



**UnB**

Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LabPoIN)

## **Tese de doutorado**

# **Poli(acil-uretanos) livres de isocianato e originadas de óleos vegetais**

**Jessica Delavechia Oliveira Rodrigues**

Orientadora: Prof. Dr<sup>a</sup> Maria José Araújo Sales

Brasília, DF

2022

Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Laboratório de Pesquisa em Polímeros e Nanomateriais (LabPoIN)

## **Poli(acil-uretanos) livres de isocianato e originadas de óleos vegetais**

Tese de doutorado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação  
em Química (PPGQ), como  
requisito para obtenção do título  
de Doutor em Química, com a  
orientação da Prof<sup>a</sup> Maria José  
Araújo Sales.

Jessica Delavechia Oliveira Rodrigues

Brasília, DF

2022

**A Deus pela força, sabedoria e paciência.  
Aos meus pais e minha avó pelo amor, apoio e  
por me ensinarem o significado de resiliência.  
Ao meu amor, Nilton, pelo cuidado, carinho e  
companheirismo.**

## AGRADECIMENTOS

Após cinco anos de grande esforço ao me dedicar à vida acadêmica que conciliei junto à docência de química e após enfrentar uma pandemia, tenho muito a agradecer. Todos os momentos vividos durante esse árduo período me transformaram como pessoa e como profissional, modificando as perspectivas da vida em todos os aspectos. Tenho grande orgulho de quem me tornei.

Gostaria de começar a agradecer a Deus por ter me dado forças e me guiado em todos os momentos, por ter sido minha luz nos momentos de fraqueza e dúvidas, por ter colocado em meu caminho as maravilhosas pessoas que me ajudaram em meu trabalho, em todos os momentos.

Gostaria de agradecer de coração aos meus pais, Marcia Helena e Claudio Barboza, por terem me dado a vida e por estarem ao meu lado durante todo esse tempo, graduação, mestrado e doutorado. Eles sem dúvida são a minha maior motivação e inspiração. O grande apoio ao longo de todos esses anos foi essencial para a minha caminhada. Amo vocês com todo o meu coração.

Agradeço à minha irmã Stelamaris, pelo carinho e todas as palavras de motivação e incentivo. Como irmã mais velha você sempre foi uma grande inspiração para mim.

Agradeço à minha Vó Jorgete, por ser meu grande exemplo de mulher forte e determinada. Com a senhora aprendi, desde muito nova, que as mulheres não podem aceitar menos do que elas merecem e que podemos conquistar e estar onde quisermos. Obrigada por ser sempre tão presente em minha vida. Te amo.

Agradeço ao meu marido Nilton Claudio, por ser meu grande companheiro de vida e de projetos. Você sempre me apoiou e acreditou em mim em todos os momentos. Todas as suas palavras de incentivo me fizeram acreditar em meu projeto e não desistir, mesmo quando muito cansada. Agradeço também todas as discussões científicas. Obrigada por ser meu parceiro de vida e por todo o seu amor.

Agradeço aos meus familiares que sempre torceram por mim e me desejaram o melhor.

Agradeço à minha grande amiga e orientadora Dra. Maria José A. Sales, por acreditar em mim nos momentos que até mesmo eu duvidei. Por me

ensinar, me guiar e me capacitar. Pela paciência durante todos esses anos. Por ser o meu exemplo de mulher na ciência. Mazé, a senhora me transformou de uma jovem estudante de graduação na profissional que sou hoje. A senhora é a minha inspiração em todas as partes de minha vida. Sou e serei eternamente grata por tudo.

Agradeço aos professores Dr. Carlos Kleber Zago de Andrade e Dr. Rafael Lopes Quirino, por todo o apoio e todas as discussões e contribuições, durante o desenvolvimento do meu trabalho e a escrita do nosso artigo.

Agradeço aos professores doutores Leonardo Giordano Paterno, José Alves Dias, Ângelo Henrique de Lira Machado, Roseanny Vasconcelos Vieira Lopes, Rafael Oliveira Rocha e Aline Lima de Oliveira por todo o auxílio com reagentes, vidrarias e por toda contribuição científica.

Agradeço às minhas grandes amigas Wanessa Felix e Beatriz Lemes pela amizade e apoio e por terem dividido todos os momentos ao longo do Doutorado. Em especial à minha amiga Michele Ávila que, além de seu apoio como amiga, me ajudou com ideias, análises e discussões científicas.

Agradeço aos meus amigos do LabPoIN, que sempre são solícitos ao ajudar nos experimentos e por todas as discussões científicas. Um agradecimento à Fernanda Haga Kobiraki pela sua contribuição na realização das análises por TG. Sem a ajuda de cada um no dia a dia seria mais difícil concluir a pesquisa.

Agradeço aos meus amigos da química por toda a motivação e pela fé depositada em mim. Em especial a Carolane de Macêdo, pela amizade, os encontros na copa e pelas discussões científicas.

Aos amigos de vários laboratórios do IQ, que cederam vidrarias, reagentes e tudo mais que foi necessário, para realização dessa pesquisa.

Agradeço aos Químicos da CAIQ Alan Mól, Luiz Eduardo, Lennine Rodrigues e Cleber Lopes pela ajuda nas análises de GPC, RMN, FT-IR e TG. Resultados de extrema importância para a conclusão do trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Ao CNPq pelo apoio à pesquisa e incentivo financeiro.

Agradeço a todos que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho.

## RESUMO

As poliuretanas livres de isocianato (NIPUs) têm sido amplamente estudadas, devido apresentarem propriedades competitivas às poliuretanas (PUs) comerciais e síntese ambientalmente favorável. As PUs são de extrema importância na indústria tornando-se necessária a otimização das suas sínteses. Então, este trabalho propõe sintetizar uma classe de PUs, as poli(acil-uretanos) (PUAcil) livres de isocianato (NCO), utilizando uma nova metodologia de síntese, além de elucidar o mecanismo da sua reação. Para a síntese, foram utilizados o óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) e a ureia. As reações foram feitas com agitação mecânica, usando o catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  e cura de 72 h, em uma estufa a  $100^\circ\text{C}$ . A fim de propor e definir o mecanismo da reação de formação da PUAcil\_Mamona, óleos vegetais *in natura* e quimicamente modificados, ácidos graxos puros e quimicamente modificados foram submetidos à mesma metodologia de síntese da nova PUAcil. Para isso, foram utilizados os óleos de palma (*Elaeis guineenses*), andiroba (*Carapa guianenses*), castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa*) e maracujá (*Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Degener), além dos ácidos graxos linoleico, ricinoleico, oleico e palmítico. Esses ácidos graxos foram submetidos às reações de esterificação, hidroxilação e polimerização. A caracterização dos materiais precursores foi realizada por ressonância magnética nuclear dos núcleos de  $^1\text{H}$  (RMN  $^1\text{H}$ ), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e termogravimetria (TG). Os materiais obtidos foram analisados por FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ , TG, calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC), testes de absorção de umidade, reometria, análise dinâmico-mecânica (DMA), ângulo de contato, teste de citotoxicidade e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa pesquisa gerou um novo polímero, originado de recursos renováveis, e suas caracterizações indicaram características atrativas para a indústria de polímeros. As reações com os óleos vegetais e os ácidos graxos puros e modificados confirmaram o mecanismo de reação proposto para obter a estrutura da PUAcil\_Mamona.

**Palavras-chave:** Poliuretanas livres de isocianato, PUAcil, óleo de mamona, ureia, mecanismo de reação.

## ABSTRACT

Isocyanate-free polyurethanes (NIPUs) have been widely studied, due to their competitive properties to commercial polyurethanes (PUs) and environmentally favorable synthesis. PUs are extremely important in the industry, making it necessary to optimize their syntheses. Therefore, this work proposes to synthesize a class of PUs, the isocyanate-free (NCO)-free poly(acyl-urethanes) (PUAcyl), using a new synthesis methodology, in addition to elucidate its reaction mechanism. For the synthesis, castor oil (*Ricinus communis* L.) and urea were used. The reactions were carried out with mechanical agitation, using the catalyst  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  and curing for 72 h, in an oven at  $100^\circ\text{C}$ . In order to propose and define the mechanism of the PUAcil\_Castor formation reaction, in natura and chemically modified vegetable oils, pure and chemically modified fatty acids were submitted to the same synthesis methodology of the new PUAcil. For this, palm (*Elaeis guineenses*), andiroba (*Carapa guianenses*), Brazil nut (*Bertholletia excelsa*) and passion fruit (*Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Degener) oils were used, in addition to linoleic, ricinoleic, oleic and palmitic fatty acids. These fatty acids were submitted to esterification, hydroxylation and polymerization reactions. The characterization of precursor materials was performed by nuclear magnetic resonance of  $^1\text{H}$  nuclei ( $^1\text{H}$  NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetry (TG). The materials obtained were analyzed by FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR, TG, differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), moisture absorption tests, rheometry, dynamic-mechanical analysis (DMA), contact angle, cytotoxicity test and scanning electron microscopy (SEM). This research generated a new polymer, originated from renewable resources, and its characterizations indicated attractive characteristics for the polymer industry. The reactions with the vegetable oils and the pure and modified fatty acids confirmed the reaction mechanism proposed to obtain the structure of PUAcyl\_Castor.

**Key words:** Non-Isocyanate polyurethanes, PUAcyl, castor oil, urea, reaction mechanism.

## ÍNDICE

Capítulo 1	xxiv
<i>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</i>	xxiv
1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVOS	5
1.2.1. Objetivo Geral	5
1.2.2. Objetivos específicos	5
1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO	5
Capítulo 2	7
<i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. POLIURETANAS (PUs)	8
2.2. ÓLEOS VEGETAIS	12
2.3. SÍNTESE DE PUs UTILIZANDO ÓLEOS VEGETAIS	15
2.4. POLIURETANAS LIVRES DE ISOCIANATO (NIPUs)	16
2.5. POLIURETANAS LIVRES DE ISOCIANATO (NIPUs) COM ÓLEOS VEGETAIS	19
Capítulo 3	21
<i>PARTE EXPERIMENTAL</i>	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1. MATERIAIS	22
3.1.1. Reagentes	22
3.1.2. Equipamentos	22
3.2. MÉTODOS	23
3.2.1. Síntese da PUAcil_Mamona e dos materiais denominados Mats	23
3.2.2. Otimização da síntese da PUAcil_Mamona do óleo de Mamona (OMa)	25



3.2.2.1. Teste do controle de bolhas	25
3.2.2.2. Neutralização	25
3.2.3. Reações com diferentes óleos vegetais	26
3.2.3.1. Reações com os óleos de castanha, andiroba, palma e maracujá	27
3.2.3.2. Hidroxilação do OSM	27
3.2.3. 3. Reação de polimerização do P_OMaracujá	28
3.2.4. Reações com diferentes ácidos graxos	28
3.2.4.1. Reações de polimerização com os ácidos oleico, palmítico e linoleico	28
3.2.4.2. Esterificação dos ácidos oleico, palmítico e linoleico e transesterificação do ácido ricinoleico.	28
3.2.4.3. Hidroxilação dos ésteres dos ácidos oleico e linoleico	31
3.2.4.4. Reações de polimerização com os ésteres E_AcOleico, E_AcPalmítico e E_AcLinoleico	31
3.2.4.5. Reações de polimerização dos polióis P_E_AcOleico e P_E_AcLinoleico	31
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	31
3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	31
3.3.2. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H)	32
3.3.3. Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN <sup>13</sup> C)	32
3.3.4. RMN <sup>13</sup> C no Estado Sólido	32
3.3.5. Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG)	33
3.3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	33
3.3.7. Absorção de água	34
3.3.8. Cromatografia de exclusão por tamanho ou cromatografia de permeação em gel (GPC)	34
3.3.9. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	35
3.3.10. Reometria	35
3.3.11. Teste do ângulo de contato	35
3.3.12. Teste de citotoxicidade celular com PUAcil_Mamona	36
3.3.13. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37

3.3.14. Teste de solubilidade com $\text{CHCl}_3$	37
Capítulo 4	40
<i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES	41
4.1.1. Óleo de mamona e ureia	41
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA PUAcil_Mamona	46
4.2.1. Teste de controle das bolhas na PUAcil_Mamona	64
4.2.2. Teste de citotoxicidade celular	66
4.3. PROPOSTA PRELIMINAR DO MECANISMO DE REAÇÃO COM CATÁLISE	69
4.4. REAÇÕES COM DIFERENTES ÓLEOS	71
4.5. REAÇÕES COM O ÓLEO DE MARACUJÁ	77
4.5.1. Mat_P_OMaracujá obtido do P_OMaracujá.	87
4.6. Ácidos graxos: ácidos linoleico, oleico, ricinoleico e palmítico.	95
4.6.1. Ácido linoleico	96
4.6.2. Ácido oleico	111
4.6.3. Ácido ricinoleico	126
4.6.4. Ácido palmítico	136
Capítulo 5	145
<i>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</i>	145
5. CONCLUSÕES PRELIMINARES E TRABALHOS FUTUROS	146
5.1. CONCLUSÕES	146
5.2. TRABALHOS FUTUROS	148
6. REFERÊNCIAS	149
7. ANEXOS	161

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Dados da produção global de bioplásticos no ano de 2020. ....	2
<b>Figura 2.</b> Dados do mercado consumidor de bioplásticos no ano de 2020. ....	2
<b>Figura 3.</b> Equação da síntese de poliuretanas. ....	3
<b>Figura 4.</b> Dados da perspectiva do mercado brasileiro sobre PUs. ....	3
<b>Figura 5.</b> Dados da perspectiva do mercado de PUs nos Estados Unidos. ....	4
<b>Figura 6.</b> Dados de 2020 do mercado global de PUs, em função do seu uso. ....	4
<b>Figura 7.</b> Representação geral da síntese de PUs a partir de isocianatos. ....	8
<b>Figura 8.</b> Representação de segmentos rígidos e macios. ....	9
<b>Figura 9.</b> Estruturas químicas dos isocianatos aromáticos (a) MDI e (b) TDI. ....	9
<b>Figura 10.</b> Estruturas químicas dos isocianatos alifáticos (a) HDI, (b) IPDI e (c) HMDI. ....	9
<b>Figura 11.</b> Representação das ligações cruzadas (cross-link) em cadeias poliméricas. ....	11
<b>Figura 12.</b> Representação denominada micela franjada para polímeros semicristalinos. ....	11
<b>Figura 13.</b> Representação dos pontos de reatividade do OMa com três cadeias de ácido ricinoleico. ....	14
<b>Figura 14.</b> Gráfico da produção anual do OMa. ....	15
<b>Figura 15.</b> Representação dos pontos de reatividade dos triglicerídeos. ....	16
<b>Figura 16.</b> Aminólise de carbonatos cíclicos com n-hexilamina. ....	17
<b>Figura 17.</b> Esquema de preparação de carbamatos cíclicos para a abertura de anel. ....	18
<b>Figura 18.</b> Esquema da polimerização da abertura do anel de CHU promovido por diferentes iniciadores. ....	18
<b>Figura 19.</b> Rotas para as sínteses de NIPUs. ....	19
<b>Figura 20.</b> Esquema da reação de oxirana com CO <sub>2</sub> para formar um carbonato cíclico de cinco membros. ....	20
<b>Figura 21.</b> Esquema da reação de carbonato cíclico de cinco membros com amina para formar (a) amida e (b) uretana. ....	20
<b>Figura 22.</b> Imagem digital do sistema montado para a reação sem utilização de solvente. ....	24
<b>Figura 23.</b> Representação das tensões superficiais envolvidas na medida do ângulo de contato. ....	36
<b>Figura 24.</b> Imagem do experimento de avaliação da citotoxicidade da PUAcil_Mamona. ....	37
<b>Figura 25.</b> Espectro no FT-IR do OMa. ....	41
<b>Figura 26.</b> Espectro no FT-IR da ureia. ....	42
<b>Figura 27.</b> Estrutura de um provável triglicerídeo do OMa. ....	43
<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do OMa com identificação dos seus sinais. ....	44
<b>Figura 29.</b> Curvas TG e DTG do OMa. ....	45
<b>Figura 30.</b> Curvas TG e DTG da ureia. ....	45
<b>Figura 31.</b> Curva DSC da ureia. ....	45
<b>Figura 32.</b> Esquema da síntese da PUAcil_Mamona. ....	46
<b>Figura 33.</b> Espectro no FT-IR da PUAcil_Mamona. ....	47
<b>Figura 34.</b> Espectros no FT-IR da PUAcil_Mamona, antes e depois da cura. ....	49

<b>Figura 35.</b> Espectro no FT-IR da PUAcil_Mamona com cura realizada a 80°C. ....	50
<b>Figura 36.</b> Imagem digital da PUAcil_Mamona com cura realizada a 80°C .....	50
<b>Figura 37.</b> Estrutura do mero da PUAcil_Mamona com os sinais indicados referentes ao espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	51
<b>Figura 38.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H da amostra de PUAcil_Mamona.....	51
<b>Figura 39.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C da amostra de PUAcil_Mamona.....	52
<b>Figura 40.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C, no estado sólido, da PUAcil_Mamona. ....	53
<b>Figura 41.</b> Curvas TG e DTG do material PUAcil_Mamona .....	54
<b>Figura 42.</b> Curva DSC da PUAcil_Mamona. ....	55
<b>Figura 43.</b> Curva de absorção de água da PUAcil_Mamona.....	55
<b>Figura 44.</b> Linearização dos dados de absorção de água para PUAcil_Mamona.....	57
<b>Figura 45.</b> Curva da cinética de sorção para PUAcil_Mamona. ....	58
<b>Figura 46.</b> Curva GPC para PUAcil_Mamona.....	59
<b>Figura 47.</b> Imagens digitais da PUAcil_Mamona. ....	60
<b>Figura 48.</b> Curvas tan $\delta$ versus T dos testes com a PUAcil_Mamona.....	60
<b>Figura 49.</b> Curvas Log E' versus T dos testes com a PUAcil_Mamona.....	61
<b>Figura 50.</b> Curvas Log E' e tan $\delta$ versus T para a PUAcil_Mamona.....	62
<b>Figura 51.</b> Gráficos obtidos no reômetro para a PUAcil_Mamona comparando o módulo de armazenamento (G') com o módulo de perda (G'')......	63
<b>Figura 52.</b> Micrografias por MEV da PUAcil_Mamona obtida sem utilização de etanol (a) 2 kV, 25x e (b) 5 kV, 100x. ....	65
<b>Figura 53.</b> Micrografias por MEV da PUAcil_Mamona obtida com utilização de etanol (a) 2 kV, 25x e (b) 5 kV, 25x. ....	66
<b>Figura 54.</b> Gráfico dos resultados dos testes de citotoxicidade com a cultura celular RAW 264.7.....	68
<b>Figura 55.</b> Gráfico dos resultados dos testes de citotoxicidade com a cultura celular K-562....	68
<b>Figura 56.</b> Representação das cargas parciais do composto BF <sub>3</sub> .(Et <sub>2</sub> O). ....	69
<b>Figura 57.</b> Proposta do mecanismo de reação da síntese da PUAcil_Mamona livre de isocianato. ....	71
<b>Figura 58.</b> Representação da estrutura do ácido palmítico. ....	72
<b>Figura 59.</b> Representação da estrutura do ácido oleico. ....	72
<b>Figura 60.</b> Representação da estrutura do ácido linoleico.....	72
<b>Figura 61.</b> Espectros no FT-IR do óleo de palma e dos seus produtos nas fases líquida e sólida. ....	73
<b>Figura 62.</b> Espectros no FT-IR do óleo de andiroba e dos seus produtos nas fases líquida e sólida. ....	75
<b>Figura 63.</b> Espectros no FT-IR do óleo de castanha do Brasil e dos seus produtos nas fases líquida e sólida.....	76
<b>Figura 64.</b> Espectros no FT-IR do óleo de maracujá e dos seus produtos nas fases líquida e sólida. ....	77

