao Centro de Ciências Exatas e Sociais Aplicadas da Universidade do Sagrado Coração como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Química sob orientação do Prof. Ms. Carlos Henrique Conte.

Banca Examinadora

Prof. Ms. Carlos Henrique Conte

Profa.Dra. Ana Paula Cerino Coutinho

Profa.Ms Alessandra Bizan de Oliveira Stetner

Bauru, 05 de dezembro de 2011.

Dedico este trabalho a todos os meus familiares, pelo apoio e a confiança que depositaram em mim ao longo desse intenso período de estudos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me abençoou durante toda a minha caminhada, fazendo de mim uma pessoa persistente, competente, inteligente e capaz de realizar meus estudos.

A toda minha família por me apoiarem e me incentivarem em todos os momentos, fazendo com que eu nunca desistisse dos meus objetivos, dentre eles destaco como principais responsáveis pelo meu sucesso meus pais, Roberto e Maria da Graça.

Agradeço também a todos os meus amigos, em especial o Vitor, Jeferson e o Adilson por estarem passando pela mesma fase difícil que a minha, na realização do trabalho de conclusão do curso, onde um apoiava o outro.

Não posso esquecer também de uma pessoa que durante esse tempo de realização do trabalho foi a quem mais estive do meu lado, sempre me incentivando nas horas que pensei que não iria mais conseguir e que com esse motivo e muitos outros se tornou uma pessoa mais que especial na minha vida, Karina Ribeiro.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de síntese de isocianato a partir de uma amina e fosfogênio. .	14
Figura 2 - Estrutura química do uretano.....	15
Figura 3 - Reação do grupo isocianato e álcool para a formação do grupo uretano	16
Figura 4 - Reação entre os grupos amins e isocianatos para a formação do grupo uréia.	16
Figura 5 - Reação entre os grupos isocianatos e uretano para a formação do grupo alofanato.....	16
Figura 6 - Reação do isocianato com água formando ácido carbâmico.....	17
Figura 7 - Frutos da mamoeira	18
Figura 8 - Sementes de mamona.	19
Figura 9 - Estrutura do poliuretano.....	23
Figura 10 - Reação de obtenção do poliuretano.	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NCO – Isocianato

OH – Hidroxila

PP – Polipropileno

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PE – Polietileno

PVC – Poli(cloreto de vinila)

PU - Poliuretano

RESUMO

Com o fim da Segunda Guerra Mundial o campo dos materiais foi revolucionado com o advento dos polímeros sintéticos, polímeros estes formados basicamente por hidrocarbonetos insaturados derivados do petróleo, que com a Revolução Industrial, materiais com características de impermeabilidade e elasticidade surgiram ajudando e muito no desenvolvimento do sistema de impermeabilização. Nos dias atuais é difícil pensar na nossa vida sem o uso dos polímeros. Vários tipos são os existentes, podendo citar dentre muitos os plásticos, borrachas (ou elastômeros) e fibras. Através de estudos feitos por cientistas sobre polímeros, vários foram os tipos descobertos, dentre eles, os polímeros naturais, como por exemplo, os poliuretanos. Os poliuretanos é um tipo de polímero natural que é obtido por uma reação de polimerização ao qual envolve um isocianato com um poliálcool. O poliálcool usado é o óleo de mamona do qual se extrai o ácido ricinoleico, um ácido que possui três grupos altamente reativos que permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais além do próprio poliuretano. O óleo de mamona do qual é retirado o ácido ricinoleico é obtido da mamoneira, conhecida cientificamente como *Ricinus communis*, L, que chama a atenção em função do óleo contido em suas sementes o qual o ácido é utilizado como matéria-prima para a fabricação de produtos elaborados como biodiesel, plásticos, fibras sintéticas, esmaltes, resinas, lubrificantes e impermeabilizantes. A reação de formação do poliuretano ocorre com a síntese de monômeros, sendo assim a polimerização trata-se de uma reação na qual pequenas moléculas se combinam entre si para a formação de um composto de peso molecular elevado podendo ser dividido em dois grandes grupos: polímeros de adição e polímeros de condensação

Palavras chave: Polímeros. Poliuretano. Ácido Ricinoleico. Polimerização

ABSTRACT

With the end of World War II the field of materials was revolutionized with the advent of synthetic polymers, these polymers were basically composed of unsaturated hydrocarbons derived from petroleum, which with the Industrial Revolution, materials with waterproof and elasticity characteristics appeared helping much in the development the waterproofing system. Nowadays it's hard to think about our life without the use of polymers. Several types are available such as the plastics, rubbers (or elastomers) and fibers. Through studies conducted by scientists on polymers, many types were discovered, among them, the natural polymers, such as polyurethanes. The polyurethane is a type of natural polymer which is obtained by a polymerization reaction which involves an isocyanate with a polyol. The polyol used is castor oil which is extracted ricinoleic acid, an acid which has three highly reactive groups that allow the production of specific qualities of a multitude of industrial products besides the polyurethane. Castor oil in which ricinoleic acid is removed is obtained from castor beans, known scientifically as *Ricinus communis* L, which calls our attention out due to the oil contained in its seeds, which is used as feedstock for the manufacture products as biodiesel, plastics, synthetic fibers, enamels, resins, lubricants and waterproofing. The polyurethane formation reaction occurs with the synthesis of monomers, polymerization and thus it is a reaction in which small molecules are combined to form a compound of high molecular weight that can be divided into two groups: polymers addition and condensation polymers.