<b>Figura 65.</b> Espectros no FT-IR do O_Maracujá e dos seus produtos nas fases líquida e sólida. Ampliação da região de 4000 cm <sup>-1</sup> a 2750 cm <sup>-1</sup> .....	78
<b>Figura 66.</b> Espectros no FT-IR do O_Maracujá e dos seus produtos nas fases líquida e sólida. Ampliação da região de 1800 cm <sup>-1</sup> a 600 cm <sup>-1</sup> .....	78
<b>Figura 67.</b> Espectros FT-IR do Mat_OMaracujá, antes e depois da cura.....	79
<b>Figura 68.</b> Imagem digital do resultado do teste de solubilidade do Mat_OMaracujá em CHCl <sub>3</sub> . .....	79
<b>Figura 69.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do O_Maracujá e do Mat_OMaracujá.....	80
<b>Figura 70.</b> Estrutura do ácido linoleico para análise de RMN <sup>1</sup> H. ....	80
<b>Figura 71.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do O_Maracujá e do Mat_OMaracujá. ....	81
<b>Figura 72.</b> Estrutura do ácido linoleico para análise de RMN <sup>13</sup> C.....	82
<b>Figura 73.</b> Imagens digitais do Mat_OMaracujá.....	82
<b>Figura 74.</b> Curva GPC para o Mat_OMaracujá. ....	83
<b>Figura 75.</b> Espectros no FT-IR do Mat_OMaracujá e da PUAcil_Mamona. ....	84
<b>Figura 76.</b> Curvas TG do O_Maracujá) e do Mat_OMaracujá. ....	84
<b>Figura 77.</b> Espectros no FT-IR da cinética da reação de hidroxilação do O_Maracujá.....	85
<b>Figura 78.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do O_Maracujá e do P_OMaracujá. ....	86
<b>Figura 79.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do O_Maracujá e do P_OMaracujá. ....	87
<b>Figura 80.</b> Espectros no FT-IR do O_Maracujá, P_OMaracujá e Mat_P_OMaracujá. ....	88
<b>Figura 81.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do P_OMaracujá e do Mat_P_OMaracujá.....	89
<b>Figura 82.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do P_OMaracujá e do Mat_P_OMaracujá. ....	89
<b>Figura 83.</b> Imagem digital do teste de solubilidade em CDCl <sub>3</sub> do Mat_P_OMaracujá.....	90
<b>Figura 84.</b> Imagens digitais do Mat_P_OMaracujá. ....	90
<b>Figura 85.</b> Curva GPC para Mat_P_OMaracujá.....	91
<b>Figura 86.</b> Curvas TG do O_Maracujá, P_OMaracujá e do Mat_P_OMaracujá. ....	92
<b>Figura 87.</b> Espectros no FT-IR do Mat_OMaracujá e do Mat_P_OMaracujá. ....	93
<b>Figura 88.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do Mat_OMaracujá e do Mat_P_OMaracujá. ....	94
<b>Figura 89.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do Mat_OMaracujá e do Mat_P_OMaracujá. ....	94
<b>Figura 90.</b> Espectros no FT-IR do E_AcLinoleico obtido com 24 h e 48 h de reação. ....	96
<b>Figura 91.</b> Espectros no FT-IR do AcLinoleico, E_AcLinoleico e P_E_AcLinoleico.....	97
<b>Figura 92.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcLinoleico, E_AcLinoleico e P_E_AcLinoleico.....	98
<b>Figura 93.</b> Estrutura do AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	99
<b>Figura 94.</b> Estrutura do E_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H. ....	99
<b>Figura 95.</b> Estrutura do P_E_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	99
<b>Figura 96.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcLinoleico, E_AcLinoleico e P_E_AcLinoleico.....	100
<b>Figura 97.</b> Estrutura do AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C. ....	101
<b>Figura 98.</b> Estrutura do E_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C.....	101
<b>Figura 99.</b> Estrutura do P_E_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C. ....	101
<b>Figura 100.</b> Espectros no FT-IR do AcLinoleico e do Mat_AcLinoleico. ....	102
<b>Figura 101.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcLinoleico e do Mat_AcLinoleico.....	103

<b>Figura 102.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcLinoleico e do Mat_AcLinoleico.....	103
<b>Figura 103.</b> Espectros no FT-IR do E_AcLinoleico e do Mat_E_AcLinoleico. ....	104
<b>Figura 104.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do E_AcLinoleico e do Mat_E_AcLinoleico. ....	105
<b>Figura 105.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do E_AcLinoleico e do Mat_E_AcLinoleico.....	105
<b>Figura 106.</b> Espectros no FT-IR do P_E_AcLinoleico e do Mat_P_E_AcLinoleico. ....	106
<b>Figura 107.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do P_E_AcLinoleico e do Mat_P_E_AcLinoleico. ....	107
<b>Figura 108.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do P_E_AcLinoleico e do Mat_P_E_AcLinoleico. ....	108
<b>Figura 109.</b> Imagens digitais do teste de solubilidade em CDCl <sub>3</sub> : (a) Mat_P_E_AcLinoleico, (b) Mat_E_AcLinoleico, (c) Mat_ALinoleico.....	108
<b>Figura 110.</b> Curvas TG do AcLinoleico, E_AcLinoleico, P_E_AcLinoleico. ....	109
<b>Figura 111.</b> Curvas TG do AcLinoleico, E_AcLinoleico e Mat_E_AcLinoleico. ....	110
<b>Figura 112.</b> Curvas TG do AcLinoleico, P_E_AcLinoleico e Mat_P_E_AcLinoleico.....	110
<b>Figura 113.</b> Curvas TG do Mat_E_AcLinoleico e Mat_P_E_AcLinoleico.....	111
<b>Figura 114.</b> Espectros no FT-IR do AcOleico, do E_AcOleico e do P_E_AcOleico. ....	112
<b>Figura 115.</b> (a) Espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcOleico, E_AcOleico e P_E_AcOleico. (b) Ampliação dos espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcOleico, E_AcOleico e P_E_AcOleico. ....	113
<b>Figura 116.</b> Estrutura do ácido oleico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	114
<b>Figura 117.</b> Estrutura do E_AcOleico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H. ....	114
<b>Figura 118.</b> Estrutura do P_E_AcOleico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	114
<b>Figura 119.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcOleico, E_AcOleico e P_E_AcOleico. ....	115
<b>Figura 120.</b> Estrutura do AcOleico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C. ....	116
<b>Figura 121.</b> Estrutura do E_AcOleico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C.....	116
<b>Figura 122.</b> Estrutura do P_E_AcOleico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C. ....	116
<b>Figura 123.</b> Espectros no FT-IR do AcOleico e do Mat_AcOleico. ....	117
<b>Figura 124.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcOleico e do Mat_AcOleico. ....	118
<b>Figura 125.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcOleico e do Mat_AcOleico.....	118
<b>Figura 126.</b> Espectros no FT-IR do E_AcOleico e do Mat_E_AcOleico. ....	119
<b>Figura 127.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do E_AcOleico e do Mat_E_AcOleico. ....	120
<b>Figura 128.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do E_AcOleico e do Mat_E_AcOleico. ....	120
<b>Figura 129.</b> Espectros no FT-IR do P_E_AcOleico e do Mat_P_E_AcOleico. ....	121
<b>Figura 130.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do P_E_AcOleico e do Mat_P_E_AcOleico. ....	121
<b>Figura 131.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do P_E_AcOleico e do Mat_P_E_AcOleico. ....	122
<b>Figura 132.</b> Imagem digital do teste de solubilidade em CDCl <sub>3</sub> do: (a) Mat_P_E_AcOleico, (b) Mat_E_AcOleico, (c) Mat_AcOleico.....	123
<b>Figura 133.</b> Curvas GPC do: Mat_AcOleico, Mat_E_AcOleico e Mat_P_E_AcOleico. ....	123
<b>Figura 134.</b> Curvas TG do AcOleico, E_AcOleico e P_E_AcOleico. ....	124
<b>Figura 135.</b> Curvas TG do ácido oleico, E_AcOleico e Mat_E_AcOleico.....	125
<b>Figura 136.</b> Curvas TG do AcOleico, P_E_AcOleico e Mat_P_E_AcOleico.....	125
<b>Figura 137.</b> Curvas TG do Mat_E_AcOleico e Mat_P_E_AcOleico.....	126
<b>Figura 138.</b> Espectros no FT-IR do AcRicinoleico, E_AcRicinoleico e P_E_AcRicinoleico.....	127

<b>Figura 139.</b> Estrutura do AcRicinoleico para a análise de RMN <sup>1</sup> H e RMN <sup>13</sup> C.....	128
<b>Figura 140.</b> Estrutura do E_AcRicinoleico para a análise de RMN <sup>1</sup> H e RMN <sup>13</sup> C. ....	128
<b>Figura 141.</b> Estrutura do P_E_AcRicinoleico para a análise de RMN <sup>1</sup> H e RMN <sup>13</sup> C.....	128
<b>Figura 142.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcRicinoleico, E_AcRicinoleico e P_E_AcRicinoleico.	128
<b>Figura 143.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcRicinoleico, E_AcRicinoleico e P_E_AcRicinoleico. .....	130
<b>Figura 144.</b> Espectros no FT-IR do AcRicinoleico e da PUAcil_Mamona. ....	131
<b>Figura 145.</b> Espectros no FT-IR do E_AcRicinoleico e do Mat_E_AcRicinoleico.....	132
<b>Figura 146.</b> Espectros no FT-IR do P_E_AcRicinoleico e do Mat_P_E_AcRicinoleico.....	133
<b>Figura 147.</b> Curvas TG do AcRicinoleico, E_AcRicinoleico e P_E_AcRicinoleico. ....	134
<b>Figura 148.</b> Curvas TG do AcRicinoleico, E_AcRicinoleico e Mat_E_AcRicinoleico.....	134
<b>Figura 149.</b> Curvas TG do AcRicinoleico, P_E_AcRicinoleico e Mat_P_E_AcRicinoleico. ....	135
<b>Figura 150.</b> Curvas TG do Mat_E_AcRicinoleico e do Mat_P_E_AcRicinoleico. ....	135
<b>Figura 151.</b> Espectros no FT-IR do AcPalmítico e do E_AcPalmítico. ....	136
<b>Figura 152.</b> Espectros de RMN de <sup>1</sup> H do AcPalmítico e do E_AcPalmítico. ....	137
<b>Figura 153.</b> Estrutura do AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	138
<b>Figura 154.</b> Estrutura do E_AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN <sup>1</sup> H. ....	138
<b>Figura 155.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcPalmítico e do E_AcPalmítico. ....	138
<b>Figura 156.</b> Estrutura do AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C.....	139
<b>Figura 157.</b> Estrutura do E_AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN <sup>13</sup> C. ....	139
<b>Figura 158.</b> Espectros no FT-IR do AcPalmítico e do Mat_AcPalmítico.....	140
<b>Figura 159.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcPalmítico e do Mat_AcPalmítico.....	140
<b>Figura 160.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcPalmítico e do Mat_AcPalmítico ....	141
<b>Figura 161.</b> Espectros no FT-IR do E_AcPalmítico e do Mat_E_AcPalmítico.....	141
<b>Figura 162.</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do E_AcPalmítico e do Mat_E_AcPalmítico. ....	142
<b>Figura 163.</b> Espectros de RMN <sup>13</sup> C do E_AcPalmítico e do Mat_E_AcPalmítico.....	143
<b>Figura 164.</b> Imagem digital do teste de solubilidade em CDCl <sub>3</sub> do: (a) Mat_E_AcPalmítico, (b) Mat_AcPalmítico.....	144

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Estrutura, nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos. ....	13
<b>Tabela 2.</b> Composição do OMa. ....	13
<b>Tabela 3.</b> Materiais obtidas pela síntese descrita no tópico 3.2.1.....	24
<b>Tabela 4.</b> Proporções reacionais dos reagentes para a esterificação.....	29
<b>Tabela 5.</b> Teste de solubilidade dos materiais oriundos dos ésteres dos ácidos graxos.....	38
<b>Tabela 6.</b> Teste de solubilidade dos materiais oriundos dos poliois dos ésteres dos ácidos graxos.....	39
<b>Tabela 7.</b> Principais bandas de absorção no FT-IR para o OMa, com suas respectivas atribuições. ....	42
<b>Tabela 8.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>1</sup> H característicos de um espectro de óleo vegetal. ....	43
<b>Tabela 9.</b> Principais bandas de absorção no FT-IR do espectro apresentado na Figura 32, com suas respectivas atribuições ....	48
<b>Tabela 10.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>1</sup> H característicos do espectro da PUAcil_Mamona.....	51
<b>Tabela 11.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>13</sup> C característicos do espectro da PUAcil_Mamona.....	52
<b>Tabela 12.</b> Massas molares médias e polidispersividade da PUAcil_Mamona, obtidas por GPC. ....	59
<b>Tabela 13.</b> Medidas de reometria em diferentes temperaturas com frequência angular de 10 rad. ....	63
<b>Tabela 14.</b> Ângulos de contato calculados da PUAcil_Mamona com desvio padrão. ....	64
<b>Tabela 15.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>1</sup> H característicos dos espectros do O_Maracujá e do Mat_OMaracujá.....	80
<b>Tabela 16.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>13</sup> C característicos dos espectros do O_Maracujá e do Mat_OMaracujá.....	81
<b>Tabela 17.</b> Massas molares médias e polidispersividade do Mat_OMaracujá, obtidas por GPC. ....	83
<b>Tabela 18.</b> Dados de T <sub>d</sub> e perda de massa do O_Maracujá e do Mat_OMaracujá. ....	84
<b>Tabela 19.</b> Massas molares médias e polidispersividade, obtidas por GPC, do Mat_P_OMaracujá. ....	91
<b>Tabela 20.</b> Dados de T <sub>d</sub> s e perda de massa do O_Maracujá, P_OMaracujá e do Mat_P_OMaracujá. ....	92
<b>Tabela 21.</b> Deslocamentos químicos dos espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcLinoleico, E_AcLinoleico e P_E_AcLinoleico. ....	99
<b>Tabela 22.</b> Deslocamentos químicos dos espectros de RMN <sup>13</sup> C do AcLinoleico, E_AcLinoleico e P_E_AcLinoleico. ....	101
<b>Tabela 23.</b> Dados de T <sub>d</sub> s e perda de massa do ácido linoleico, E_AcLinoleico, P_E_AcLinoleico, Mat_E_AcLinoleico e Mat_P_E_AcLinoleico.....	111



<b>Tabela 24.</b> Deslocamentos químicos dos espectros de RMN <sup>1</sup> H do AcOleico, E_AcOleico e P_E_AcOleico. ....	114
<b>Tabela 25.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>13</sup> C característicos dos espectros do AcOleico, E_AcOleico e P_E_AcOleico. ....	116
<b>Tabela 26.</b> Massas molares médias e polidispersividade, obtidas das curvas GPC do Mat_AcOleico, Mat_E_AcOleico e Mat_P_E_AcOleico.....	123
<b>Tabela 27.</b> Dados das T <sub>d</sub> s e perda de massa do AcOleico, E_AcOleico, P_E_AcOleico, Mat_E_AcOleico e Mat_P_E_AcOleico. ....	126
<b>Tabela 28.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>1</sup> H característicos de um espectro de óleo vegetal. ....	129
<b>Tabela 29.</b> Deslocamentos químicos de RMN <sup>13</sup> C característicos de um espectro de óleo vegetal. ....	131
<b>Tabela 30.</b> Dados de T <sub>d</sub> e perda de massa do AcRicinoleico, E_AcRicinoleico, P_E_AcRicinoleico, Mat_E_AcRicinoleico e Mat_P_E_AcRicinoleico. ....	136
<b>Tabela 31.</b> Deslocamentos químicos dos espectros de RMN de <sup>1</sup> H, característicos do ácido palmítico e do E_AcPalmítico.....	137
<b>Tabela 32.</b> Deslocamentos químicos dos espectros de RMN <sup>13</sup> C, característicos do AcPalmítico e do E_AcPalmítico. ....	139

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Fluxograma de neutralização do material PUACIL_MAMONA .....	26
<b>Esquema 2.</b> Fluxograma da metodologia de hidroxilação utilizada. ....	28
<b>Esquema 3.</b> Metodologia da reação de esterificação dos ácidos graxos oleico, linoleico e palmítico e transesterificação do ácido ricinoleico. ....	30

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ATR – Reflexão total atenuada  
BDMAEE - 2,2-bis(dimetilaminoetileter)  
CHU - 6-vinilhehahidrobenzo[d]oxazol-2(3H)-ona  
DABCO - 1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano  
DBTDL – Dilaurato de dibutilestanho  
DBU - 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno  
DMA – Análise dinâmico-mecânica  
DSC – Calorimetria exploratória diferencial  
FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier  
HDI – Hexametileno diisocianato  
HMDI – Diciclohexilmetano diisocianato  
IPDA - 5-amina-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina  
IPDI - Isoforona diisocianato  
MDI - 4,4-difenil diisocianato  
MET – Microscopia eletrônica de transmissão  
MEV – Microscopia eletrônica de varredura  
MM – Massa molar média  
 $\overline{M}_n$  – Massa molar numérica média  
 $\overline{M}_w$  – Massa molar ponderal média  
MXDA – m-xililenodiamina  
NCO - Isocianato  
NDI – Naftaleno diisocianato  
NIPU – *Non-isocyanate polyurethane*  
OMa – Óleo de mamona  
OSM – Óleo da semente de maracujá  
PA - Poliacrilato  
PBAT – Poli(butileno adipato-co-tereftalato)  
PBS - Polibutileno succinato  
PE – Polietileno  
PEF - Polietileno furanoato  
PET – Politereftalato de etileno

PHA - Polihidroxicanoato  
PLA – Poliacido láctico  
POSM – Poliol do óleo da semente de maracujá  
PS - Poliestireno  
PTT- Politereftalato de trimetileno  
PP – Polipropileno  
PU - Poliuretana  
PU Comex\* - Poliuretana patenteada  
PUU - Poliuretana poliureia  
RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética nuclear, com núcleo de hidrogênio  
RMN <sup>13</sup>C – Ressonância magnética nuclear, com núcleo de carbono  
RMN <sup>13</sup>C sólido – Ressonância magnética nuclear de sólido, com núcleo de carbono  
T<sub>d</sub> – Temperatura na velocidade máxima de decomposição  
TPU - Poliuretanas termoplásticas  
TDI - Tolueno diisocianato  
TG – Termogravimetria  
T<sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea  
THF – Tetrahidrofurano  
IPDI – Isoforona diisocianato

## LISTA DAS DENOMINAÇÕES DOS MATERIAIS OBTIDOS

**AcLinoleico** - Ácido linoleico.

**AcOleico** - Ácido oleico.

**AcPalmítico** - Ácido palmítico.

**AcRicinoleico** - Ácido ricinoleico.

**E\_AcLinoleico** - Éster do ácido linoleico.

**E\_AcOleico** - Éster do ácido oleico.

**E\_AcPalmítico** - Éster do ácido palmítico.

**E\_AcRicinoleico** - Éster do ácido ricinoleico.

**Mat\_AcOleico** - Material obtido com o ácido oleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_AcPalmítico** - Material obtido com o éster do ácido palmítico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_AcRicinoleico** - Material obtido com o ácido ricinoleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_ALinoleico** - Material obtido com o ácido linoleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_E\_AcLinoleico** - Material obtido com o éster do ácido linoleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_E\_AcOleico** - Material obtido com o éster do ácido oleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_E\_AcPalmítico** - Material obtido com o éster do ácido palmítico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_E\_AcRicinoleico** - Material obtido com o éster do ácido ricinoleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_OAndiroba** - Material obtido com óleo de andiroba e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_OCastanha** - Material obtido com óleo de castanha do Brasil e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_OMaracujá** - Material obtido com óleo de maracujá e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_OPalma** - Material obtido com óleo de palma e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_P\_E\_AcLinoleico** - Material obtido com o polioliol do éster do ácido linoleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_P\_E\_AcOleico** - Material obtido com o polioliol do éster do ácido oleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_P\_E\_AcRicinoleico** - Material obtido com o polioliol do éster do ácido ricinoleico e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Mat\_P\_OMaracujá** - Material obtido com o polioliol do óleo de maracujá e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**O\_Andiroba** - Óleo de andiroba.

**O\_Castanha** - Óleo de castanha do Brasil.

**O\_Maracujá** - Óleo de maracujá.

**O\_Palma** - Óleo de palma.

**P\_E\_AcLinoleico** - Polioliol do éster do ácido linoleico.

**P\_E\_AcOleico** - Polioliol do éster do ácido oleico.

**P\_E\_AcRicinoleico** - Polioliol do éster do ácido ricinoleico.

**P\_OMaracujá** - Poli(ol do óleo de maracujá).

**PUAcil\_Mamona** - Poli(acil-uretana) de óleo de mamona e ureia com proporção de 1 mol de óleo para 2 mols de ureia, catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  10% (m/v), 5 min de agitação e 72 h de cura.

**Capítulo 1**  
***INTRODUÇÃO E OBJETIVOS***



# 1. INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO

## 1.1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são um dos materiais mais utilizados no mundo, por apresentarem propriedades físicas de interesse e favoráveis para diversas indústrias, além de um custo consideravelmente menor comparado ao de outros materiais que poderiam ser seus substituintes, como por exemplo as ligas metálicas e borracha.<sup>1,2</sup> Eles estão bastante presentes no dia a dia, desde o revestimento das paredes de nossas casas até às usuais sacolas de supermercados.<sup>1,2</sup>

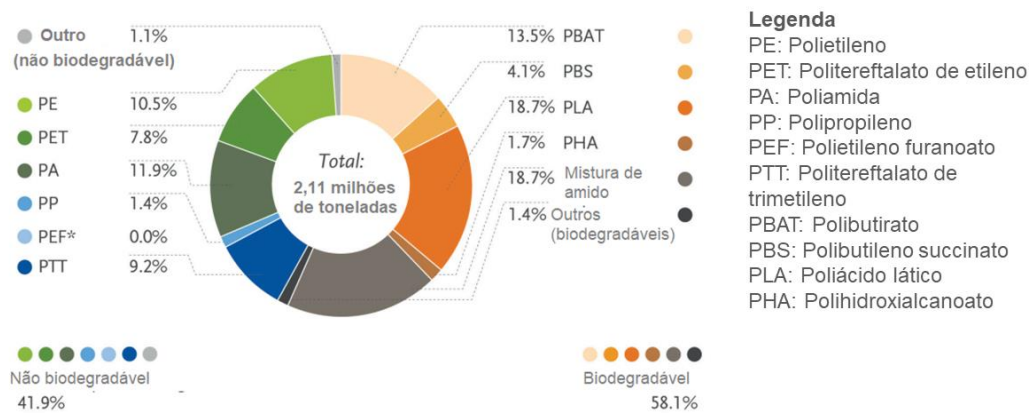
Atualmente, há um crescente interesse da população pela redução na utilização dos plásticos petroquímicos, pela consciência que de modo geral, esses materiais costumam ser prejudiciais ao ambiente, visto que são produzidos em sínteses sem economia de carbono, com o uso de solventes e, de modo geral, apresentam uma taxa de decomposição inferior àqueles denominados bioplásticos.<sup>1,3,4</sup>

Esse interesse estimulou as indústrias a pensarem em novas formas de síntese de polímeros, que apresentassem características amigáveis ao ambiente, com elevadas taxas de degradação, rotas sintéticas com menor produção de lixo químico, além da redução do uso de precursores de origem petroquímica.<sup>1,5</sup> Tais polímeros são classificados como biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes.<sup>1,5</sup>

Os biopolímeros são produzidos com matérias primas de fontes renováveis que possuem um ciclo de vida menor do que as fontes de origem petroquímica.<sup>1</sup> Os polímeros biodegradáveis são aqueles com uma alta taxa de degradação por ação de microrganismos,<sup>1</sup> enquanto os polímeros verdes são aqueles que sua síntese, processamento ou degradação não são prejudiciais ao ambiente.<sup>1</sup>

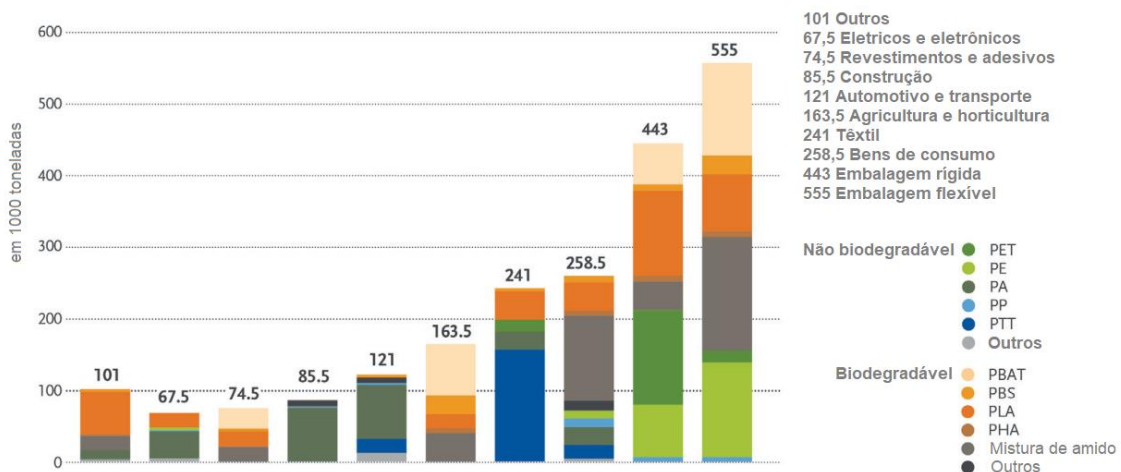
Em 2020, de acordo com o levantamento realizado pela *European Bioplastic*, mostra um crescimento na produção dos chamados bioplásticos. De acordo com os dados publicados cerca de 1%, das 335 milhões de toneladas de plásticos produzidas é biodegradável ou de fontes renováveis.<sup>6</sup> Esses bioplásticos fazem parte de grande parte das classes de polímeros conhecidos

e amplamente utilizados nas mais diversas indústrias, como por exemplo o polímero ácido láctico (PLA), polibuteno succinato (PBS), entre outros (Figura 1).<sup>6</sup>



**Figura 1.** Dados da produção global de bioplásticos no ano de 2020.<sup>6</sup>

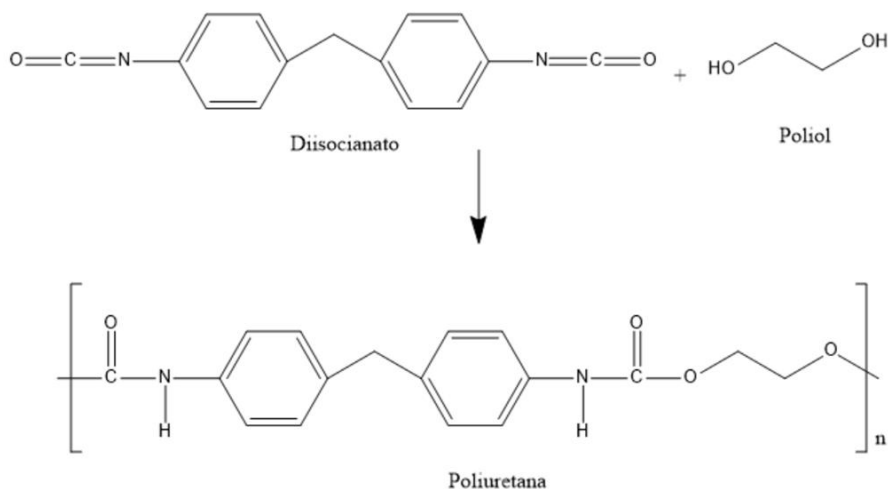
Atualmente, existem alternativas mais compatíveis com o ambiente para quase todos os plásticos utilizados no nosso dia a dia e com características similares aos de origem petroquímica.<sup>6</sup> É possível observar na Figura 2 que os novos plásticos podem e estão sendo utilizados nos diversos tipos de mercado, em uma proporção comparável aos plásticos não biodegradáveis.



**Figura 2.** Dados do mercado consumidor de bioplásticos no ano de 2020.<sup>6</sup>

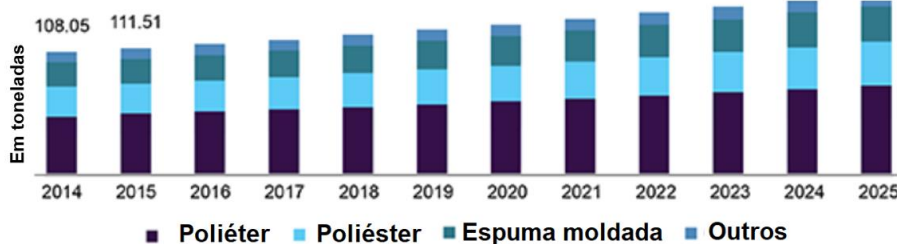
Dentre os polímeros amplamente utilizados, estão as poliuretanas (PUs), que fazem parte de uma das classes de materiais poliméricos mais importante, pela sua versatilidade que permite uma ampla possibilidade de aplicações.<sup>7-9</sup>

As PUs são originalmente sintetizadas com polioliol, de origem petroquímica, e isocianato (NCO), substância com alto grau de toxicidade, por meio de uma reação exotérmica e termodinamicamente favorável (Figura 3).<sup>10</sup>

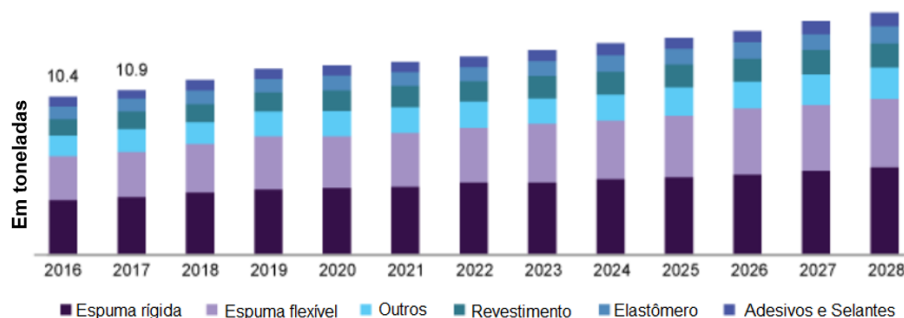


**Figura 3.** Equação da síntese de poliuretanas.<sup>10</sup>

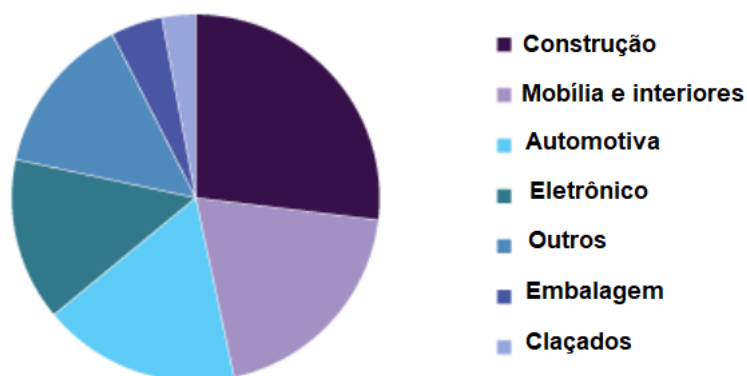
Mesmo com o uso de precursores nada favoráveis ao ambiente, há um crescimento da produção de PUs no Brasil e em vários países do mundo, o que pode ser justificado pela atual dependência desse polímero em diversos materiais usados no cotidiano e a sua influência na economia mundial pela produção e comercialização.<sup>11,12</sup> De acordo com as Figuras 4 e 5, estima-se ainda uma perspectiva do aumento no consumo de PUs para os próximos anos.<sup>11-14</sup>



**Figura 4.** Dados da perspectiva do mercado brasileiro sobre PUs.<sup>14</sup>



**Figura 5.** Dados da perspectiva do mercado de PUs nos Estados Unidos.<sup>14</sup>



**Figura 6.** Dados de 2020 do mercado global de PUs, em função do seu uso.<sup>14</sup>

Com crescente produção, as PUs seguem a tendência dos demais materiais poliméricos no mercado: desenvolvimento de novas metodologias de síntese para PUs originadas de fontes renováveis e com características mais adequadas à preservação do ambiente.<sup>7-9,15-17</sup>

Nesse contexto, surgem as denominadas PUs livres de isocianatos (NIPUs - *non-isocyanate polyurethanes*), com novas metodologias e rotas sintéticas, que modificam os precursores, solventes, catalisadores e, conseqüentemente, a estrutura final dos polímeros.<sup>7,15-17</sup> Diante dessa perspectiva, surgiu a motivação desta pesquisa, ou seja, obter NIPUs a partir de óleos vegetais. Para isso, seus objetivos foram elaborados.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo Geral**

O objetivo geral do trabalho foi obter uma nova classe de PUs, as poli(ail-uretanos) livres de NCO (PUAcil\_Mamona) ecologicamente viável, utilizando apenas precursores de origem renovável, sem uso de solvente, propondo uma nova metodologia para a síntese desse polímero, além de elucidar o seu mecanismo de reação.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Obter e caracterizar os materiais de partida.
- Sintetizar e caracterizar a PUAcil\_Mamona obtida a partir óleo de mamona (*Ricinus communis* L.) (OMa).
- Sintetizar e caracterizar as PUAcil obtidas a partir do óleo da semente de maracujá (*Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Degener) (OSM).
- Verificar a importância das insaturações no mecanismo da reação da PUAcil\_Mamona, realizando reações de esterificação e transesterificação de alguns dos ácidos graxos que compõem os OMa e OSM: palmítico, oleico, ricinoleico e linoleico.
- Avaliar o papel das hidroxilas e das insaturações presentes nas cadeias dos referidos óleos, para uma melhor compreensão do mecanismo de formação das PUAcil\_Mamona, fazendo reações com diferentes óleos vegetais, ácidos graxos e seus respectivos polióis.
- Realizar caracterizações químicas, físico-químicas e morfológicas dos materiais obtidos e dos intermediários das reações.

## **1.3. ESTRUTURA DO TRABALHO**

O trabalho está dividido em sete capítulos, cada um apresentando informações distintas para melhor compreensão do leitor.

O primeiro capítulo tem caráter introdutório e apresenta justificativas, objetivos e estrutura do trabalho.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre os aspectos principais da pesquisa.

O terceiro capítulo mostra a parte experimental, descrevendo os reagentes e as metodologias para obtenção dos materiais, além da apresentação das técnicas e equipamentos utilizados na caracterização dos materiais obtidos.

O quarto capítulo refere-se aos resultados e às discussões sobre os dados obtidos.

O quinto capítulo informa as conclusões preliminares desta pesquisa e perspectivas para a continuação do trabalho.

No sexto capítulo, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na escrita da tese.

Por último, no sétimo capítulo, estão os anexos, constando de imagens ampliadas dos dados obtidos, que foram considerados importantes para possíveis esclarecimentos.