Keywords: Polymers. Polyurethane. Ricinoleic Acid. Polymerization.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	12
2.3 JUSTIFICATIVA	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 POLIURETANOS	13
3.2 ISOCIANATOS.....	15
3.3 POLIOIS.....	17
3.4 A MAMONEIRA (RICINUS COMMUNIS L).....	17
3.4 ÓLEO DE MAMONA	19
3.5 POLÍMEROS.....	20
3.5.1 Definição de Polímeros	21
3.5.2 Reação de Polimerização	23
3.6 APLICAÇÕES DOS POLIURETANOS	24
4 CONCLUSÃO	27
REFERÊNCIAS	28

1 INTRODUÇÃO

Segundo Arantes (2007) desde a antiguidade, procuraram-se soluções a fim de prolongar a vida útil das construções, no constante trabalho para resistir às infiltrações, protegendo-as contra os prováveis fenômenos da natureza, tais como: vento, sol e chuva.

A água, apesar de sua importância vital, é classificada como 85% a grande causadora dos problemas de infiltrações, corrosão, deterioração e envelhecimento das obras, segundo os estudos realizados junto a setores ligados a construção civil. Para a engenharia, a impermeabilização trata-se de uma atividade que visa à proteção de edificações e obras a fim de evitar agressões e deterioração dos materiais. (ARANTES, 2007).

Analisando a história, pode-se dizer que os primeiros materiais impermeabilizantes usados pelo homem, com a função de impermeabilização, foram os betuminosos, ou seja, os asfaltos e alcatrões; produtos estes usados pelos romanos em seus banhos e na proteção de estacas de madeira na antiguidade. Isso ocorria devido as suas características: aglomerante, hidrófugo, quimicamente inerte e apresenta sensibilidade à temperatura (o que facilita sua aplicação). (ARANTES, 2007).

A impermeabilização obteve seu grande avanço a partir da primeira metade do século XIX com a Revolução Industrial.

Com o desenvolvimento da indústria dos polímeros sintéticos, durante o início do século XX, surgiram materiais com características de impermeabilidade, elasticidade, etc, possibilitando o desenvolvimento do sistema de impermeabilização.

Com o passar dos anos muitos estudos foram realizados na área de impermeabilização. Descobriram-se, então, novos agentes impermeabilizantes para ajudar no revestimento de peças, objetos e na construção civil eliminando ou reduzindo porosidade de materiais, preenchendo infiltrações e isolando a umidade do meio.

Muitos foram os impermeabilizantes descobertos. Alguns de origem sintética outros de origem natural ou até mesmo orgânica ou inorgânica. Dentre os impermeabilizantes sintéticos destacam-se aqueles derivados do petróleo. Dentre os naturais, destacam-se aqueles derivados do óleo de mamona.

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, os impermeabilizantes naturais vem recebendo grande destaque. Isto, pelo fato, de se tratarem de uma fonte renovável ao qual sua reposição pode ser feita pelo homem ou naturalmente, ao contrário dos impermeabilizantes a base de petróleo que se trata de uma fonte não-renovável e que chegam ao seu fim após intensa exploração realizada pelas atividades humanas.

Dentre os impermeabilizantes naturais existem os poliuretanos, que são uma das espécies de polímeros obtidos através da reação de polimerização entre isocianatos com um poliol.

A mamoneira, conhecida cientificamente como *Ricinus communis*, L, vem chamando a atenção em função do óleo contido em suas sementes. Este é utilizado como matéria-prima para a fabricação de produtos e como o biodiesel, os plásticos, as fibras sintéticas, os esmaltes, as resinas, os lubrificantes e os impermeabilizantes

A semente de mamona é constituída de 75% de amêndoa e 25% de casca, em termos médios. A quantidade de óleo extraída da semente está compreendida entre 40-60% em peso. Como componente principal, destaca-se o ácido ricinoleico (12-hidróxi-9-octadecenóico), que representa aproximadamente 90% da constituição total do óleo (KOUTROUBAS et al., 1999 apud FAGUNDES et al, 2005).

O óleo de mamona possui características químicas importantes que são utilizadas em vários processos.

Neste trabalho, realizou-se um estudo sobre os impermeabilizantes de poliuretanos, utilizando como poliol óleo de mamona.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Descrever como ocorre a formação do polímero de poliuretano, usado em vários processos além do da impermeabilização, a partir de uma reação de polimerização entre um isocianato e um polioli.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Analisar todos os compostos utilizados na síntese do poliuretano (isocianato, polioli, óleo de mamona, ácido ricinoleico, polímeros, o próprio poliuretano), assim como a reação de polimerização para a formação do mesmo.

2.3 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho visa o estudar um composto que está presente em nossa vida cotidiana e também explicar a reação e as substâncias envolvidas em sua síntese.

Esses compostos são os polímeros, conhecidos desde épocas remotas e que provavelmente serão usados pela humanidade durante muitos anos, são macromoléculas formados por repetidas unidades de monômeros através de ligações covalentes. Dentre os polímeros, destacamos um de grande importância no setor industrial, os poliuretanos a base de óleo de mamona.

O poliuretano, a base de óleo de mamona, foi o polímero escolhido por possuir várias características como, por exemplo, ser um composto derivado de uma planta, sendo a mesma uma forma de fonte renovável ao qual não agride o meio ambiente e que chama a atenção em relação aos polímeros derivados do petróleo, uma fonte esgotável.

Esse poliuretano é derivado de uma reação de polimerização entre um isocianato com um polioli, nesse caso o óleo de mamona. Das sementes do óleo de mamona é extraído o ácido ricinoleico, um ácido de alta reatividade que faz dos poliuretanos materiais com várias aplicações práticas como, por exemplo, na indústria automotiva, de móveis e utensílios, construção civil, indústria de calçados, na mineração, extração de petróleo, metalurgia em geral, entre outras

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIURETANOS

Para Botaro e Gandini (1998) o meio ambiente tem a característica de ser uma fonte inesgotável de vários tipos de compostos, dentre eles as pequenas moléculas, as macromoléculas e polímeros naturais. Grande parte desses compostos possui estrutura essencialmente orgânica.

Esses muitos compostos fazem parte de uma fonte extremamente abundante e podem ser diretamente utilizados como encontrado na natureza, ou sofrer alguma modificação química.

Na maior parte dos casos essas modificações químicas originam novos materiais poliméricos com estrutura e propriedades físico-químicas que diferem da matéria-prima original.

É interessante o desenvolvimento de tais materiais, pois os mesmos estão diretamente relacionados ao caráter renovável da grande maioria dos compostos vegetais que depende simplesmente da energia solar para sua produção. Essa é uma característica que se torna muito importante quando colocada diante da escassez dos compostos derivados do petróleo que são atualmente muito utilizados na síntese da grande maioria dos polímeros sintéticos.

Um polímero muito importante e utilizado é o poliuretanos. Estes são obtidos reagindo isocianatos com polióis.

Segundo Cangemi, Santos e Claro Neto (2009) para a produção de poliuretanos existe uma grande variedade de polióis que podem ser usados, polióis como poliéteres, polióis poliésteres, óleo de mamona, polibutadieno líquido com terminação hidroxílica, entre outros. No caso deste trabalho destaca-se como matéria prima natural o óleo da mamona, um polioliol muito usado em reações com isocianatos para a formação de poliuretanos através de uma reação de polimerização.

O isocianato é classificado como composto orgânico que possui em sua fórmula molecular três átomos: carbono, nitrogênio e oxigênio.

De acordo com Regiani (2000) estão a disposição mais de 25 métodos de preparação de isocianatos. A primeira síntese desse composto foi realizada em 1849 na decomposição simultânea do sulfato de dialquila com cianeto de potássio. Com o

advento das poliuretanas muitos estudos foram realizados buscando novos métodos de preparação, sendo o mais importante o de fosfogenação de aminas. Como mostra a figura 1.

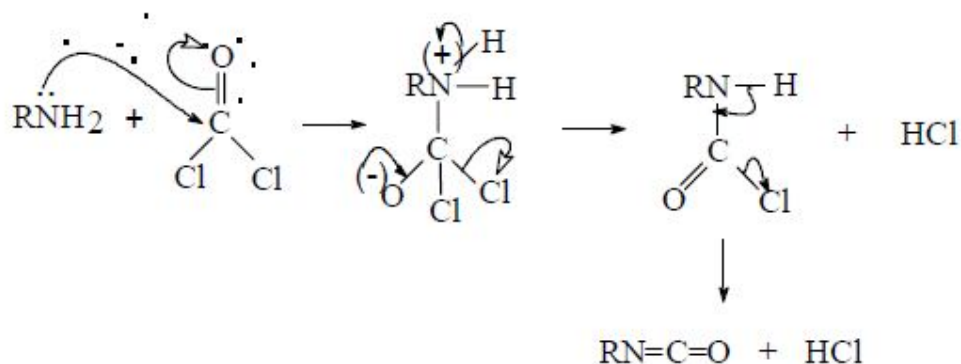


Figura 1 - Esquema de síntese de isocianato a partir de uma amina e fosfogênio.
Fonte: Regiani (2000)

A utilização de fosfogênio como reagente é arriscada, pois este produto químico é um gás extremamente tóxico. O triclorometil cloroformato (difosgênio) foi utilizado como substituto obtendo resultados satisfatórios, mais tinha como desvantagem ser líquido e conseqüentemente de difícil armazenamento. Um outro substituto para este reagente é o bis(triclorometil) carbonato ou trifosgênio, um sólido com ponto de fusão de 80°C e ponto de ebulição igual a 260°C fácil de ser transportado e armazenado. Sua reatividade com compostos nitrogenados é análoga ao do fosgênio, e os produtos de reação são isocianatos, uréias e compostos carbonilados. (REGIANI, 2000).

Os compostos conhecidos como poliuretanos abrangem uma variedade de polímeros preparados por uma reação de polimerização por poliadição de diisocianatos e polióis.

Conforme Vilani (2006) a reação de poliadição acontece a partir de compostos contendo grupos hidroxilados (polióis) ou amino reagindo com di ou poliisocianatos (isocianatos - NCO) e, assim, são formados blocos de segmentos intermediários denominados de pré-polímeros.

Posteriormente, estes oligômeros reagem com dióis ou trióis de baixa massa molar para a extensão da cadeia polimérica, possibilitando uma grande variedade de polímeros de alta massa molar, com composições e propriedades distintas, tais

como rígido ou flexível, denso ou poroso, termoplástico ou reticulados. A estrutura característica da maior parte dos poliuretanos é o grupo uretano. Conforme figura 2.

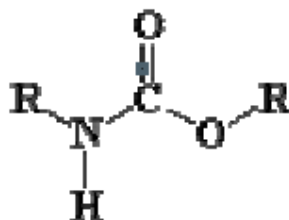


Figura 2 - Estrutura química do uretano.
Fonte: Vilani, (2006).