**Capítulo 2**  
***REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

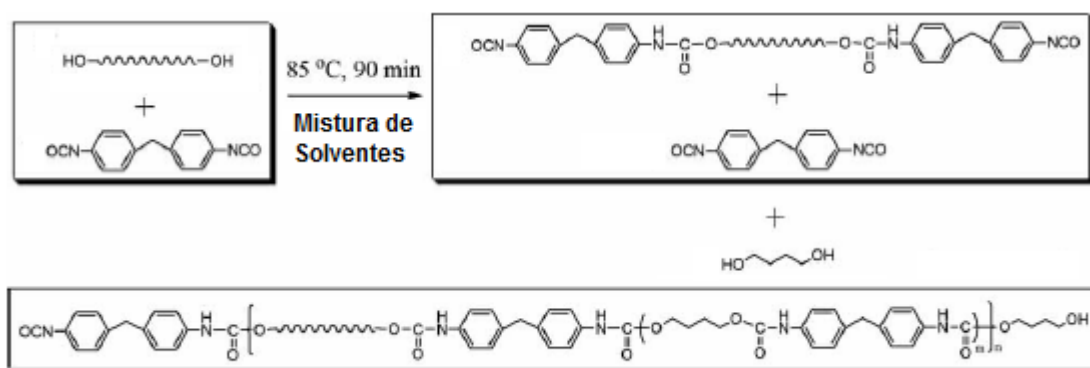
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. POLIURETANAS (PUs)

A primeira produção industrial de PU foi realizada por Otto Bayer, em 1947, obtida pela reação de grupos diois e isocianato, com catálise, que originaram espumas rígidas que, posteriormente, foram classificadas como materiais termorrígidos ou termofixos.<sup>18-21</sup>

A poliuretanas possuem como principal vantagem a sua durabilidade tenacidade e resistência química, podendo ser tão durável como um metal, tão maleável como uma borracha. Tais características possibilitaram que fosse substituinte de de vários plásticos e metais na engenharia.<sup>22-24</sup>

As PUs são amplamente utilizadas nas mais diversas indústrias, visto que podem ser encontradas em amplas formas, podendo ser espumas rígidas, espumas flexíveis, resinas, tintas, revestimentos acústicos ou térmicos, entre outros materiais.<sup>18,19</sup> Elas foram originalmente sintetizadas pela reação dos grupos polioliol e isocianato (NCO) (Figura 7).<sup>25</sup>



**Figura 7.** Esquema reacional da síntese de PUs a partir de isocianatos.<sup>25</sup>

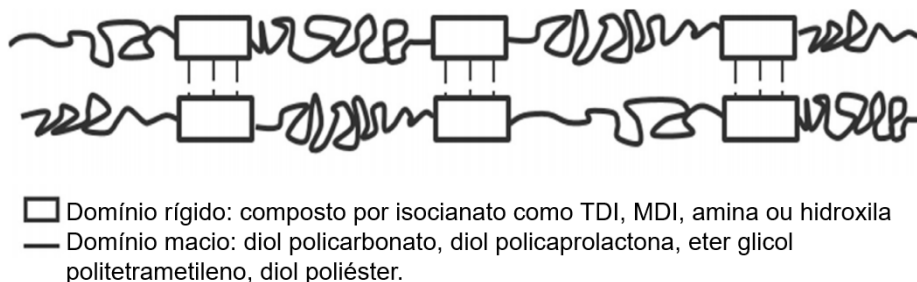
Na síntese o polioliol e o isocianato formam diferentes domínios ou regiões no poliuretano formado, esses domínios que se tornam responsáveis por propriedades como maciez, flexibilidade ou dureza ao produto.<sup>22</sup> É possível observar tais domínios na Figura 8.<sup>22</sup>

Os polióis compõem a parte macia do material. Por possuírem um comprimento de cadeia mais longo e com maior mobilidade, são os responsáveis por proporcionar a flexibilidade nas poliuretanas. Portanto, quanto maior a cadeia dos diois, mais flexível é a PU formada.<sup>22</sup>



Já, os domínios rígidos são governados pelos isocianatos e o extensor de cadeia utilizado. Por possuírem cadeias lineares exibem maior cristalização, dando origem aos domínios rígidos da estrutura do polímero.<sup>22</sup>

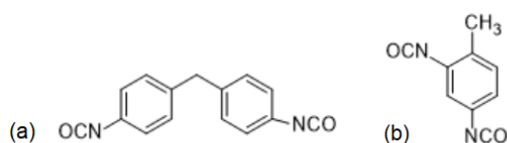
A combinação de domínios rígidos e flexíveis fornecem às PUs suas propriedades finais.<sup>22</sup>



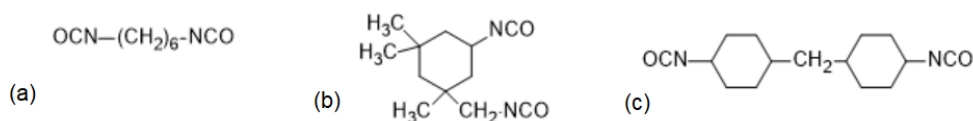
**Figura 8.** Representação de segmentos rígidos e macios.<sup>22</sup>

Os isocianatos podem ter a estrutura aromática (Figura 9) ou alifática (Figura 10). Os aromáticos mais comuns utilizados são o 4,4-difenil diisocianato (MDI) e o tolueno diisocianato (TDI). Já, dentre os alifáticos mais comuns, temos hexametileno diisocianato (HDI), isoforona diisocianato (IPDI) e dicitclohexilmetano diisocianato (HMDI). A produção de PU utiliza majoritariamente os isocianatos aromáticos por serem mais reativos.<sup>26</sup>

Importante notar que a reatividade dos isocianatos está relacionada ao grupo ligado ao agrupamento NCO. Observa-se que quando o grupo é considerado como doador de elétrons ocorre uma redução da reatividade, como no caso dos isocianatos alifáticos. Já quando o grupo é um aceptor de elétrons o isocianato se torna mais reativo, como no caso dos isocianatos aromáticos.



**Figura 9.** Estruturas químicas dos isocianatos aromáticos (a) MDI e (b) TDI.



**Figura 10.** Estruturas químicas dos isocianatos alifáticos (a) HDI, (b) IPDI e (c) HMDI.

Poliol é um termo genérico para denominar os poliálcoois. Os polióis para serem utilizados nas sínteses de PUs precisam ter, pelo menos, duas hidroxilas em sua estrutura, sendo chamados de dióis. Um exemplo é o etileno glicol, um poliol de origem petroquímica comumente utilizado na síntese de PUs.<sup>27</sup>

Os polióis podem ser divididos em polióis de poliéter ou polióis de poliéster. Os polióis de poliéter podem ser sintetizados por uma reação entre um epóxido e um composto com hidrogênio ativo. Eles são produzidos por adição de óxido de etileno ou óxido de propileno a uma molécula de polihidroxi na presença de catalisador. Moléculas típicas são glicerol, etilenoglicol, propilenoglicol e trimetilolpropano (TMP).<sup>28,29</sup>

Polióis de baixo peso molecular resultam na formação de PUs duras e rígidas pela maior concentração de ligações uretanas e as cadeias mais curtas que reagem mais vigorosamente com o NCO para produzir um maior peso molecular polímero/pré-polímero.<sup>28,30</sup>

No entanto, quando são utilizados polióis com baixo peso molecular, PUs mais flexíveis são obtidas, visto que as cadeias apresentarão menor concentração de ligações uretanas.<sup>28,30</sup>

PUs elastoméricas macias são formadas por polióis de cadeia longa com menor funcionalidade, enquanto polióis de cadeia curta de alta funcionalidade, superior a três, geram mais ligações cruzadas e, portanto, um produto rígido e reticulado.<sup>28,30</sup>

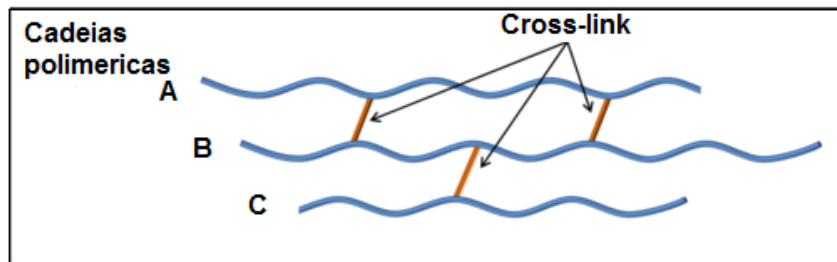
Então, é importante salientar que a estrutura química dos dois precursores, isocianato e poliol, modifica o tipo de PU produzida e suas propriedades.<sup>18,19</sup> Logo, é possível sintetizar PUs nas suas diversas formas já mencionadas.<sup>18,19</sup>

Atualmente, as PUs são subdivididas em PUs termorrígidas (PU) e PUs termoplásticas (TPU). As PUs não podem ser remoldadas e não apresentam ponto de fusão.<sup>18,19</sup> Em contrapartida, as TPUs são flexíveis, apresentam ponto de fusão e possibilidade de serem remoldadas diversas vezes.<sup>18,19</sup>

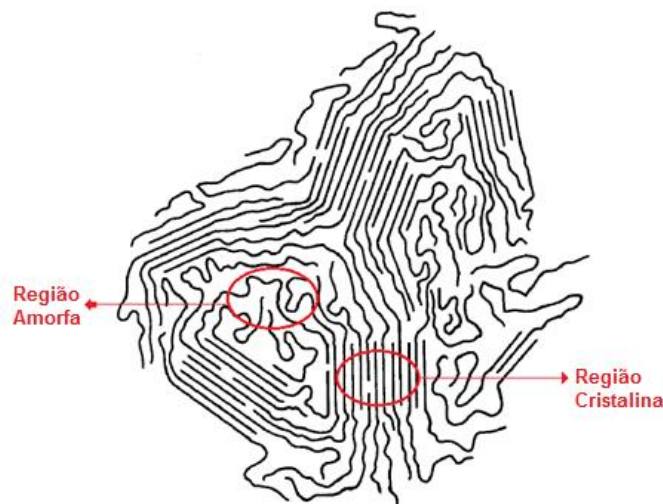
As espumas de PUs termorrígidas são as mais conhecidas por sua ampla possibilidade de aplicação como em isolantes, a exemplo de isolantes acústicos e térmicos.<sup>31</sup>

Para a síntese de espumas termorrígidas, utilizam-se os isocianatos aromáticos, MDI, TDI, naftaleno diisocianato (NDI) e grupos dióis. Enquanto, as TPUs são polímeros onde são utilizados, de modo geral, isocianatos de cadeia

alifática, como HDI.<sup>32,33</sup> Materiais termorrígidos geralmente não podem ser moldados pois, quando submetidos a elevadas temperaturas, favorecem a formação de ligações cruzadas (Figura 11), que é uma ligação entre as cadeias do polímero.<sup>18,19</sup> Esses materiais não têm ponto de fusão, logo possuem estrutura essencialmente amorfa, com cadeias entrelaçadas pelas ligações cruzadas formadas durante a cura do material (Figura 12).<sup>18,19</sup>



**Figura 11.** Representação das ligações cruzadas (*cross-link*) em cadeias poliméricas.<sup>34</sup>



**Figura 12.** Representação denominada micela franjada para polímeros semicristalinos.<sup>19</sup>

Diferente das PUs, as TPUs possuem estrutura predominantemente cristalina e, portanto, ponto de fusão, esta propriedade que, de modo geral, facilita o seu processamento. Exemplos de TPUs são os adesivos e as espumas aplicadas na indústria automobilística.<sup>18,19</sup>

A obtenção de um material polimérico completamente amorfo, ou completamente cristalino é extremamente difícil, a não ser que haja um grande controle dos componentes e variáveis da reação. Sendo assim, a sua classificação se dá de acordo com a predominância da sua estrutura. A maioria

dos materiais poliméricos é classificada como semicristalino, contendo regiões com estrutura amorfa e outras cristalinas (Figura 12).<sup>19</sup>

O teor de cristalinidade do polímero é indicado por algumas características físico-químicas, visto que há uma relação de proporcionalidade direta entre a cristalinidade e a rigidez, densidade, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).<sup>18,19</sup> Assim como há uma relação inversa com as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura e claridade óptica.<sup>18,19</sup>

Com as vastas formas de apresentação das PUs, é fácil compreender a ampla possibilidade de utilização do material nas diversas indústrias e no dia a dia, além do interesse dos pesquisadores em diversificar sua síntese usando percussores originados de recursos renováveis, visando uma melhor interação com o ambiente, contribuindo para sua preservação.

## **2.2. ÓLEOS VEGETAIS**

Os óleos vegetais são fontes renováveis, de baixo custo, com propriedades químicas bastante atrativas para a indústria polimérica. Eles podem ser obtidos de frutos (polpas, sementes, cascas), nozes, castanhas, a depender do tipo do vegetal.<sup>35-38</sup>

De modo geral, eles são constituídos dos componentes principais, os triacilglicerídeos, e de componentes menores que são os esteróis, hidrocarbonetos, álcoois graxos, tocoferóis, carotenos, entre outros.<sup>35-38</sup>

Os triacilglicerídeos são lipídeos formados por três cadeias de ácidos graxos podendo ter estruturas diferentes. De acordo com o tipo de óleo vegetal, as composições dos ácidos graxos e as suas proporções são variadas.<sup>35-38</sup>

Em um mesmo óleo, as proporções dos ácidos graxos podem variar, conforme as condições de plantio, clima, tipo de solo, maturidade da planta, forma de colheita e forma de extração do óleo.<sup>35-38</sup>

A classificação dos ácidos graxos é de acordo com a quantidade de insaturações e tamanho da cadeia carbônica. As estruturas, nomes e pontos de fusão dos principais ácidos graxos estão apresentados na Tabela 1.<sup>35-38</sup>

**Tabela 1.** Estrutura, nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos.<sup>35-38</sup>

Símbolo <sup>(a)</sup>	Fórmula molecular	Nome sistemático/comum	Ponto de fusão (°C)
12:0		Dodecanóico/ Láurico	44
14:0		Tetradecanoico/ Mirístico	54
16:0		Hexadecanoico/ Palmítico	63
18:0		Octadecanoico/ Estearico	70
18:1		<i>cis</i> 9- octadecenoico/ Oléico	13
18:2		<i>cis,cis</i> 9,12- octadecadienoico/ Linoléico	1-5
18:3		<i>cis,cis,cis</i> 9,12,15- octadecatrienoico/ Linolênico	-11
20:4		<i>cis,cis,cis,cis</i> 5,8,11,14- icosatetra/Araquidô nico	-49

<sup>(a)</sup> Número de átomos de carbono:número de ligações duplas

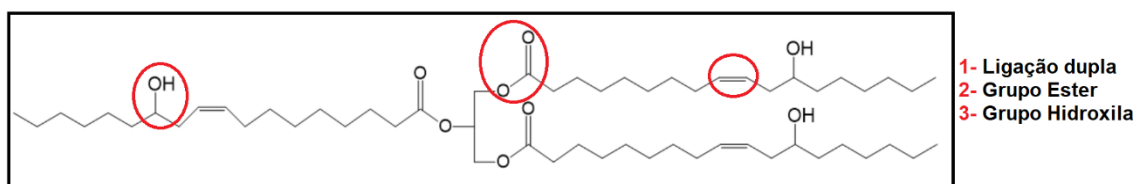
Os componentes primários dos óleos, os triglicerídeos, despertam a atenção dos pesquisadores por possuírem diversos pontos de reatividade que podem ser modificados, portanto, passíveis de serem utilizados em diversas sínteses, incluindo a de polímeros.<sup>35,38,39</sup>

Dentre os diversos óleos usados na indústria, o OMa é bem conhecido e utilizado em sínteses poliméricas.<sup>40-45</sup> Esse óleo possui majoritariamente em sua composição o ácido ricinoleico, cerca de 90% (Tabela 2), e como diferencial dos triglicerídeos mais comuns é conhecido por possuir naturalmente grupos hidroxilas em sua cadeia carbônica (Figura 13).<sup>40-45</sup> Isso amplia as possibilidades de reações poliméricas e justifica a sua vasta utilização na indústria.<sup>40-45</sup>

**Tabela 2.** Composição do OMa.<sup>46</sup>

Ácido graxo	Fórmula molecular	Percentual (%)
Palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0,8 - 1,1
Estearico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0,7 - 1,0
Oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	2,2 - 3,3
Linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	4,1- 4,7
Linolênico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0,5 - 0,7
Ricinoleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	87,7 – 90,4

O OMa, com três cadeias de ácido ricinoleico, possui os seguintes pontos de reatividade: as duplas ligações, o grupo éster e as hidroxilas (Figura 12). Na dupla ligação, é possível a realização de reações como oxidação, polimerização, hidrogenação, epoxidação, halogenação, adição e sulfonação. No grupo éster, pode ocorrer hidrólise, esterificação, alcoólise, saponificação, redução, amidação e halogenação. Enquanto na hidroxila, é possível desidratação, hidrólise, pirólise, alcoxilação, esterificação, halogenação, formação de uretana e sulfonação.<sup>46</sup>



**Figura 13.** Representação dos pontos de reatividade do OMa com três cadeias de ácido ricinoleico.

Com tantos pontos de reatividade no OMa, há uma vasta possibilidade de modificação da sua estrutura, por reações orgânicas conhecidas, sendo esse óleo muito atrativo, tanto para pesquisadores quanto para a indústria polimérica. Por isso que OMa é amplamente utilizado como precursor nas sínteses de PUs.<sup>40-45</sup>

A produção do óleo de mamona está concentrada na região Nordeste e é realizada principalmente por pequenos produtores familiares. A mamona é uma cultura de manejo fácil, que resiste a déficits hídricos e uma boa adaptação às mudanças climáticas do semiárido brasileiro.<sup>47</sup>

Há uma grande importância no OMa como matéria prima no mercado brasileiro, visto que sua produção é significativa no agronegócio.<sup>48</sup> O Brasil já ocupou o terceiro lugar de maior produtor mundial desse óleo, atrás apenas da China e da Índia (Figura 14).<sup>46</sup> Atualmente, ainda possui grande capacidade de produção de óleo de mamona, o que viabilizaria a utilização desse óleo para diversos fins e também ampliaria o seu uso, agregando valor a uma fonte renovável.

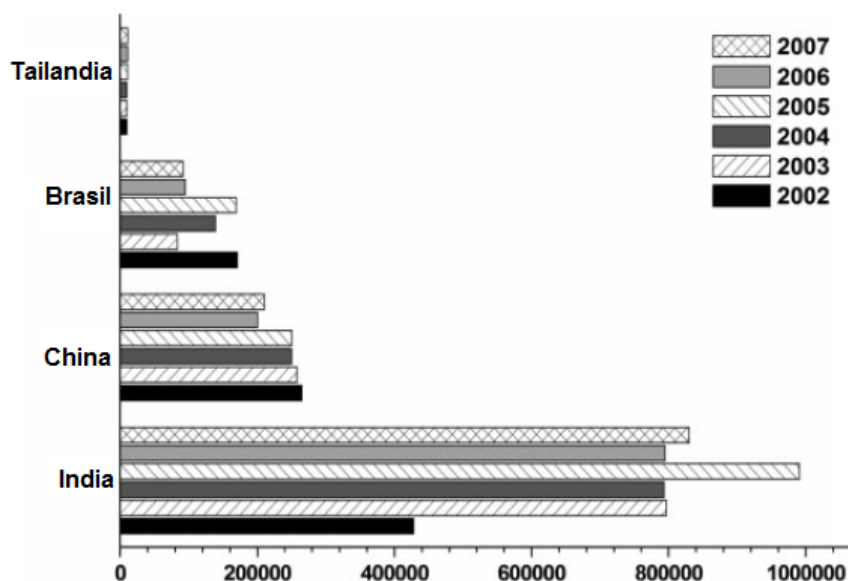


Figura 14. Gráfico da produção anual do OMa entre os anos de 2002 a 2007.<sup>46</sup>

O OMa é proveniente da mamoeira, planta pertencente à família *Euforbiácea* e típica da Ásia e da África.<sup>46</sup> O óleo é obtido da semente, por combinação de processos de extração por pressão e extração por solvente. O seu rendimento varia de acordo com a metodologia utilizada, mas de modo geral fica em torno de 60 a 70%.<sup>46,49</sup>

Além do uso do OMa na pesquisa e na indústria, ele também está presente em medicamentos, com resultados positivos em tratamento de problemas respiratórios, digestivos, cardiovasculares, de articulações, infecções, entre outros.<sup>50</sup>

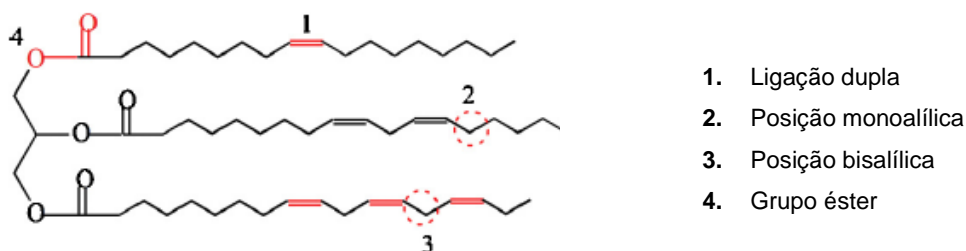
### 2.3. SÍNTESE DE PUs UTILIZANDO ÓLEOS VEGETAIS

Metodologias de sínteses de PUs que substituem polióis petroquímicos por polióis originados de óleos vegetais são menos prejudiciais ao ambiente.<sup>51-57</sup>

Sabemos que os óleos vegetais possuem, em sua composição, triglicerídeos de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo os mais comuns: ácido palmítico (C 16:0), ácido esteárico (C 18:0), ácido oleico (C 18:1), ácido linoleico (C 18:2), ácido linolênico (C 18:3) e ácido ricinoleico (C 18:1 OH).<sup>39,46</sup>