3.2 ISOCIANATOS

Isocianatos com dois ou mais grupos NCO na molécula são necessários para manufatura do poliuretano. A elevada reatividade do grupo isocianato deve-se às estruturas de ressonância apresentadas que conferem um caráter positivo ao carbono e transfere a carga negativa ao radical a que se liga. Estruturas aromáticas bem como alifáticas e ciclo-alifáticas de di ou poliisocianatos são apropriadas para formação de pré-polímeros. Os diisocianatos aromáticos têm sido os mais aplicados, pois os grupos NCO ligados ao anel benzênico são mais reativos quando comparados com os alifáticos devido à estabilização da carga negativa no anel benzênico, podendo haver diferença na mesma classe de isocianatos (OERTEL, 1993, apud VILANI, 2006, p. 16).

É encontrada grande variedade de isocianatos e polióis disponíveis para a síntese de poliuretanos favorecendo a produção de polímeros lineares ou reticulados contendo não só ligações uretânicas, que são a base de sua classificação, mas também outros tipos de ligações, provenientes dos monômeros e extensores de cadeia utilizados o que leva a uma ampla extensão de produtos, com propriedades finais variadas. (COUTINHO, 1999).

Os isocianatos possuem várias reações importantes na síntese dos poliuretanos, dentre elas algumas serão apresentadas a seguir:

Reação com álcool

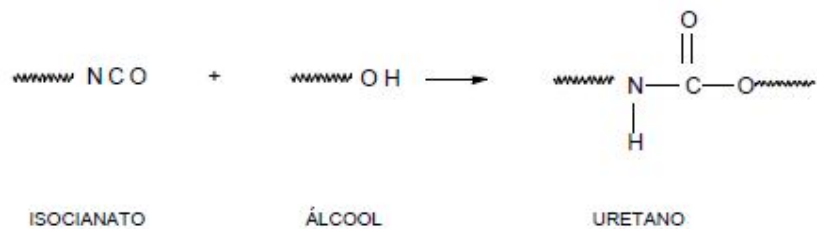


Figura 3 - Reação do grupo isocianato e álcool para a formação do grupo uretano.
Fonte: Villar (1992).

Reação com amina

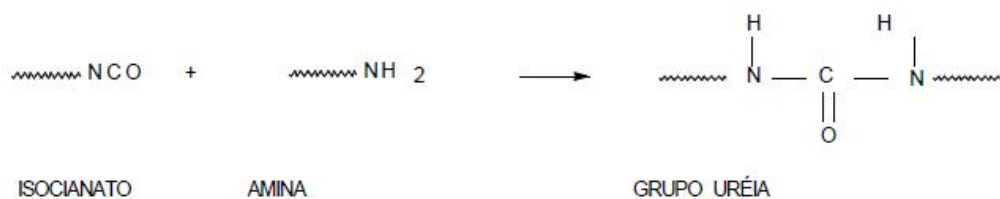


Figura 4 - Reação entre os grupos amins e isocianatos para a formação do grupo uréia.
Fonte: Villar (1992).

Reação entre isocianato e grupo uretano

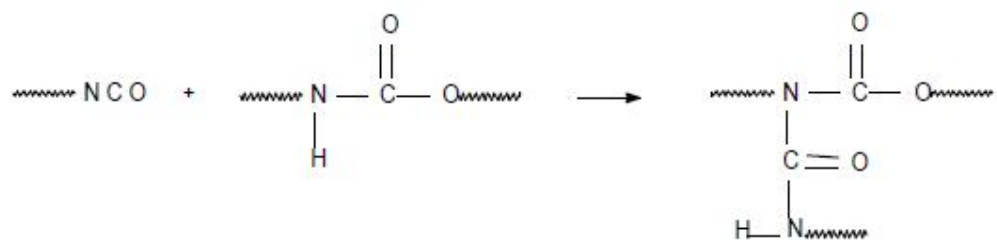


Figura 5 - Reação entre os grupos isocianatos e uretano para a formação do grupo alofanato.
Fonte: Villar (1992).

Reação entre isocianato e água.

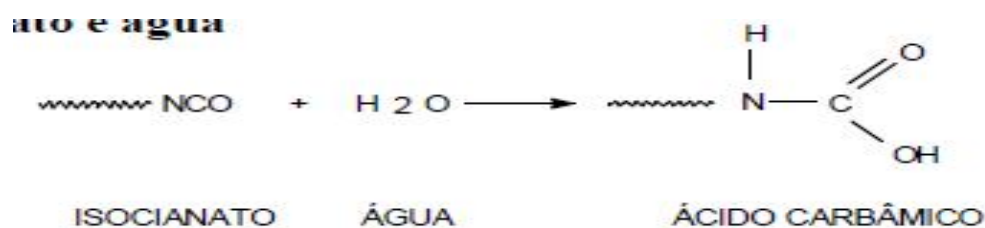


Figura 6 - Reação do isocianato com água formando ácido carbâmico
Fonte: Villar (1992).

3.3 POLIOIS

O poliálcool é o outro composto essencial para a produção de poliuretanos. Trata-se de um álcool com múltiplos grupos hidroxilas.

Para Carvalho et al. (2009) o nome poliálcool é a abreviação para os alcoóis polifuncionais. São compostos oligoméricos (di ou polihidroxilados), que juntamente com isocianatos, são componentes essenciais para a formação dos poliuretanos.

Os poliálcoois com massas molares superiores (acima de 8000 Dalton) são considerados como as bases químicas principais para as reações iniciais com isocianatos, possuindo estruturas que contribuem essencialmente para as propriedades dos produtos finais dos poliuretanos. (VILANI, 2006).

Dentre os vários tipos de poliálcoois destaca-se um poliálcool natural em especial, o óleo de mamona.

3.4 A MAMONEIRA (*RICINUS COMMUNIS L*)

De origem não definida, já que existem relatos em épocas longínquas de seu cultivo no continente asiático e africano, pode-se afirmar que a mamona já era utilizada pelos egípcios há pelo menos 4.000 anos. (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2009).