Devido à sua composição, mencionada no item anterior, o OMa, conhecido usualmente como óleo de rícino, é o mais utilizado para a síntese de PUs.<sup>39,46</sup> Outros óleos vegetais são também utilizados para sínteses de PUs, principalmente aqueles com composição predominante de ácidos graxos

insaturados como oleico, linoleico e linolênico. As insaturações servem como pontos de reatividade para a inserção da hidroxila, por uma reação de hidroxilação (Figura 15).<sup>39,46</sup>



**Figura 15.** Representação dos pontos de reatividade dos triglicerídeos.<sup>39,46</sup>

A utilização dos óleos vegetais na síntese de materiais poliméricos tem mostrado ser uma boa alternativa, pois eles fornecem ao material uma melhoria em suas propriedades, como uma baixa temperatura de fusão, maior flexibilidade e melhor degradação.<sup>40,46,52,54–57</sup>

Resultados promissores da pesquisa de síntese de PUs usando óleos vegetais vêm crescendo ao longo dos anos.<sup>58–60</sup> Diversos óleos estão sendo utilizados e, conseqüentemente, diferentes PUs têm sido obtidas e já comercializadas, com características similares e às vezes melhores do que as de PUs de origem petroquímica.<sup>39,46</sup>

#### 2.4. POLIURETANAS LIVRES DE ISOCIANATO (NIPUs)

São classificadas como NIPUs todas as PUs e suas variações que excluem de sua metodologia qualquer utilização de isocianato, sendo elas, portanto, obtidas com metodologia mais amigável ao ambiente, tendo em vista a toxicidade inerente aos isocianatos.<sup>61–66</sup>

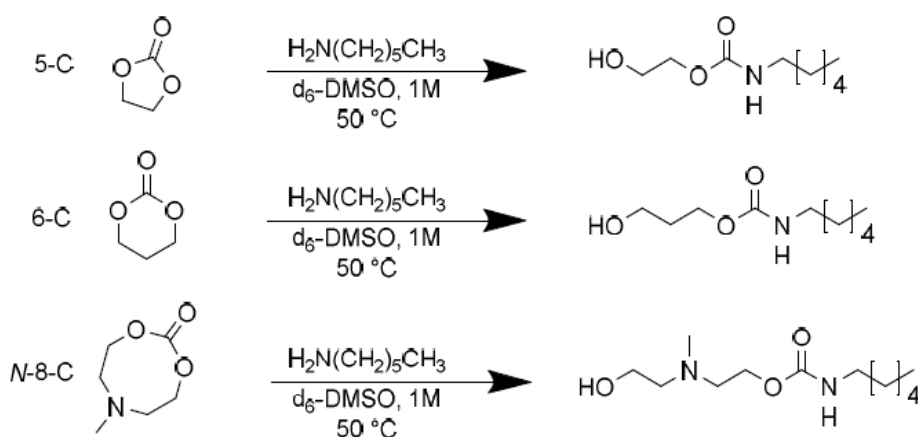
Os isocianatos possuem elevada toxicidade e são substâncias com potencial carcinogênico.<sup>67</sup> A exposição contínua a eles pode causar graves problemas respiratórios, como distúrbio no trato respiratório, sensibilização, alergias de contato, além da chamada asma ocupacional. Sendo assim, enxerga-se a necessidade da sua substituição na produção das PUs.<sup>67</sup>

A primeira síntese de uma NIPU ocorreu em 1957, com a proposta metodológica de Dyer e Scott, que propuseram a síntese de uretanas e ureias cíclicas e poliméricas por meio da reação de carbonato de etileno e aminas por polimerização de policondensação.<sup>68</sup>



Atualmente, muitas são as pesquisas que apresentam propostas metodológicas para a síntese de NIPUs.<sup>64,65,69,70</sup> As ideias nessa área são amplas e existem muitos trabalhos inovadores.<sup>64,65,69,70</sup> Há autores que ainda fazem o uso de polióis sintéticos e de indústria petroquímica, assim como aqueles que utilizam recursos renováveis, como óleos vegetais.<sup>64,65,69,70</sup> Também há propostas com ou sem o uso de catalisadores e solventes.<sup>64,65,69,70</sup> As propostas de sínteses de NIPUs podem ser divididas em quatro classificações de acordo com o tipo de polimerização, sendo poliadição, rearranjo, policondensação e polimerização por abertura de anel.<sup>62,63</sup> A poliadição e a polimerização por abertura de anel são as metodologias mais estudadas.<sup>71-82</sup>

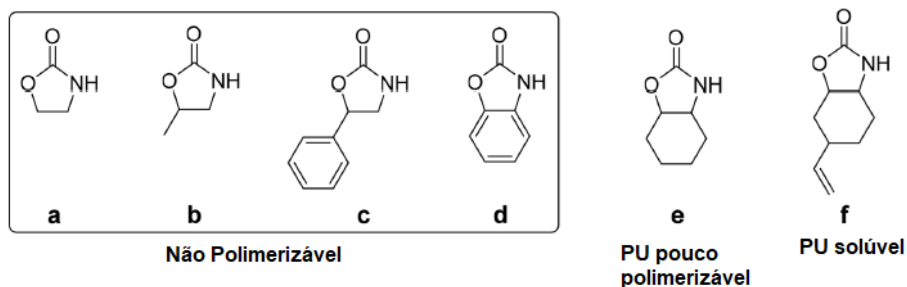
A poliadição ocorre basicamente em duas etapas com a formação de carbonatos cíclicos que, posteriormente, irão reagir com aminas ou poliaminas, formando as NIPUs.<sup>16,17,62,81</sup> Por exemplo, a síntese de NIPUs foi feita com um carbonato cíclico *N*-substituído de 8 membros, reagindo com uma variedade de diaminas, como 5-amina-1,3,3-trimetilciclohexanometilamina (IPDA) e 4,4'-metil bis(ciclohexilamina).<sup>82</sup> Essa síntese foi realizada em temperatura ambiente, sem nenhuma adição de catalisador.<sup>82</sup> Considerando a alta reatividade de um carbonato de cinco membros, este se mostrou um forte candidato para a síntese de NIPUs (Figura 16).<sup>82</sup>



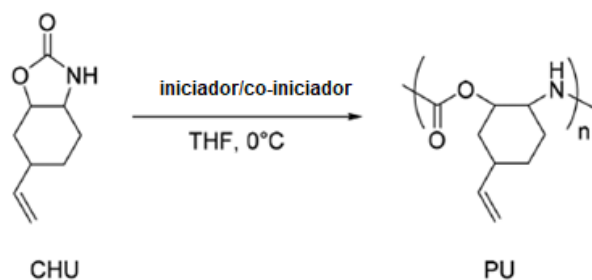
**Figura 16.** Aminólise de carbonatos cíclicos com n-hexilamina.<sup>82</sup>

A metodologia de abertura de anel ocorre com um carbamato cíclico e um grupo aziridina ou poliálcool. Neste caso, uma metodologia da formação de NIPU foi proposta por Zhang *et al.* (2019),<sup>83</sup> usando carbamatos sintetizados pelo

próprio grupo. Eles realizaram a síntese do monômero com a presença de iniciadores iônicos, como hidreto de sódio (Figura 17).<sup>83</sup> Em seguida, o monômero denominado CHU (6-vinilhehahidrobenzo[d]oxazol-2(3H)-ona) reagiu com o co-iniciador, também de carbamato cíclico, na presença de n-butil lítio, formando a NIPU (Figura 18).<sup>83</sup>



**Figura 17.** Esquema de preparação de carbamatos cíclicos para a abertura de anel.<sup>83</sup>



**Figura 18.** Esquema da polimerização da abertura do anel de CHU promovido por diferentes iniciadores.<sup>83</sup>

As reações de rearranjo e policondensação são menos comuns. O rearranjo pode ocorrer com a reação de acil azida, carboxamida ou azida hidroxâmica com polióis. Na literatura, encontram-se algumas propostas metodológicas para essa reação.<sup>33,63,69,81</sup>

A reação de policondensação, também conhecida como transuretização, ocorre usualmente com um policarbamato ou carbonatos oriundos de foscênios ou azidinas reagindo com polioliol, aminas e menos frequentemente aldeído. Alguns mecanismos dessa reação foram sugeridos por Kathalewar *et al* (2013).<sup>81</sup> A Figura 19 mostra as quatro rotas mais utilizadas pelos autores para as sínteses das NIPUs, seguindo as propostas de Decostanzi *et al.* (2019).<sup>69</sup>

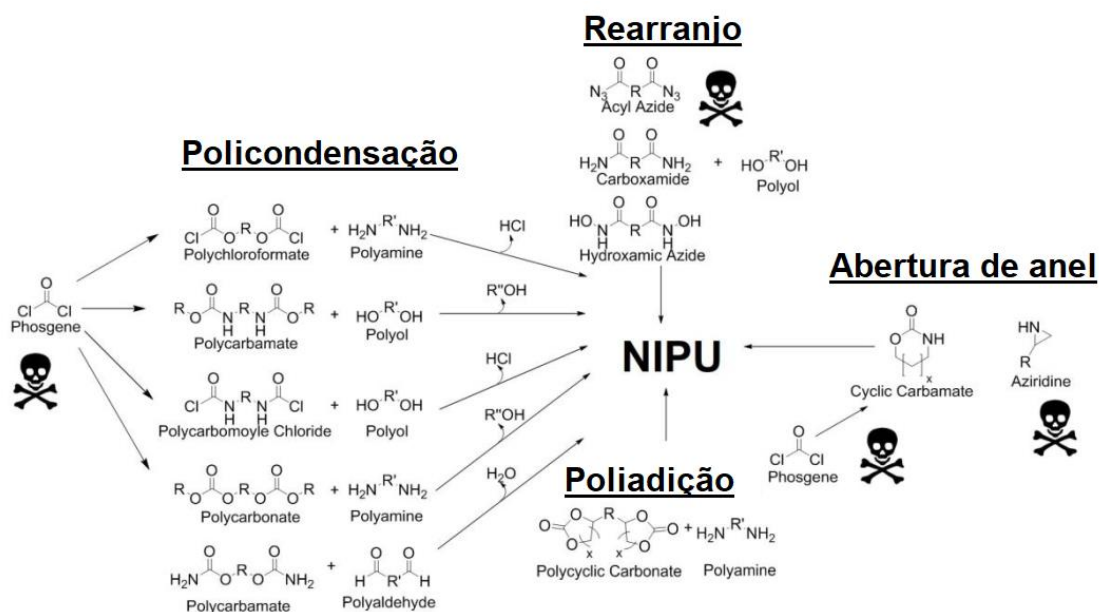


Figura 19. Rotas para as sínteses de NIPUs.55

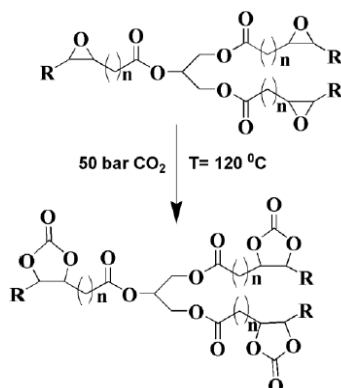
## 2.5. POLIURETANAS LIVRES DE ISOCIANATO (NIPUs) COM ÓLEOS VEGETAIS

Em busca de obter NIPUs originadas de recursos renováveis, alguns pesquisadores começaram a sintetizar NIPUs usando óleos vegetais.<sup>52,84,85</sup> A junção da substituição do polioli de origem petroquímica para polióis de fontes renováveis e o uso das metodologias livres de isocianato trazem uma nova perspectiva para as pesquisas de NIPUs.<sup>52,84,85</sup>

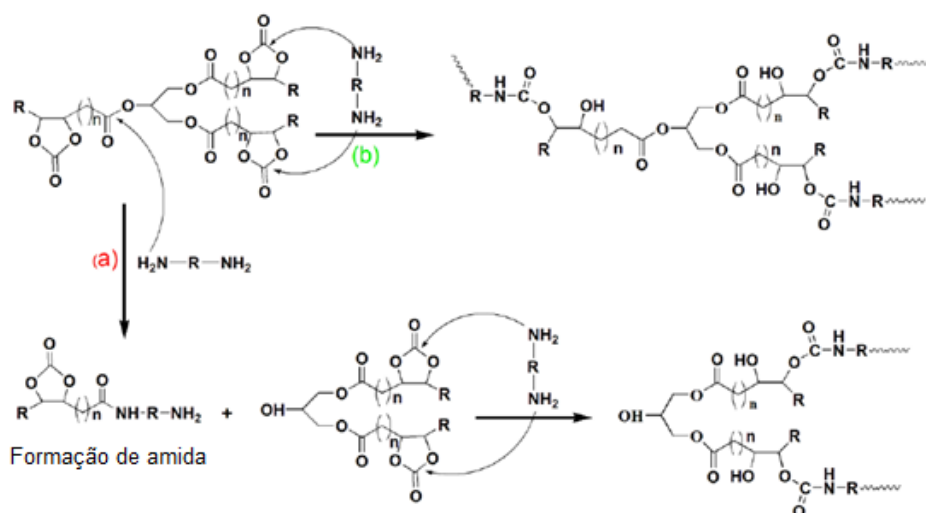
Nesse contexto, uma das pesquisas mais recentes foi realizada por Mokhtari *et al.* (2019),<sup>84</sup> que propuseram a síntese de polihidroxi(uretanos) com o uso de óleo de jojoba (*Simmondsia chinensis*) e óleo rícino (*Ricinus communis* L.). Inicialmente, eles sintetizaram três carbonatos cíclicos, um de óleo de jojoba e os outros dois com óleo de rícino. Esses carbonatos cíclicos, posteriormente, foram utilizados para síntese de NIPUs com a reação de duas diaminas, uma aromática m-xililenodiamina (MXDA) e a outra alifática, a 1,4-diaminobutano.<sup>84</sup>

Doley e Dolui (2018),<sup>85</sup> por sua vez, propuseram a síntese de uma NIPU à base de óleo de girassol (*Helianthus annuus*) sem a utilização de catalisador e solvente. A reação ocorreu com o carbonato de óleo de girassol com aminas de estruturas diferentes. O carbonato do óleo vegetal foi obtido pela reação do óleo com o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sem a utilização de solvente, em um sistema a 120°C e pressão de 50 bar (Figura 20).<sup>85</sup> Os resultados apresentados

pelos autores mostraram que, com a metodologia apresentada, foi possível sintetizar uma NIPU e que a estrutura da amina utilizada modifica as propriedades da NIPU obtida (Figura 21).<sup>85</sup>



**Figura 20.** Esquema da reação de oxirana com CO<sub>2</sub> para formar um carbonato cíclico de cinco membros.<sup>85</sup>



**Figura 21.** Esquema da reação de carbonato cíclico de cinco membros com amina para formar (a) amida e (b) uretana.<sup>85</sup>

Esses exemplos de obtenção de NIPUs descritos acima nos mostram que estão sendo usados diversos óleos vegetais para as sínteses de NIPUs, os quais são inclusive usados para sínteses de PUs, utilizando metodologias desenvolvidas para obtenção de PUs, prioritariamente, a de abertura de anel.

**Capítulo 3**  
***PARTE EXPERIMENTAL***

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. MATERIAIS**

##### **3.1.1. Reagentes**

- O OMa foi adquirido do Mundo dos Óleos, ACQ & GBM Comércio e Desenvolvimento Ltda.

- Os óleos de palma, castanha, andiroba e maracujá da empresa Naturais da Amazônia, ambos com 99% de pureza.

- Ureia PA da Vetec Química Fina Ltda.

- Álcool etílico 95% da Vetec Química Fina Ltda.

- Trifluoreto de boro eterato [BF<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O)] da Fluka.

- Clorofórmio-D 99,8% de átomos de hidrogênio deuterio da Sigma-Aldrich.

- Tetrahidrofurano-D8 99,5% de átomos de hidrogênio deuterio da Merck.

- Ácidos palmítico, oleico e linoleico, como também o bissulfito de sódio PA da Sigma-Aldrich.

- Solução de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) da Sigma-Aldrich.

- Carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) da Sigma-Aldrich.

- Ácido fórmico (HCOOH) da Sigma-Aldrich.

- Bissulfito de sódio (NaHSO<sub>3</sub>) PA da Dinâmica.

- Éter etílico PA 96% da Sigma-Aldrich.

- Cloreto de sódio (NaCl) 99% PA da Sigma-Aldrich.

- Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) PA da Sigma-Aldrich.

- Metanol (CH<sub>3</sub>OH) da Sigma-Aldrich

- Sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>) PA da Synth.

- Acetona PA (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) PA da Sigma-Aldrich.

- Água destilada para a preparo de todas as soluções.

##### **3.1.2. Equipamentos**

Para a preparação e caracterização dos materiais foram utilizados, além das vidrarias usuais de laboratório, os equipamentos listados a seguir.

- Agitador mecânico Caframo.

- Balança analítica Marte, modelo AY220.

- Bomba de vácuo Boekel, com pressão de 635 mmHg.

- Estufa Lab-line® Duo-Vac Oven, Lab-line Instruments, Inc.

- Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Vertex 70 da Bruker Corporation.
- Espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) Spectrum Two da PerkinElmer, com acessório de ATR.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Varian 300 MHz, modelo Mercury Plus.
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) Bruker 600 MHz, modelo Advance 3D.
- Analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H.
- Calorímetro exploratório diferencial Shimadzu, modelo DSC-60.
- Calorímetro exploratório diferencial Shimadzu, modelo DSC-60A Plus.
- Cromatógrafo Shimadzu LC-20A equipado com um detector de índice de refração (RID-10A)
- Equipamento de análise dinâmico mecânica modelo DMA Q800 equipment, Módulo DMA *Multi-Frequency-Strain* com geometria retangular.
- Reômetro modelo Discovery HR series da TA Instruments (Newcastle, DE - USA)
- Ângulo de contato goniômetro com dispenser automático de gotas da empresa Ramé-hart (Succasunna, NJ - USA)
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JEOL JSM-7600F.

## 3.2. MÉTODOS

### 3.2.1. Síntese da PUAcil\_Mamona e dos materiais denominados Mats

A PUAcil\_Mamona e os materiais denominados neste texto por Mat foram sintetizados na proporção 1:2 de óleo:ureia, com 10% (m/m) do  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  a  $70^\circ\text{C}$ ) e tempo de cura de 72 h, a  $100^\circ\text{C}$ . Esta metodologia é uma nova proposta de síntese de PUAcil, que não faz partes das demais encontradas atualmente na literatura.

Essa metodologia foi usada em todas as reações, tendo em vista que foi a melhor combinação de proporção, temperatura e tempo de cura testada.

As sínteses foram realizadas em béquer de 25 mL, com agitação mecânica (rotação de 2.000 rpm) e aquecimento em banho de óleo ( $T = 70^\circ\text{C}$ ), conforme aparato apresentado na Figura 22.



**Figura 22.** Imagem digital do sistema montado para a reação sem utilização de solvente.

Com o intuito de facilitar a compreensão das discussões realizadas nesse trabalho e avaliando a quantidade expressiva de sínteses realizadas, a Tabela 3 mostra um resumo dos materiais obtidos conforme descrição do item 3.2.1.