Segundo Coelho (1979) a mamoneira pertencente à classe Dicotyledoneae, série Geraniales, família Euforbiácea da espécie (*Ricinus communis L*), trata-se se

uma xerófila de origem afro-asiática muito tolerante a escassez de água, mas que não suporta excesso de umidade e possuindo necessidade de calor e luminosidade.



Figura 7 - Frutos da mamoneira
Fonte: Alcântara (2007).

No Brasil, a planta foi trazida pelos portugueses sendo usado seu óleo para iluminação e para lubrificação de eixos de carroça. Aqui a planta encontrou um clima tropical favorável ao seu desenvolvimento, a ponto de hoje a mamona ser encontrada de norte a sul do país com uma grande variedade de cultivares, variedades estas em porte, deiscência dos frutos, tipos dos cachos e outras características. (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2010).

Para Takano et al. (2007) a mamoneira é classificada como oleaginosa (planta que possui óleos e gorduras extraídos por meio de processos adequados) de valor econômico elevado em razão de suas inúmeras possibilidades de aplicações na área industrial.

Pesquisas recentemente feitas, indicaram o Brasil como terceiro produtor mundial da planta, perdendo para a China e Índia, que juntas são responsáveis por 90% da produção mundial. O estado da Bahia concentra 85% da produção nacional.

É sempre bom lembrar-mos que além do óleo de mamona, produto principal de importância indiscutível, apresenta-se estável sob variadas concentrações de pressão e temperatura, a mamona é uma planta que dela aproveitam-se tudo, onde

como subproduto da sua industrialização, obtém-se a torta, que possui a capacidade de restaurar terras defasadas, suas folhas servem de alimento para o bicho da seda e, quando misturadas a folhagem, aumentam a secreção láctea das vacas. A haste, além de celulose própria para a fabricação de papel, fornece matéria-prima para produção de tecidos rústicos.

3.4 ÓLEO DE MAMONA

Segundo Fagundes et al. (2005) a semente da mamona é composta de 75% de amêndoa e 25% de casca, em termos médios. A quantidade de óleo extraída da semente está compreendida entre 40-60% em peso.



Figura 8 - Sementes de mamona.
Fonte: BBC Brasil, (2003).

Para o processo de extração, o óleo pode ser obtido por diferentes métodos, extração por solvente, prensagem a frio ou a quente, onde a prensagem a frio é utilizada para formulação do óleo industrial.

O óleo de mamona trata-se de um óleo vegetal, conhecido como óleo de rícino e, internacionalmente, como *castor oil*, obtido da semente da planta *Ricinus communis L* diferencia-se dos demais óleos vegetais devido à grande quantidade de hidróxidos que contém especialmente o do ácido ricinoléico. (COSTA, 2006).

Já para Cangemi, Santos e Claro Neto (2009) o óleo de mamona possui características químicas atípicas, quando comparadas a maioria dos óleos vegetais

devido a presença do triglicérideo do ácido ricinoleico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco freqüente nos óleos vegetais.

Segundo Savy Filho et al. (1999), o ácido ricinoléico possui a particularidade de ser um dos poucos ácidos graxos naturais. A presença desse triglicérideo na sua composição, corresponde em média a 90%, contendo três grupos altamente reativos, que permitem obter-se grandes números de reações químicas decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, de uma dupla ligação no carbono 9 e também a hidroxila no carbono 12 que, juntas, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais.. Embora impróprio para consumo humano, devido a toxicidade da mamoneira que é conhecida desde tempos remotos, o óleo de rícino não é tóxico, visto que a ricina, proteína tóxica presente nas sementes, não é solúvel nos lipídeos, ficando retido á torta todo o componente tóxico. A ricina acaba por inativando específica e irreversivelmente os ribossomos eucarióticos, impedindo a síntese protéica. (TAKANO et al., 2007).

Esse ácido é tão utilizado no setor industrial por possuir o grupo hidroxila que confere a esse composto, estabilidade e alta viscosidade, sendo permitida em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de pontes de hidrogênio intermoleculares, solidificam-se em baixas temperaturas possuindo também estabilidade oxidativa. O grupo hidroxila (-OH) presente também lhe confere propriedade exclusiva de solubilidade em álcool, é o único glicérideo feito pela natureza, solúvel em álcool, sendo um dos mais densos e viscosos de todos os óleos vegetais e animais. (COSTA, 2006).

3.5 POLÍMEROS

Segundo Almeida e Magalhães (2004) já nas primeiras décadas do século XX, alguns investigadores começaram a manifestar curiosidade e interesse em relação ao comportamento anormal de certas substancias, o que os levou a orientar a sua investigação na área dos materiais poliméricos. Notaram que no caso da solubilização de borracha com fórmula empírica C_5H_8 ($M=68$), a solução apresentava elevada viscosidade, característica essa de moléculas de muito mais elevada massa molar.

Entretanto, esta idéia de moléculas gigantes não foi bem aceita entre os químicos, os quais acreditavam na existência de aglomerados de moléculas unidas por ligações intra moleculares.

Estas dúvidas só chegaram a ser esclarecidas graças ao trabalho de Hermann Staudinger, (1881-1963, químico alemão – Premio Nobel da Química em 1953), que demonstrou com clareza, que em vez dos supostos agregados, o que existia afinal era enormes moléculas, onde milhões de átomos estão ligados covalentemente.