**Tabela 3.** Materiais obtidas pela síntese descrita no item 3.2.1.

**Síntese na proporção 1:2 de óleo:ureia, com 10% (m/m) do  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ , 70°C, tempo de cura 72 h, 100°C**

	<b>Precursor</b>	<b>Material formado</b>
<b>Óleos vegetais <i>in natura</i></b>	Óleo de mamona	PUAcil_Mamona
	Óleo de castanha	Mat_OCastanha
	Óleo de andiroba	Mat_OAndiroba
	Óleo de palma	Mat_OPalma
	Óleo de maracujá	Mat_OMaracujá
<b>Óleos vegetais quimicamente modificados</b>	Óleo de maracujá hidroxilado (P_O_Maracujá)	Mat_P_O_Maracujá
<b>Ácidos graxos</b>	Ricinoleico	PUAcil_Mamona
	Linoleico	Mat_AcLinoleico
	Oleico	Mat_AcOleico
	Palmítico	Mat_AcPalmítico
<b>Ésteres metilínicos de ácido graxos</b>	Metil ricinoleato (E_AcRicinoleico)	Mat_E_AcRicinoleico
	Metil linoleato (E_AcLinoleico)	Mat_E_AcLinoleico
	Metil oleato (E_AcOleico)	Mat_E_AcOleico
	Metil palmitato (E_AcPalmítico)	Mat_E_AcPalmítico
<b>Ésteres metilínicos de ácidos graxos hidroxilados</b>	Metil ricinoleato hidroxilado (P_E_AcRicinoleico)	Mat_P_E_AcRicinoleico
	Metil linoleato hidroxilado (P_E_AcLinoleico)	Mat_P_E_AcLinoleico
	Metil Oleato hidroxilato (E_AcOleico)	Mat_P_E_AcOleico



### **3.2.2. Otimização da síntese da PUAcil\_Mamona do óleo de Mamona (OMa)**

#### **3.2.2.1. Teste do controle de bolhas**

Foram testadas diferentes quantidades de etanol no meio reacional, com o intuito de obter um maior controle da quantidade de bolhas presentes no produto.

Sabia-se que a quantidade de solvente atuaria como impedimento da reação. Portanto, foram adicionadas quantidades pequenas de etanol (250  $\mu$ L, 500  $\mu$ L, 750  $\mu$ L e 1 mL) e utilizados o etanol hidratado 96% e o etanol PA.

Para o etanol hidratado foram realizados dois testes. No primeiro, foram adicionadas 250  $\mu$ L, no segundo, 750  $\mu$ L. O melhor processamento se deu na amostra com 750  $\mu$ L e a PUAcil\_Mamona com a menor quantidade de bolhas foi a preparada com 250  $\mu$ L.

Com o etanol PA foram sintetizados dois produtos: o primeiro usando 1 mL e o segundo 500  $\mu$ L. O melhor processamento e o produto com menor quantidade de bolhas foi obtido com o uso de 500  $\mu$ L.

Portanto, os melhores materiais, com controle efetivo das bolhas, foram os obtidos utilizando 250  $\mu$ L de etanol comercial e 500  $\mu$ L de etanol PA.

A diferença do etanol usado e, conseqüentemente, dos resultados obtidos se dá pela quantidade de água presente em cada um dos álcoois. Então, foi possível perceber que essa etapa foi determinante para o controle das bolhas nos materiais.

Todos os materiais testados foram sintetizados com as mesmas quantidades dos reagentes, ou seja, 2 g de óleo de mamona (OMa) 0,7 g de ureia, 2 mL de  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  como catalisador a 70°C, com tempo de cura de 72 h, a 100°C.

#### **3.2.2.2. Neutralização**

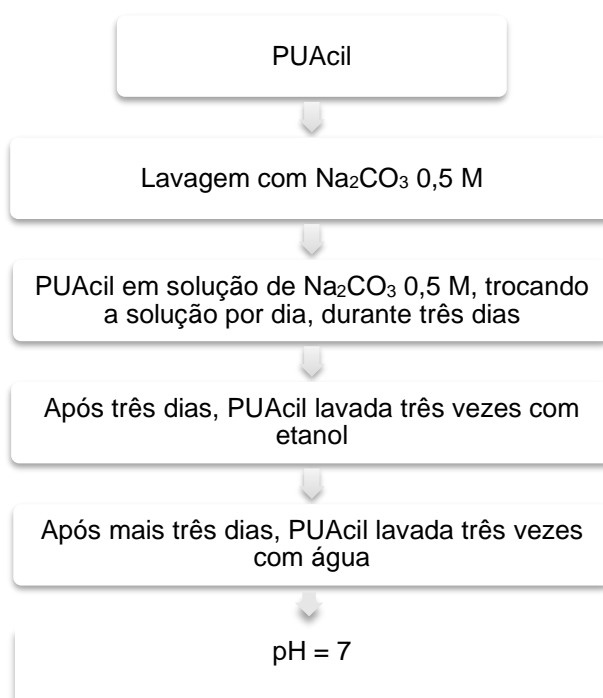
A PUAcil\_Mamona obtida passou por um processo de neutralização, para serem realizados os testes de viabilidade celular.

Em meio aquoso, a PUAcil\_Mamona apresentou pH = 5, que pode ser compreendido presença residual de  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  em meio reacional.

Para a neutralização, foram realizados dois testes. No primeiro teste, o material foi lavado três vezes com clorofórmio, seguido de mais três lavagens com etanol. No entanto, o material continuou com pH = 5. A ideia era que o

clorofórmio solubilizasse e extraísse o  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  do meio, mas não funcionou. O mesmo teste foi realizado com o material mantido em clorofórmio por três dias, trocando o clorofórmio a cada dia. Os resultados foram os mesmos.

No segundo teste, o material passou por três lavagens com uma solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M), seguidas de três lavagens com etanol e três com água. O pH foi medido e estabilizado em 7. As três lavagens com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M ocorreram em três dias, uma em cada dia, onde o material ficava em solução por 24 h, conforme descrito no Esquema 1.



**Esquema 1.** Fluxograma da metodologia de neutralização da PUAcil\_Mamona.

### 3.2.3. Reações com diferentes óleos vegetais

A fim de melhor compreender o mecanismo de reação que deu origem à PUAcil\_Mamona, sintetizada a partir do OMa, foram utilizados diversos óleos com composições distintas para comparar os materiais obtidos.

Foram realizadas as sínteses com os óleos de castanha, andiroba, palma e maracujá.

### 3.2.3.1. Reações com os óleos de castanha, andiroba, palma e maracujá

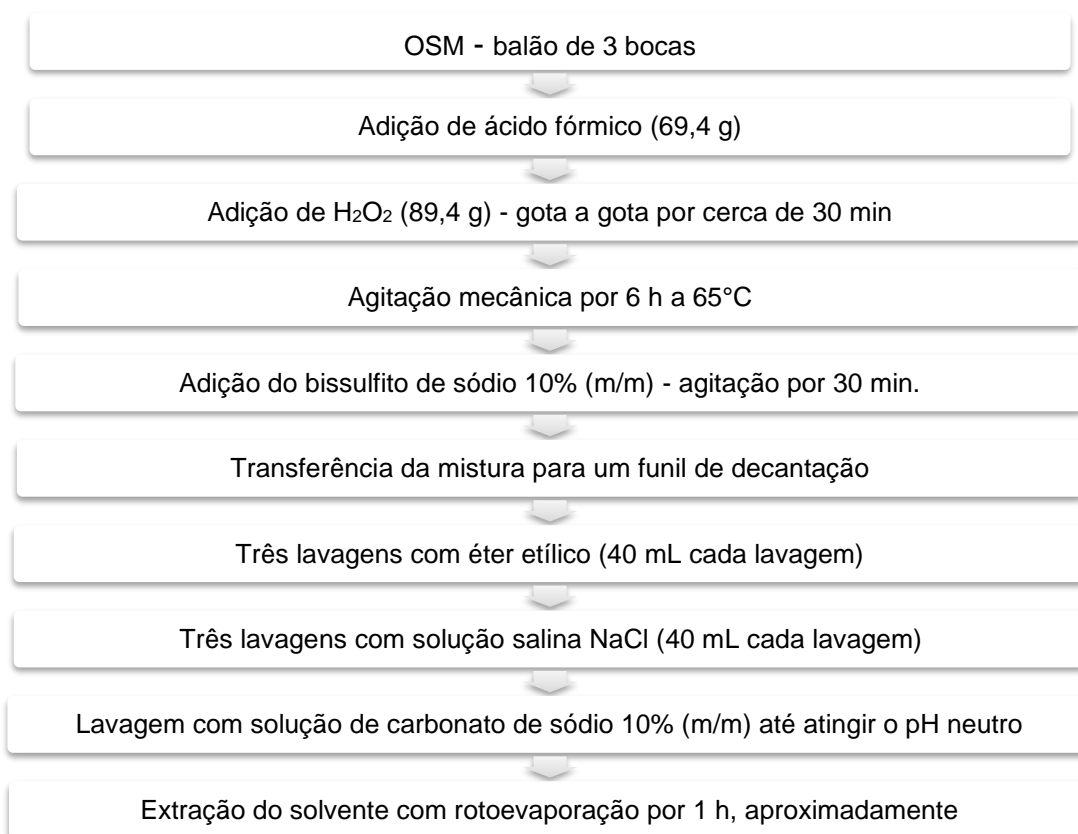
Os materiais sintetizados com os óleos de castanha (Mat\_OCastanha), andiroba (Mat\_OAndiroba), palma (Mat\_OPalma) e maracujá (Mat\_OMaracujá) foram obtidos de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1.

### 3.2.3.2. Hidroxilação do OSM

Para uma melhor comparação do material obtido com o óleo de mamona (OMa) e um óleo tendo grupos –OH na sua cadeia, foi realizada a hidroxilação do OSM, adaptada da técnica de Monteavaro *et al.* (2005)<sup>35</sup> e bastante utilizada no nosso grupo de pesquisa do LabPoIN. A metodologia consiste na epoxidação e hidroxilação do OSM em apenas uma etapa, utilizando o ácido per fórmico gerado *in situ*, nas proporções molares de 1 mol de ligações duplas, 3 mol de ácido fórmico e 1,5 mol de peróxido de hidrogênio.

Para o procedimento, utilizou-se um balão de fundo redondo com três bocas, onde foram misturados 20,82 mmol (3,75 g) do OSM e 62,46 mmol (3,47 g) de ácido fórmico, com agitação mecânica e à temperatura ambiente. Lentamente, ainda em temperatura ambiente, foram adicionados 31,23 mmol (4,47 g) de peróxido de hidrogênio, com o auxílio de um funil de adição, por cerca de 30 min. Depois disso, a temperatura do meio reacional foi aumentada para 65°C, permanecendo por 6 h, com agitação mecânica contínua. Depois desse tempo, o aquecimento foi removido e uma solução de bissulfito de sódio 10% (m/m) foi adicionada, permanecendo a agitação por mais 30 min, com o intuito de eliminar o excesso de peróxido.

Em seguida, o produto foi vertido em um funil de decantação, para a realização da extração da fase orgânica, realizada com éter etílico e solução de carbonato de sódio 10% (m/m), até a neutralização. O solvente da fase orgânica foi extraído por rotoevaporação durante 1 h a 80°C, originando então o polioliol do OSM (P\_OMaracujá). O Esquema 2 mostra o processo de síntese do P\_OMaracujá.



**Esquema 2.** Fluxograma da metodologia de hidroxilação do OSM para obtenção do P\_OMaracujá.

### 3.2.3. 3. Reação de polimerização do P\_OMaracujá

O material sintetizado com o P\_OMaracujá, denominado Mat\_P\_OMaracujá foi obtido conforme a metodologia descrita no item 3.2.1.

### 3.2.4. Reações com diferentes ácidos graxos

#### 3.2.4.1. Reações de polimerização com os ácidos oleico, palmítico e linoleico

Os materiais sintetizados com os ácidos oleico, palmítico e linoleico, denominados respectivamente de Mat\_AcOleico, Mat\_AcPalmítico e Mat\_ALinoleico foram obtidos seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1.

#### 3.2.4.2. Esterificação dos ácidos oleico, palmítico e linoleico e transesterificação do ácido ricinoleico.

A esterificação é uma reação amplamente conhecida na literatura desde a proposta apresentada, em 1895, pelos pesquisadores Fischer e Speier.<sup>36</sup> Nela, foi proposto que o uso de um ácido forte como catalisador, por exemplo, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

ou HCl, seria obtido um éster pela reação de um ácido carboxílico e um álcool.<sup>36</sup>

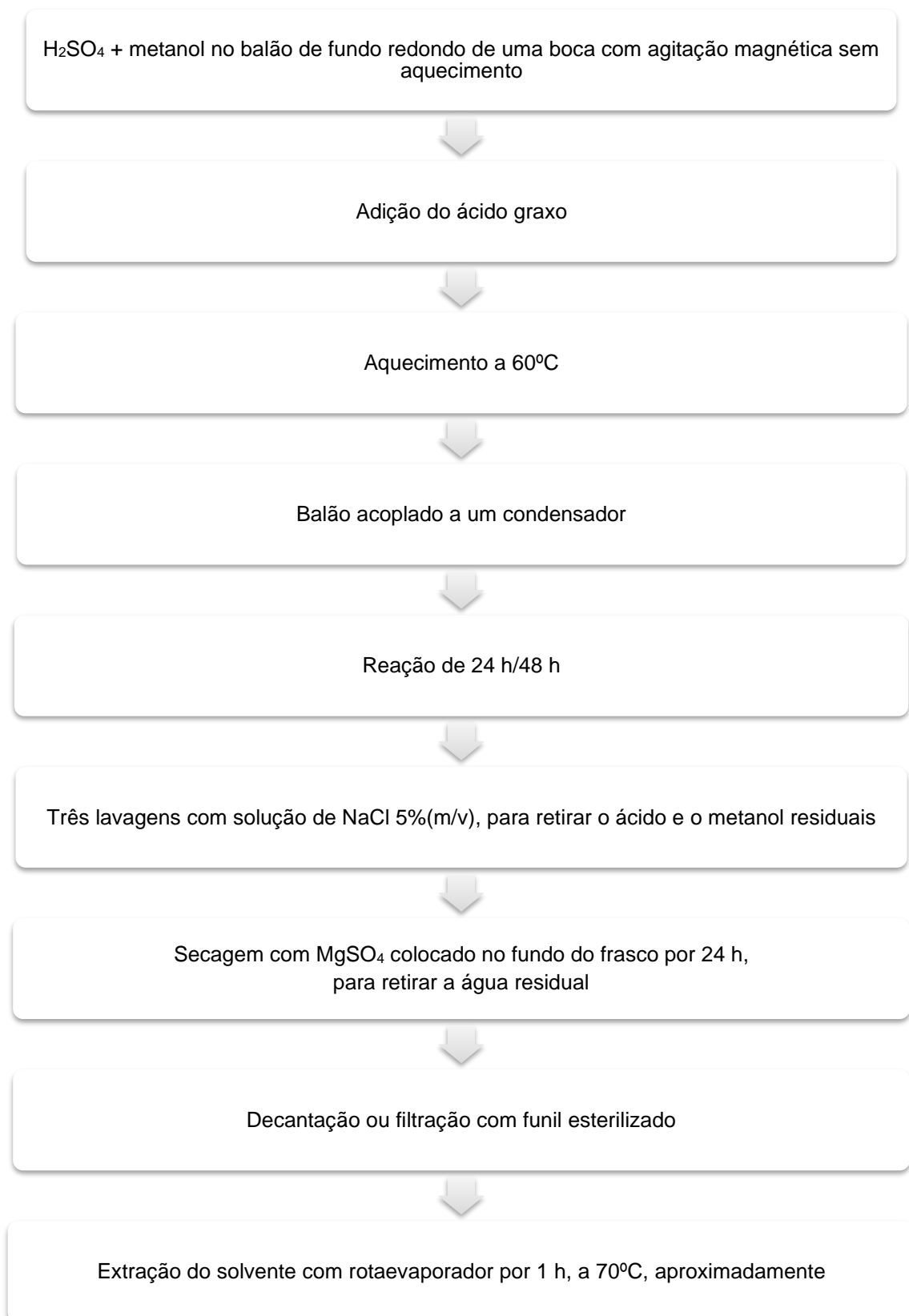
A esterificação dos ácidos oleico, palmítico e linoleico foi realizada com a utilização de metanol como solvente, promovida com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, seguindo as proporções estequiométricas apresentadas na Tabela 4, gerando os materiais nomeados por E\_AcOleico, E\_AcPalmítico e E\_AcLinoleico.

**Tabela 4.** Proporções reacionais dos reagentes para a esterificação.

<b>1 mol de ácido graxo</b>	<b>3 mol de metanol</b>	<b>→ 3 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>3 mol de éster</b>	<b>1 mol de H<sub>2</sub>O</b>
10,72 mL	2,44 mL	0,006 mL		

A metodologia foi testada inicialmente com o ácido oleico, onde a reação foi realizada por 24 e 48 h. Considerando que os tempos de reação apresentaram resultados semelhantes, optou-se pelo menor tempo de reação, cujo os dados que serão apresentados e discutidos no capítulo 4 nos resultados e discussões.

Os parâmetros das reações utilizados com todos os ácidos estão apresentados no Esquema 3, tais como tempo e temperatura de reação, vidrarias utilizadas, além do procedimento de extração.



**Esquema 3.** Fluxograma da metodologia da reação de esterificação dos ácidos graxos oleico, palmítico e linoleico.

#### **3.2.4.3. Hidroxilação dos ésteres dos ácidos oleico e linoleico**

A hidroxilação dos ésteres E\_AcOleico e E\_AcLinoleico foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.3.2, cujas proporções de reagentes foram alteradas de acordo com o número de insaturações, formando os materiais P\_E\_AcOleico e P\_E\_AcLinoleico.

#### **3.2.4.4. Reações de polimerização com os ésteres E\_AcOleico, E\_AcPalmítico e E\_AcLinoleico**

Os materiais sintetizados com os ésteres E\_AcOleico, E\_AcPalmítico e E\_AcLinoleico, denominados Mat\_E\_AcOleico, Mat\_E\_AcPalmítico e Mat\_E\_AcLinoleico foram obtidos conforme a metodologia descrita no item 3.2.1. Importante salientar que as proporções de reagentes foram alteradas de acordo com o número de hidroxilas.

#### **3.2.4.5. Reações de polimerização dos polióis P\_E\_AcOleico e P\_E\_AcLinoleico**

Os materiais Mat\_P\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcLinoleico foram sintetizados a partir dos polióis P\_E\_AcOleico e P\_E\_AcLinoleico, seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1.

### **3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

As metodologias das técnicas utilizadas para a caracterização dos materiais percussores e sintetizados estão descritas a seguir.

#### **3.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

Os espectros no FT-IR foram obtidos por ATR (*Attenuated total reflectance*), em dois equipamentos: no espectrômetro Vertex 70 da Bruker Corporation (região 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ), na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) da UnB, e no espectrômetro Spectrum Two da Perkin Elmer (4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ), no Instituto Federal de Brasília (IFB), Campus Gama, à temperatura ambiente com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e 4 varreduras.

### 3.3.2. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H)

Os espectros RMN <sup>1</sup>H dos materiais foram adquiridos em dois diferentes espectrômetros: o espectrômetro Varian 300 MHz, modelo Mercury Plus e o espectrômetro RMN da Bruker 600 MHz, modelo Advance 3D, ambos na CAIQ/UnB. Para as análises, os materiais de partida, os poliós e ésteres sintetizados foram solubilizados em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) e utilizado trimetilsilano ( $\delta$ TMS = 0,0) como padrão interno. A amostra de PUAcil\_Mamona e dos materiais denominadas Mat foram solubilizados em tetrahidrofurano deuterado (THD-D<sub>8</sub>). Para os ésteres de poliós sintetizados foi utilizado como padrão interno o ácido benzoico para que fosse possível quantificar as insaturações consumidas, no caso das hidroxilações. Os espectros foram obtidos com intervalo entre os pulsos de 1 s e 16 varreduras. Os sinais FID (*free induction decay*) foram processados no *software* ACD/NMR Processor Academic Edition.

### 3.3.3. Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN <sup>13</sup>C)

O espectro de RMN <sup>13</sup>C da PUAcil\_Mamona foi obtido no espectrômetro RMN da Bruker 600 MHz, modelo Advance 3D na CAIQ/UnB. A amostra foi solubilizada em tetrahidrofurano deuterado (THF-d<sub>8</sub>) ( $\delta$ TMS = 25,0). O espectro foi obtido com frequência de ressonância de 150 MHz, intervalo entre os pulsos de 1 s e 64 varreduras.

Os espectros RMN <sup>13</sup>C dos Mat foram adquiridos em um espectrômetro Varian 300 MHz, modelo Mercury Plus, na CAIQ/UnB. Para a análise, a amostra foi solubilizada em CDCl<sub>3</sub> e utilizando  $\delta$ TMS = 0,0 como padrão interno.

Os sinais FID foram processados no *software* ACD/NMR Processor Academic Edition.

### 3.3.4. RMN <sup>13</sup>C no estado sólido

A PUAcil\_Mamona foi analisada por RMN <sup>13</sup>C, no estado sólido, com polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS). O experimento foi conduzido em um espectrômetro RMN da Bruker 600 MHz, modelo Advanced 3D, equipado com um rotor de zircônio de 5 mm de diâmetro, com frequências de ressonância igual a 600 MHz para o <sup>13</sup>C, hexametilbenzeno



(HMB) foi utilizado como padrão interno. O espectro foi adquirido com tempo de contato de 4 ms; tempo relaxação de 1 s; tempo de aquisição de 0,05 s e velocidade de 10 kHz. Para o processamento dos dados foi utilizado o programa ACD Labs (1D NMR *processor*). A amostra foi preparada com o empacotamento da PUAcil\_Mamona pura, sem a utilização de nenhum talco.

### **3.3.5. Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG)**

As curvas TG e DTG dos materiais analisados para investigação da estabilidade térmica foram adquiridas em um analisador termogravimétrico Shimadzu, Modelo DTG-60H, na CAIQ/UnB. Cerca de 6 mg de cada amostra foram pesados em cela de platina e os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio (30 mL·min<sup>-1</sup>), com taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 750°C. As temperaturas em que a velocidade de decomposição da amostra é máxima ( $T_d$ ) foram obtidas pelas curvas DTG. As propriedades térmicas foram calculadas com a ajuda do *software* TA-60 (Shimadzu).

### **3.3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)**

As análises de DSC foram realizadas em um calorímetro Shimadzu, Modelo DSC-60, na CAIQ/UnB. Cerca de 6 mg de cada amostra foram acondicionados em celas de alumínio fechadas. As amostras foram resfriadas com nitrogênio líquido a -100°C e, em seguida, aquecidas até 150°C, a 10 °C·min<sup>-1</sup>, em atmosfera de hélio (50 mL·min<sup>-1</sup>). Das duas varreduras feitas, para cada amostra, foi considerada a segunda para obtenção das transições termodinâmicas. As transições termodinâmicas foram obtidas usando o *software* TA-60 (Shimadzu).

Também, foram feitas medidas calorimétricas das PUAcil\_Mamona em um calorímetro Shimadzu, modelo DSC-60A Plus, no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (UFPA). As amostras (aproximadamente, 3 mg), em cadinho de alumínio, foram analisadas, utilizando uma faixa de temperatura de -140 a 200°C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio de 100 mL·min<sup>-1</sup>. A aquisição dos dados e seu tratamento foram realizados no *software* TA60, versão 2.21, também da Shimadzu.

### 3.3.7. Absorção de água

Amostras de 1 cm<sup>2</sup> dos materiais poliméricos obtidos foram mantidas a vácuo, até obter massa constante. Em seguida, foram colocadas em dessecador de vidro com solução aquosa saturada de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (53% de umidade relativa), de acordo com a norma ASTM E 10478. A massa das amostras foi pesada em sucessivos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio. A quantidade de água absorvida foi calculada pela Equação 1:

$$\%A = \left( \frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde, M<sub>t</sub> e M<sub>0</sub> são as massas da amostra após um tempo “t” de exposição a um ambiente com umidade relativa controlada e antes da exposição ao referido ambiente, respectivamente.

Além disso, o coeficiente de difusão da água foi determinado de acordo com a Equação 2:

$$\left( \frac{M_t - M_0}{M_\infty} \right) = \frac{2}{L} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2)$$

Onde, M<sub>∞</sub> é a massa de água absorvida no equilíbrio, L é a espessura do filme polimérico e D é o coeficiente de difusão.

### 3.3.8. Cromatografia de exclusão por tamanho ou cromatografia de permeação em gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) se baseia na separação de moléculas de acordo com os diferentes tamanhos das suas cadeias. É uma análise amplamente utilizada para macromoléculas, pois informa a distribuição das massas molares (DMM).

A DMM (Equação 3) é dada pela razão entre a massa molar ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) e a massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ) ambas determinadas por GPC.<sup>37,38</sup>

$$DMM = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (3)$$

O GPC foi utilizado para analisar as curvas de distribuição das massas molares das PUAcil\_Mamona, onde os valores de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  foram

determinados, utilizando um cromatógrafo Shimadzu LC-20A equipado com um detector de índice de refração (RID-10A) utilizando o solvente THF como fase móvel. As análises foram realizadas à temperatura de 40 °C e com fluxo de solvente de 1 mL·min<sup>-1</sup>. Para a análise, foi injetado, por meio do injetor automático, 100 µL de uma solução obtida a partir das PUAcil\_Mamona a 1 % (m/m) diluído com o mesmo solvente da fase móvel. A fase estacionária utilizada era constituída por três colunas (300 mm x 8 mm) em série (GPC-803, GPC-804 e GPC-805). O poliestireno (PS), com uma faixa de massa molar entre 2.500 e 1.355.000 g·mol<sup>-1</sup>, foi utilizado como padrão para realizar os cálculos das massas molares médias e da massa molar das amostras.

### **3.3.9. Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

As análises de DMA da amostra de PUAcil\_Mamona foram realizadas no equipamento DMA Q800 *equipment*, Módulo DMA *Multi-Frequency-Strain*, com geometria retangular, pelo método *temperature-ramp*, utilizando ar como gás. A frequência definida foi de 20 Hz, com uma tensão de 14,8% uma força de 0,01 N, e tração de 125%. A faixa de temperatura usada foi de -100°C a 100°C, com um crescimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>.

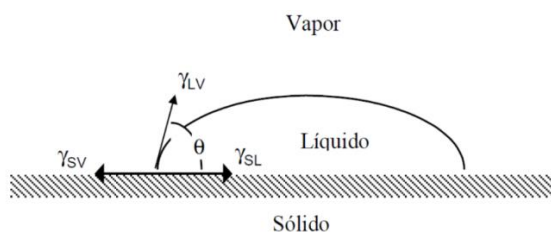
### **3.3.10. Reometria**

O reômetro utilizado foi o Discovery HR series da TA Instruments (Newcastle, DE - USA). As amostras foram cortadas em discos de 40 mm de diâmetro e prensadas entre placas paralelas circulares de aço inoxidável de mesma dimensão. O teste foi realizado com aquecimento de 5 °C·min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente a 80°C com oscilação constante de 10 rad·s<sup>-1</sup>.

### **3.3.11. Teste do ângulo de contato**

O instrumento utilizado foi um Telescópio de ângulo de contato goniômetro com *dispenser* de gotas automatizado da empresa Ramé-hart (Succasunna, NJ - USA). As medidas do ângulo de contato foram feitas utilizando um método de medição direta do ângulo tangente no ponto de contato trifásico em uma queda sêssil. Para as medições de ângulo de contato estático, 2 µL de água foram utilizados em uma superfície plana de polímero. O ângulo de contato foi medido a cada 30 s, totalizando 10 medidas, repetidas para um total de três tentativas.

As amostras PUAcil\_Mamona e Mat\_P\_OMaracujá foram medidas usando o mesmo goniômetro, usando a imagem de vídeo para a medida do ângulo de contato por meio computacional com o uso da equação de Young.<sup>86</sup> A Figura 23 mostra a forma de medida dos parâmetros que são utilizados nos cálculos utilizando equação de Young (Equação 4).



**Figura 23.** Representação das tensões superficiais envolvidas na medida do ângulo de contato.<sup>86</sup>

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \Theta = 0 \quad (4)$$

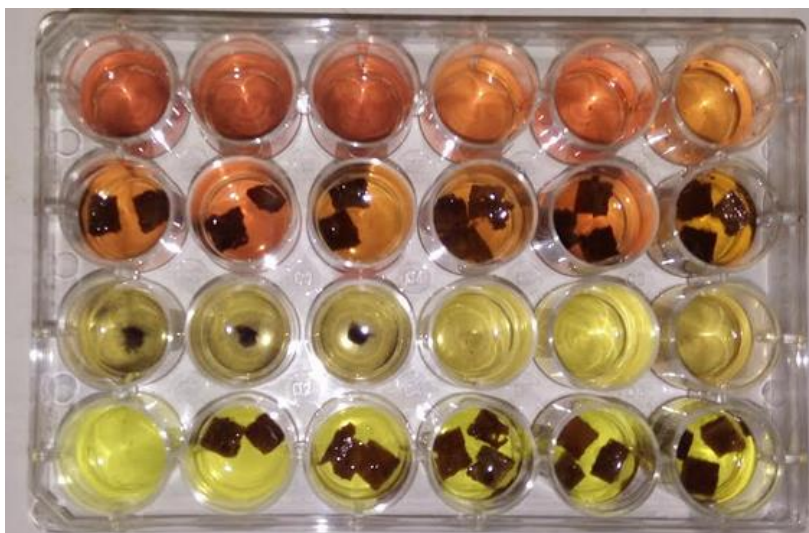
Em que  $\gamma_{SL}$  é a tensão superficial da interface sólido-vapor;  $\gamma_{SV}$  é a tensão superficial da interface líquido-vapor;  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial da interface sólido-líquido.<sup>86</sup>

O objetivo foi observar como uma substância líquida na forma de uma gota se desenvolve em uma superfície de amostra por meio das medidas do ângulo. Para um melhor ajuste, a medida média será discutida nos resultados para entender se as amostras são hidrofílicas ou hidrofóbicas. Neste experimento, foi utilizada apenas a água para as medidas.

### 3.3.12. Teste de citotoxicidade celular com PUAcil\_Mamona

O teste de citotoxicidade celular da PUAcil\_Mamona foi realizado em triplicata com as culturas RAW 264.7 e K562. Amostras da PUAcil\_Mamona foram cortados em quadrados de tamanhos de 0,5 cm x 0,5 cm. Foram criadas três culturas para cada uma das células, onde elas foram expostas a 1, 2 e 3 pedaços das amostras por 24 h (Figura 24).

O teste foi realizado pelo grupo de pesquisa do professor Dr. Ricardo Bentes de Azevedo no Laboratório de Morfologia e Morfogênese da UnB.



**Figura 24.** Imagem do experimento de avaliação da citotoxicidade da PUAcil\_Mamona.

### **3.3.13. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As imagens dos materiais PUAcil\_Mamona com controle de bolhas, PUAcil\_Mamona sem controle de bolhas e Mat\_OMaracujá foram obtidas com um microscópio do modelo JEOL JSM-7600F.

As amostras foram espalhadas no cilindro de metal e revestidas com paládio, aspersão a vácuo da Denton. Todas as amostras foram examinadas com LM (*low imagination*) e MEV (alta ampliação), utilizando o feixe de elétrons de 2 kV e 5 Kv, intensidades que forneceram as melhores imagens.

As análises foram realizadas pelo grupo de pesquisa do professor Dr. Rafael Lopes Quirino, no departamento de química da Georgia Southern University (GSU).

### **3.3.14. Teste de solubilidade com $\text{CHCl}_3$**



















As amostras Mat\_OMaracujá, Mat\_P\_OMaracujá, Mat\_ALinoleico, Mat\_E\_AcLinoleico, Mat\_P\_E\_AcLinoleico, Mat\_AcOleico, Mat\_E\_AcOleico, Mat\_P\_E\_AcOleico, Mat\_AcPalmítico e Mat\_E\_AcPalmítico foram submetidas ao teste de solubilidade em  $\text{CHCl}_3$ , tendo em vista que são materiais obtidos pela nova metodologia de polimerização, utilizada nesta pesquisa. O teste foi realizado para observar a solubilidade dos materiais e possibilitar as análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

As amostras Mat\_E\_AcRicinoleico, Mat\_E\_AcLinoleico, Mat\_E\_AcOleico, Mat\_P\_E\_AcRicinoleico, Mat\_P\_E\_AcLinoleico e Mat\_P\_E\_AcOleico, foram, clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) submetidas ao teste de solubilidade nos seguintes solventes: Tetrahydrofurano (THF), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), éter etílico [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ] e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ).



















Para o teste, foram pesados 5 a 8 mg das amostras e dissolvidos em 2 g de  $\text{CHCl}_3$ , colocados em tubos de eppendorfs de 1,5 mL. A solução foi submetida a um banho de ultrassom por 30 min sem aquecimento.

As Tabelas 5 e 6 mostram as imagens digitais dos resultados dos testes de solubilidade dos materiais em diversos solventes.

**Tabela 5.** Imagens digitais dos testes de solubilidade dos materiais originados dos ésteres dos ácidos graxos.

	$\text{CHCl}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	THF	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
<b>Mat_E_AcRicinoleico</b>						
<b>Mat_E_AcLinoleico</b>						
<b>Mat_E_AcOleico</b>						

**Tabela 6.** Imagens digitais dos testes de solubilidade dos materiais originados dos polióis dos ésteres dos ácidos graxos.

	$\text{CHCl}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	THF	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
<b>Mat_P_E_AcRicinoleico</b>						
<b>Mat_P_E_AcLinoleico</b>						
<b>Mat_P_E_AcOleico</b>						

**Capítulo 4**  
***RESULTADOS E DISCUSSÕES***



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

#### 4.1.1. Óleo de mamona e ureia

Para a caracterização estrutural dos materiais de partida, foi utilizada inicialmente a espectroscopia no FT-IR. No espectro FT-IR do OMa (Figura 24), é possível observar estiramentos característicos de triglicerídeos de ácidos graxos insaturados, no caso em questão do ácido ricinoleico.

Na Figura 25, observa-se uma banda de estiramento OH em  $3405\text{ cm}^{-1}$ , o estiramento das ligações  $\text{sp}^2$  ( $=\text{CH}$ ) em  $3010\text{ cm}^{-1}$  e ligações  $\text{CH sp}^3$  podem ser vistas em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ . A banda de estiramento característica de grupo éster  $\text{C}=\text{O}$  ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) é bem definida e intensa. Também há a presença do dobramento de grupos metileno ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) e grupos metila ( $1375\text{ cm}^{-1}$ ), bem como o movimento de rotação em  $720\text{ cm}^{-1}$ , que são comuns em moléculas com quatro ou mais grupos  $\text{CH}_2$ .<sup>87,88</sup> Essas e outras atribuições das bandas do espectro FT-IR do óleo de mamona (OMa) estão descritas na Tabela 7.

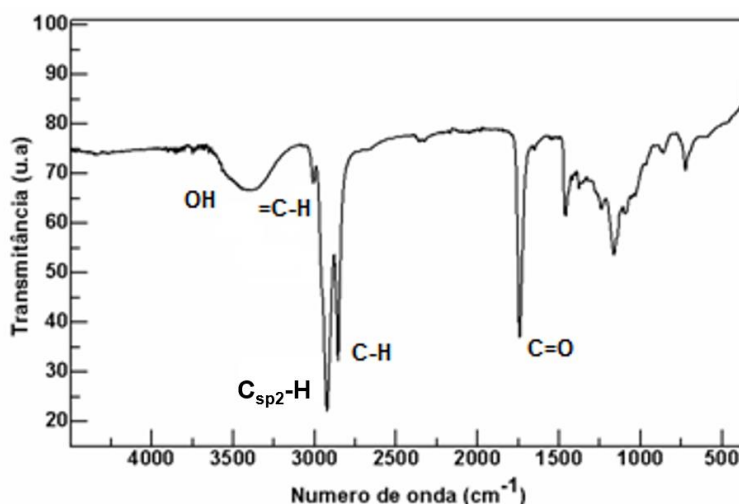
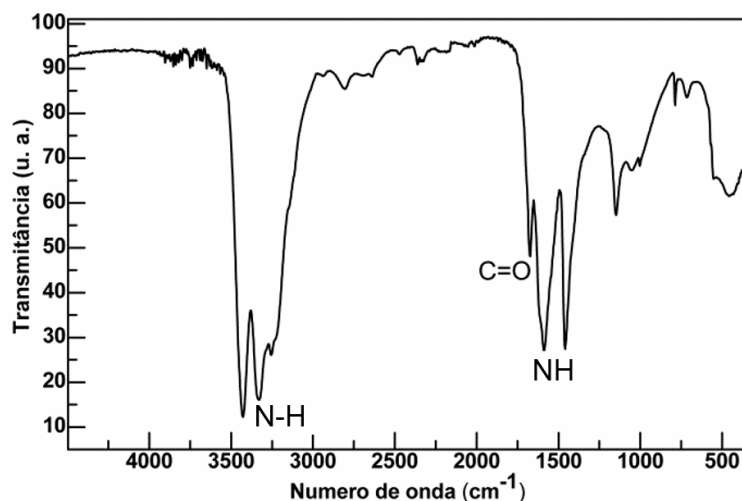


Figura 25. Espectro no FT-IR do OMa.

**Tabela 7.** Principais bandas de absorção no FT-IR para o OMa, com suas respectivas atribuições.<sup>89,90</sup>

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3400	Estiramento simétrico OH
3009	Estiramento C-H da ligação dupla ( <i>cis</i> ) =C-H
2955	Estiramento assimétrico CH <sub>3</sub>
2924	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>
2854	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>
1746	Estiramento do grupo C=O de éster
1651	Estiramento C=C ( <i>cis</i> )
1463	Deformação de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> alifáticos
1377	Deformação simétrica de CH <sub>3</sub>
1230	Deformação de CH <sub>2</sub>
1163	Deformação assimétrica C-O
721	Deformação de CH <sub>2</sub>

O espectro FT-IR da ureia é mostrado na Figura 26, onde é possível destacar os seguintes estiramentos: referentes a amidas primárias (-NH<sub>2</sub>), em 3420 cm<sup>-1</sup> e 3330 cm<sup>-1</sup>; amida C=O, em 1676 cm<sup>-1</sup> e 1456 cm<sup>-1</sup> e referentes à ligação C-N, em 1007 cm<sup>-1</sup>. Além disso, destacam-se as duas bandas de dobramento fora do plano de NH<sub>2</sub> em 1150 cm<sup>-1</sup> e 1050 cm<sup>-1</sup>, bem como a vibração no plano, em 710 cm<sup>-1</sup>, relacionada ao N(CO)N.<sup>89,91</sup>



**Figura 26.** Espectro no FT-IR da ureia.

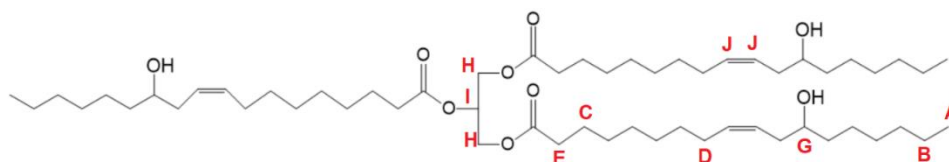
Com o intuito caracterizar de forma mais ampla os materiais de partida, foi utilizada a técnica de espectroscopia de RMN, que agrega maior confiança aos

materiais obtidos pelas reações posteriores. Então, foram feitas análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  dos materiais de partida.