Também no início do século XX, alguns dos materiais, produzidos pela Química, consistiam de moléculas gigantes, resultado do encadeamento de 10.000 ou mais átomos de carbono. Caso suas estruturas químicas não apresentassem unidades estruturais regularmente repetidas, elas eram chamadas de macromoléculas. Com os memoráveis trabalhos de Staudinger, considerado pai dos polímeros, comprovaram que a natureza dessas macromoléculas era semelhante a das moléculas pequenas, e assim, possibilitaram o desenvolvimento dos materiais poliméricos de modo muito acentuado. (MANO, 2000).

Sendo assim, o primeiro polímero sintético foi produzido por Leo Baekeland em 1912, obtido da reação entre fenol e formaldeído. Essa reação produzia um produto sólido (resina fenólica), hoje conhecido por baquelite, termo derivado do nome de seu inventor (CANEVAROLO, 2002).

3.5.1 Definição de Polímeros

Os polímeros são substâncias que se tornaram abundantemente presentes em nossa vida cotidiana devido à facilidade e ao baixo custo de processamento. (DE PAOLI; ZOPPI, 1993).

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição).

Assim, um polímero consiste de uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente. A matéria-prima destinada a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO, 2002).

Para De Paoli e Spinacé (2004) os polímeros são macromoléculas que possuem como características o seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes repetidas ao longo da cadeia. Eles podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, ou sintéticos, como o polipropileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloreto de vinila) (PVC), poliuretano (PU).

Dependendo do tipo de monômero (estrutura química), do número médio de meros por cadeia e também do tipo de ligação covalente, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: Plásticos, Borrachas (ou Elastômeros) e Fibras. Muitos polímeros são variações e/ou desenvolvimentos sobre moléculas já anteriormente conhecidas. (CANEVAROLO, 2002).

Também podem ser classificados de diversas formas, entre elas, em relação: a sua ocorrência, a sua estrutura, a natureza da sua cadeia, ao seu comportamento mecânico, a disposição espacial de seus monômeros, a sua morfologia e ao tipo de reação que lhe deu origem.

Em relação a sua ocorrência os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais são aqueles existentes na natureza já os sintéticos, são em sua maioria, compostos orgânicos feitos pelo homem através de uma reação de polimerização.

A estrutura final do polímero podem ser linear e tridimensional. Quanto a natureza da cadeia dos polímeros, estes podem ser homogênea (cadeia formada apenas por átomos de carbono) ou heterogênea que são cadeias formadas por átomos diferentes do carbono (heteroátomos).

Em relação ao comportamento mecânico os polímeros são classificados em elastômeros, plásticos e fibras. Quanto à disposição espacial dos monômeros podem ser polímeros táticos e polímeros atáticos. Em relação a sua morfologia os polímeros são classificados em amorfos e semi-cristalinos.

Por último os polímeros podem também ser classificados em relação ao tipo de reação que os originou. Esta trata-se da classificação mais importante.(ALMEIDA;MAGALHÃES, 2004).

3.5.2 Reação de Polimerização

Os polímeros são sinteticamente produzidos através da reação de polimerização de seus monômeros. Sendo assim, a polimerização é a reação na qual pequenas moléculas de uma substância se combinam entre si formando um composto de peso molecular elevado com ou sem formação de subprodutos de baixo peso molecular. A formação do poliuretano a partir de um isocianato e do ácido ricinoleico obtido do óleo de mamona é um exemplo de reação de polimerização.

Podem-se agrupar os polímeros em dois grandes grupos, são eles: polímeros de adição, formados por sucessivas adições de unidades moleculares que se encontram repetidas como é o caso dos monômeros e também temos os polímeros de condensação, que consiste na formação de uma macromolécula a partir de monômeros com eliminação de água ou de outras pequenas moléculas que não são utilizadas em reações posteriores. (ALMEIDA;MAGALHÃES, 2004).

O poliuretano é um polímero formado de macromoléculas lineares que apresentam na cadeia a repetição do grupamento funcional uretano. Como mostra a figura 9.

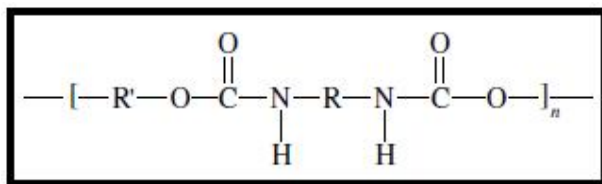


Figura 9 - Estrutura do poliuretano.
Fonte: Sá e Sant'Anna (2008).

Como já foi anteriormente mencionado é obtido através da reação de um isocianato com um polioliol através de uma reação de policondensação. Conforme figura 10.

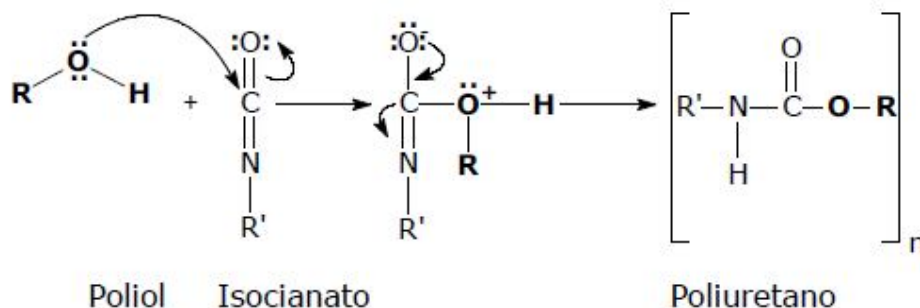


Figura 10 - Reação de obtenção do poliuretano.
Fonte: Solomons, (1996).

3.6 APLICAÇÕES DOS POLIURETANOS

Conforme Silva et al. (2003) o termo poliuretano se aplica à classe de compostos que contêm ligação uretana, mesmo existindo outras ligações presentes. Diferentes de outros polímeros, as poliuretanas não contêm unidades uretanas repetidas de modo regular e não têm fórmula empírica que possa representar o conjunto. Uma poliuretana típica pode conter, além dos grupos uretanos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster, éter, uréia, amida, etc.

Uma importante propriedade das poliuretanas é a versatilidade quanto à variação de suas estruturas onde cada uma varia de acordo com a maneira em que ocorre a prensagem das sementes e dos métodos de purificação do óleo prensado. São conhecidos como exemplo de materiais que combinam alta resistência mecânica com elevado grau de alongamento. Esta combinação de propriedades proporciona ao material excelente resistência ao impacto e a abrasão. (AZAMBUJA, 2006)

Os poliuretanos são materiais que possuem muitas aplicações práticas devido a alta reatividade dos seus componentes. Aplicações essas como, por exemplo, na indústria automotiva, de móveis e utensílios, construção civil, indústria de calçados, na mineração, extração de petróleo, metalurgia em geral, entre outras.

Na indústria de mineração é fácil encontrar diversas peças e equipamentos fabricados e/ou revestidos com elastômeros de uretano. Já na construção civil, o

poliuretano é utilizado como matéria - prima em tintas, vernizes, pisos, selantes e argamassas.

Polímeros poliuretânicos fazem parte de uma classe bastante versátil de materiais, usados em diversos setores da ciência e tecnologia. Abrangem desde elastômeros, fibras e espumas a adesivos e revestimentos de superfície. Além disso, alguns tipos de poliuretano são biocompatíveis. (COUTINHO; DELPECH, 1999).

Estudos da biocompatibilidade de polímeros de poliuretano derivados do óleo da mamona, realizados em 1984, pelo grupo de química analítica e tecnologia de polímeros do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, revelam um produto biocompatível, atóxico e com baixíssima hidrofília, que permite inclusive a regeneração e incorporação de tecidos orgânicos. (IGNÁCIO, 1995).

Os polímeros poliuretânicos não são o produto de uma descoberta acidental, mas sim de um intenso trabalho sistemático desenvolvido por Otto Bayer, membro do grupo de projetos de novos materiais – I. G. Farbenindustrie em Leverkusen, Alemanha, atual Bayer A.G, na década de 30 mais especificamente em 1937, que visava a obtenção de novos materiais que pudessem competir com as fibras de poliamida (Nylon), comercialmente bem sucedidas, realizado pela Carothers of Du Pont, USA.(COUTINHO; DELPECH, 1999)

São sintetizados por uma reação de polimerização em etapas, basicamente a partir de compostos hidroxilados (OH) e isocianatos (NCO e outros reagentes, como: agentes de cura ou extensores de cadeia contendo dois ou mais grupos reativos; catalisadores; agentes de expansão; surfactantes; cargas; agentes de antienvelhecimento; corantes e pigmentos; retardantes de chama; desmoldantes, etc.

Para Valério (2009) a versatilidade das propriedades desses polímeros é devida a grande variedade de monômeros que podem ser utilizados em sua síntese, bem como a rota sintética escolhida. Sendo assim, o conhecimento do processo de polimerização entre diisocianatos e polióis é importante para se ter o controle dos componentes através da seleção de catalisadores adequados, agentes auxiliares, condições de polimerização e condições de processamento.

A manufatura dos poliuretanos pode ser realizada de várias maneiras que são diferenciados de acordo com o meio de preparação (livres de solvente, em solução, em água), dependendo da seqüência de adição dos reagentes (processo em um passo, processo de pré-polímeros) e, finalmente, através do tipo de cura (sistemas

de um componente, sistemas de dois componentes). Os catalisadores nos processos de produção são freqüentemente adicionados para acelerar as reações de polimerização. (VILANI, 2006).

Por fim, com a crescente preocupação com questões ambientais, alguns sistemas químicos menos agressivos, como é o caso das dispersões aquosas, vêm sendo desenvolvidos. Dentre eles, para a obtenção do poliuretano, destacam-se dois sistemas poliméricos aquosos: os preparados por polimerização em emulsão e os que envolvem a dispersão de um polímero pré-formado em água. Exemplos de sistemas poliméricos em emulsão são aqueles à base de monômeros acrílicos, estirênicos e diênicos. Como sistemas dispersos em água podem ser citados os poliésteres e os poliuretanos. As dispersões aquosas de poliuretanos, cuja tecnologia está em amplo desenvolvimento, vêm se tornando cada vez mais importantes desde sua entrada no mercado internacional, no fim da década de sessenta, e assim, os poliuretanos estão sendo aplicados como revestimentos com excelente desempenho, protegendo e embelezando uma ampla variedade de substratos, como aço, concreto, plásticos, metais, papel, couro e madeira, possuindo como característica interessante e importante ser substancialmente inchadas com água, os filmes obtidos, após secagem, e ser extremamente resistente a água. (COUTINHO; DELPECH, 1999).

4 CONCLUSÃO

Através da pesquisa realizada sobre polímeros foi possível concluir que dentro dos vários tipos existentes temos os poliuretanos, compostos estes que possuem uma grande versatilidade de sua estrutura devido a variedade de monômeros que podem ser utilizados para sua síntese.

Neste trabalho, foram citados como exemplo de poliuretanos, aqueles, cuja matéria-prima natural presente for a mamoneira *Ricinus communis* L de onde é extraído, geralmente por prensagem, o óleo de mamona que em média é composto por 90% de ácido ricinoleico.

O poliuretano a base dessa planta tem vantagens que devem ser levadas em consideração. Por ser um composto derivado de recursos naturais tem como característica ser uma forma de fonte renovável e também no caso do cultivo da planta, a mesma ter encontrado aqui em nosso país um clima tropical favorável ao seu desenvolvimento o que torna mais fácil a obtenção do óleo e conseqüentemente do ácido.

O ácido ricinoleico, um triglicerídeo, destaca ser um dos poucos ácidos graxos naturais existentes, que possui em sua composição três grupos reativos que o permiti realizar inúmeras reações químicas decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, de uma dupla ligação no carbono 9 e também a hidroxila no carbono 12 que, juntas, permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais.

REFERÊNCIAS

- ALCÂNTARA, L. Mapa do Biodiesel. **Deputado Leo Alcântara**, 2007.
Disponível em: <<http://leoalc.blogspot.com/2007/09/mapa-do-biodiesel.html>>
Acesso em 14 out. 2011.
- ALMEIDA, P. M. M. da C.; MAGALHÃES, V. G. da S. **Polímeros**.2004. 17f.
Universidade de Fernando Pessoa, Porto, 2004.
- ARANTES, Y. de K. **Uma visão geral sobre impermeabilização na construção civil**. 2007. 66f. Monografia (Especialização em Construção Civil)- Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- AZAMBUJA, A. M. dos. **Estudo experimental de adesivos para fabricação de madeira laminada colada: avaliação da resistência de emendas dentadas, da durabilidade e de vigas**. São Carlos, 2006.
- BOTARO, R. V.; GANDINI, A. Modificação do Acetato de Celulose em Meio Homogêneo Via Reações de Condensação com Diferentes Isocianatos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos,v.8,n.3,p.64-71,jul./set. 1998.
- CANEVAROLO JUNIOR.; S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo : Artliber Editora, 2002.
- CANGEMI, J.M.; SANTOS, A.M.; CLARO NETO, S. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, agosto, 2009.
- CANGEMI, J.M.; SANTOS, A.M. e CLARO NETO, S. A REVOLUÇÃO VERDE DA MAMONA. **Química Nova na Escola**, fevereiro, 2010.
- CARVALHO, M. S. et al. **CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO BASEADO EM POLIOL SINTETIZADO A PARTIR DE GLICEROL E HEXAMETILENO DIISOCIANATO**. Foz do Iguaçu, 2009).
- COELHO, I.**AValiação das Exportações Tradicionais BAIANAS: CASO DE SISAL E MAMONA**.1979, p.174. (Tese de Mestrado) - UFB, Salvador.
- COSTA, L. Ticiane. **CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E FÍSICOQUÍMICAS DO ÓLEO DE DUAS CULTIVARES DE MAMONA**. Campina Grande, 2006.

COUTINHO, M. B. Fernanda; DELPECH, C. Márcia. **Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície**. Rio de Janeiro, 1999.

DELPECH, M.C. **Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersões aquosas**. 1996 numero folhas. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.

DE PAOLI, A. Marco; ZOPPI, A. Rita. **APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES: PERSPECTIVAS ATUAIS**. Campinas, 1993.

DE PAOLI, A. Marco; SPINACÉ, M. A. da Silva. **A TECNOLOGIA DA RECICLAGEM DE POLÍMEROS**. Campinas, 2004.

FAGUNDES, F. P. et al. **AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO ÓLEO DE MAMONA NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL**. Rio Grande do Norte, 2005

IGNÁCIO, H. **UTILIZAÇÃO DO CIMENTO DERIVADO DO POLÍMERO DA MAMONA NO PREENCHIMENTO DE FALHA ÓSSEA**. Estudo experimental em coelhos. Ribeirão Preto: Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto da USP, p.96, 1995.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo Editor Edgard Blücher Ltda, 2000.

REGIANI, A. Maria. **ELETRÓLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS A BASE DE POLISSACARÍDEOS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO**. São Carlos, 2000.

SAVY FILHO, A.; BANZATTO, N.V.; BARBOZA, M.Z. Mamoneira. In: COORDENADORIA DE ASSISTENCIA TÉCNICA INTEGRAL. **OLEAGINOSAS NO ESTADO DE SÃO PAULO: ANÁLISE E DIAGNÓSTICO**. Campinas: editora,. 1999.

SILVA, D. D. da et al. Quantificação do linalol no óleo essencial da *Aniba duckei* korstermans utilizando uma nova coluna capilar polyh4-md em cromatografia gasosa. **Química Nova**, Natal, v.16, n.4, p.461-465, mar. 2003.

SOLOMONS, T. W. **Química Orgânica**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

SUSPEITOS de produzir ricina são acusados de terrorismo. **BBCBrasil.com**, 2003. Disponível em: <http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2003/030111_ricina-ae.shtml>. Acesso em: 14 out. 2011.

TAKANO, H. E. et al. Inibição do desenvolvimento de fungos fitopatogênicos por detergente derivado de óleo da mamona (*Ricinus communis*). **Ciência Rural, Santa Maria**, v.37, n.5, p.1235-1240, set-out.2007.

VALÉRIO, A. **RELATÓRIO DE VIAGEM PUCRS**. Florianópolis, jan.2009.

VILANI, Cecília. **MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR PLASMA DE RÁDIO-FREQUÊNCIA DE MEMBRANAS DE POLIURETANO PARA PERVAPORAÇÃO DE MISTURAS**. Rio de Janeiro, 2006.

VILLAR, W.D. **Química e Tecnologia de Poliuretanos**. São Paulo: , Ed. AB Pol, 1992.