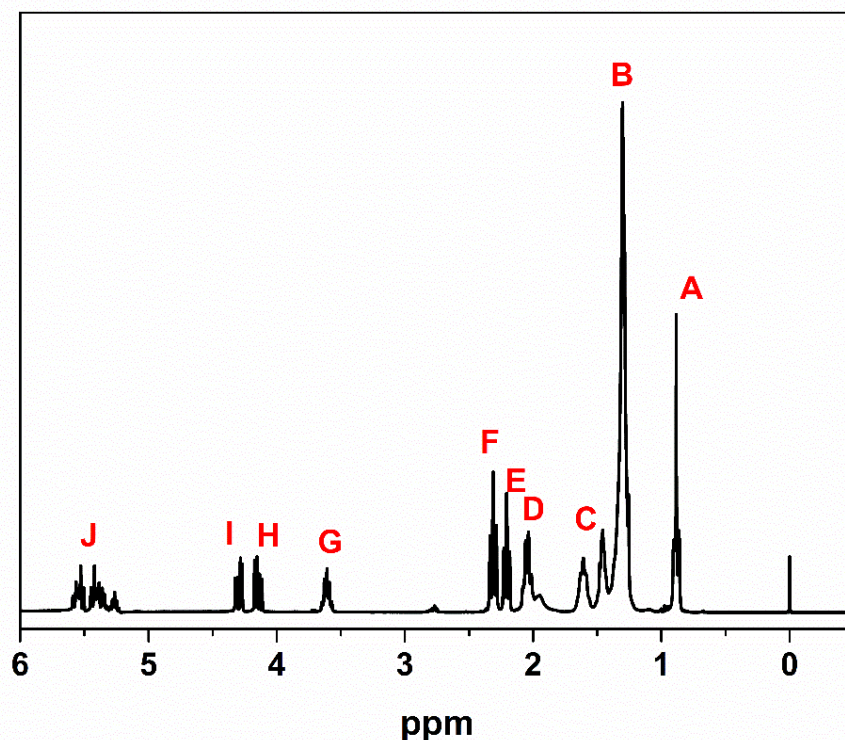
Na Tabela 8, estão listados os sinais dos prótons característicos dos óleos vegetais que estão indicados nas Figuras 27 e 28.

**Tabela 8.** Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  característicos de um espectro de óleo vegetal.<sup>89,90</sup>

Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural da Figura 27
0,97	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	A
1,20-1,30	$\text{CH}_2$	B
1,60	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	C
2,00	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	D
2,20	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	E
2,35	$\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}-\text{OH}$	F
3,5	$\text{CH}-\text{OH}$	G
4,10-4,30	$\text{CH}_2\text{OCOR}$ (metilênicos do glicerol)	H
5,25	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (metínico do glicerol)	I
5,30-5,40	$\text{CH}=\text{CH}$	J



**Figura 27.** Estrutura de um provável triglicerídeo do OMa.



**Figura 28.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do OMa com identificação dos seus sinais.

Os dados resultantes das Figuras 25, 26 e 28, confirmam as estruturas do OMa e da ureia, materiais iniciais da síntese.

O óleo de mamona (OMa) e a ureia foram caracterizados também por TG e DTG. Nas curvas TG e DTG do OMa (Figura 29), observa-se que ele apresenta apenas uma etapa de decomposição térmica e uma boa estabilidade térmica, tendo em vista que sua  $T_{onset}$  é próxima de  $350^\circ\text{C}$ . A curva DTG do OMa mostra que as reações de decomposição térmica se sobrepõem nesta única etapa. Estas reações podem ser relacionadas à decomposição dos ácidos graxos insaturados, dos ácidos graxos saturados e das cadeias carbônicas. O valor da  $T_d$  é próximo a  $390^\circ\text{C}$  e a decomposição total gerou uma perda de massa de 95%. Sugere-se que a boa estabilidade térmica do OMa está relacionada à sua estrutura triglicérida.

A decomposição térmica da ureia está mostrada nas curvas TG e DTG da Figura 30, onde é possível observar três etapas.

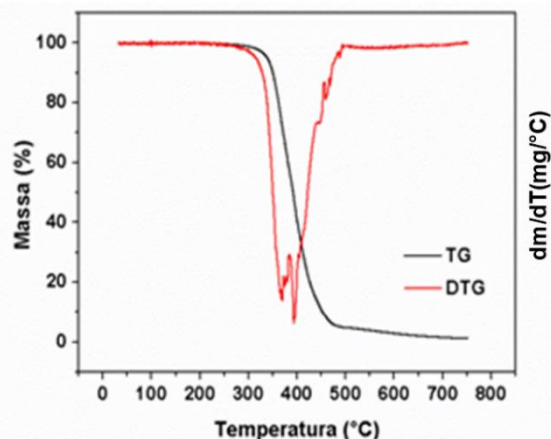


Figura 29. Curvas TG e DTG do OMa.

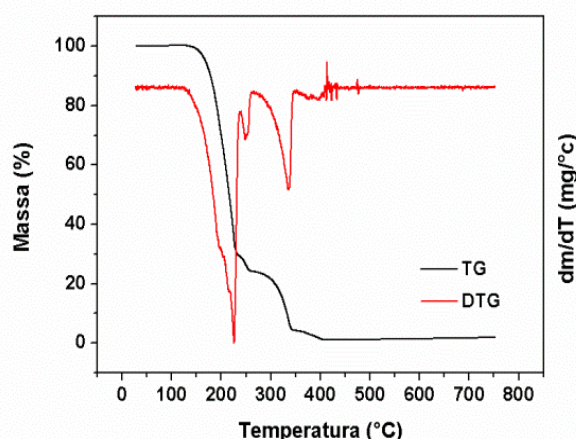


Figura 30. Curvas TG e DTG da ureia.

A primeira etapa é a mais expressiva e é relacionada à perda de  $\text{NH}_3$ , com  $T_d$  próxima a  $225^\circ\text{C}$ . Ela é seguida por uma pequena decomposição, que pode estar associada a uma decomposição secundária dessa primeira etapa. A terceira ocorre com  $T_d$  em  $335^\circ\text{C}$  e representa a decomposição do material restante, visto que a curva TG foi realizada com a ureia seca, não existindo água presente para a formação de algum subproduto. Na curva DTG da ureia (em vermelho) (Figura 30), as três etapas são vistas com mais evidência.

A ureia foi analisada por DSC e sua curva (Figura 31) apresenta uma transição termodinâmica endotérmica entre  $109^\circ\text{C}$  e  $136^\circ\text{C}$ , característica da sua fusão. A  $T_m$  da ureia nessa curva tem um valor de  $130^\circ\text{C}$  e corresponde com o valor descrito na literatura.<sup>91,92</sup>

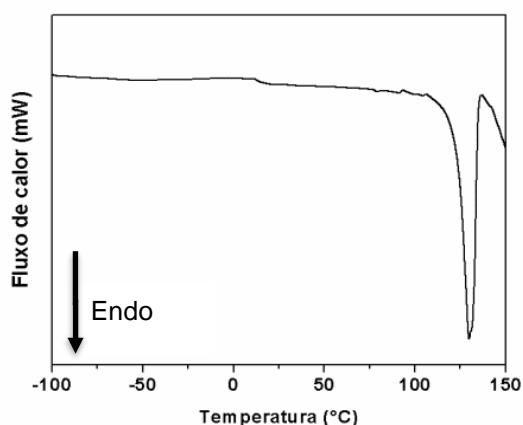


Figura 31. Curva DSC da ureia.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DA PUAcil\_Mamona

Utilizando a metodologia da reação de polimerização descrita na Parte Experimental no item 3.2.1, foi obtido um material originado do óleo de mamona (OMa), ureia e o catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ . A Figura 32 mostra de forma resumida a reação de síntese da PUAcil, denominada agora PUAcil\_Mamona, e a sua estrutura final, proposta com base em um mecanismo que será apresentado posteriormente.

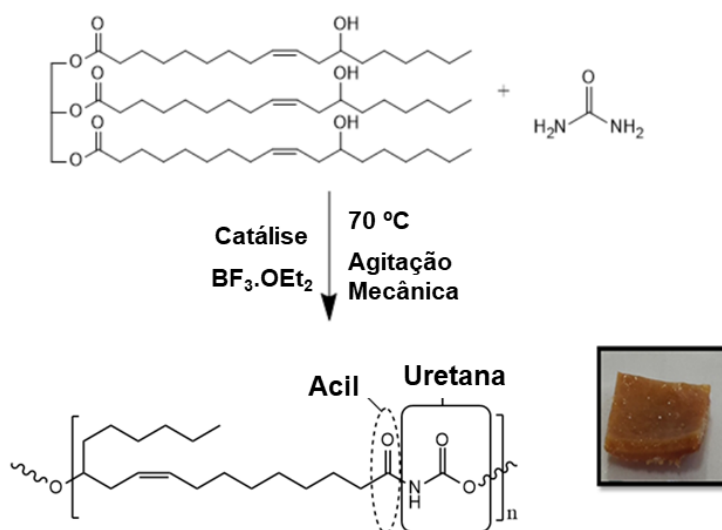


Figura 32. Esquema da síntese da PUAcil\_Mamona.<sup>93</sup>

O espectro no FT-IR da PUAcil\_Mamona (Figura 33) mostra 3 picos na região entre  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1670\text{ cm}^{-1}$ , relacionados aos estiramentos de carbonila:  $1740\text{ cm}^{-1}$  caracteriza o éster carboxílico atribuído ao grupo éster da estrutura da PUAcil\_Mamona e possivelmente do OMa residual, além de subprodutos de monoglicerídeo;  $1700\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionado ao grupo carbamato da formação da ligação de uretano<sup>87,88,94-96</sup> e  $1670\text{ cm}^{-1}$  provavelmente corresponde à ureia residual.<sup>91</sup>

É possível ainda observar, no espectro de FT-IR da PUAcil\_Mamona uma importante banda de estiramento em  $3320\text{ cm}^{-1}$  junto com um harmônico de banda de dobramento em  $1580\text{ cm}^{-1}$  (N-H) e ressonância de Fermi em  $3210\text{ cm}^{-1}$ , características da formação de uma amida secundária. A banda próxima a  $3320\text{ cm}^{-1}$  possui um único pico<sup>89</sup> diferente do duplo pico observado na ureia na mesma região (Figura 26). No entanto, um pequeno pico, em  $3480\text{ cm}^{-1}$ , se

sobrepõe a ela, que deve estar associado à ureia residual, porém deslocado de sua posição original.<sup>89</sup>

Importante notar que as bandas de estiramento entre  $3480\text{ cm}^{-1}$  e  $3210\text{ cm}^{-1}$  (amida primária, amida secundária e harmônica) podem estar sobrepostas ao pico relativo à hidroxila, próximo a  $3400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>94</sup> Outra indicação da formação de amida secundária é a pequena banda em  $1570\text{ cm}^{-1}$ , associada ao dobramento C-N combinado com o dobramento N-H que é uma banda muito intensa no espectro FT-IR da ureia (Figura 26).<sup>97,98</sup> Sendo assim, o aparecimento do estiramento carbamato carbonil, além do estiramento amida secundária, e a formação do grupo carbamato da PUAcil\_Mamona podem ser confirmados.

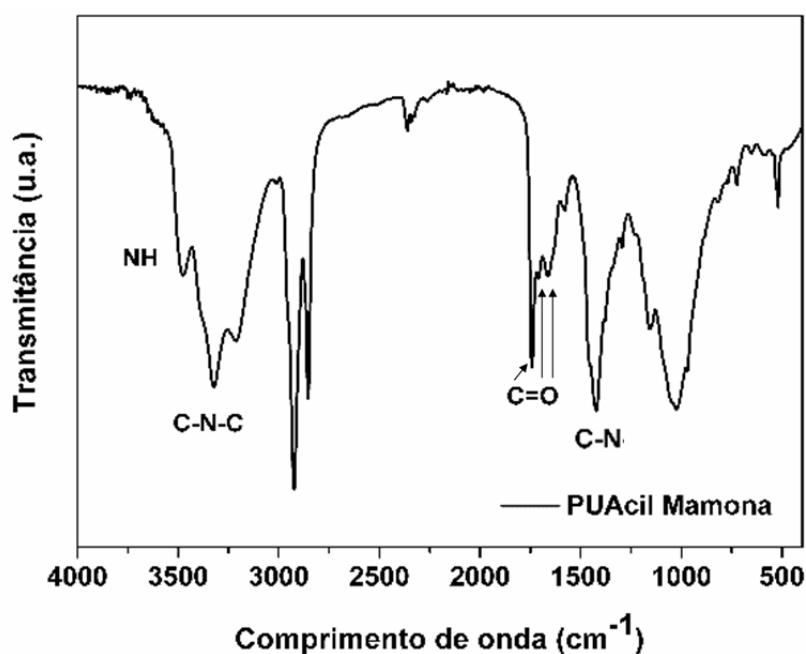


Figura 33. Espectro no FT-IR da PUAcil\_Mamona.

Os valores dos números de onda apresentados na discussão do espectro no FT-IR da PUAcil\_Mamona estão listados na Tabela 9 com suas respectivas atribuições. Essas bandas de absorção no FT-IR confirmam o sucesso da formação de um polímero sem a utilização de isocianato.

**Tabela 9.** Principais bandas de absorção no FT-IR do espectro apresentado na Figura 32, com suas respectivas atribuições <sup>89,90</sup>

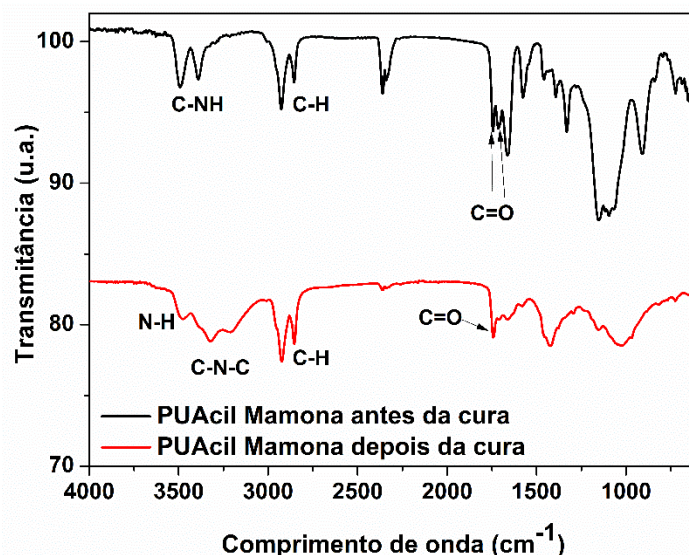
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
1680-1630	Estiramento C-O de amida.
3350-3180	Estiramento, com duas bandas, N-H em amidas primárias (-NH <sub>2</sub> ).
1640-1550	Deformação N-H de amidas primárias e secundárias.
1750-1735	Estiramento C=O de éster alifático.
3400-3300	Estiramento O-H com ligação de hidrogênio.
1440-1220	Deformação C-O-H.
1260-1000	Estiramento C-O de álcool.
1009	Estiramento C-O referente a alcoóis secundários.
3400	<i>Overtone</i> de C=O de ésteres
3009	Estiramento C-H da ligação dupla ( <i>cis</i> ) =C-H
2955	Estiramento assimétrico CH <sub>3</sub>
2924	Estiramento assimétrico CH <sub>2</sub>
2854	Estiramento simétrico CH <sub>2</sub>
1746	Estiramento do grupo C=O de éster
1651	Estiramento C=C ( <i>cis</i> )
1463	Deformação de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> alifáticos
1377	Deformação simétrica de CH <sub>3</sub>
1230	Deformação de CH <sub>2</sub>
1163	Deformação assimétrica C-O
721	Deformação de CH <sub>2</sub>

Foi realizado o FT-IR da PUAcil\_Mamona antes e depois da cura, para uma melhor compreensão da importância da cura na síntese do material obtido (Figura 34). Importante notar que a Figura 32 mostra a PUAcil\_Mamona após o processo de cura.

Na Figura 34 é possível perceber que no espectro FT-IR da PUAcil\_Mamona, antes da cura, há o aparecimento dos estiramentos em 3480 cm<sup>-1</sup> e 3380 cm<sup>-1</sup>, referentes à ligação C-NH de amidas primárias.<sup>89,90</sup> Além disso, pode-se observar o aparecimento dos estiramentos das três carboxilas já definidas anteriormente, porém a carbonila em 1670 cm<sup>-1</sup> aparece mais intensa que as demais. Tal observação sugere que antes da cura não ocorre completamente a reação de formação da PUAcil\_Mamona, visto que tal carbonila é referente à ureia residual. No entanto, após a cura da PUAcil\_Mamona, percebem-se, no seu espectro FT-IR (Figura 34), a formação da amida secundária e uma considerável diminuição na intensidade do



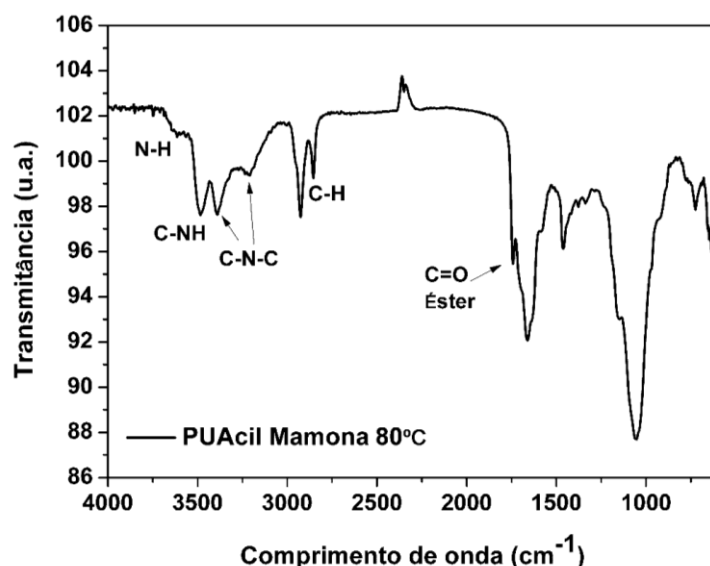
estiramento em  $1670\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a cura do material sintetizado é uma etapa importante para a obtenção da PUAcil\_Mamona, pois é nesse momento, provavelmente, que a reação finaliza.



**Figura 34.** Espectros no FT-IR da PUAcil\_Mamona, antes e depois da cura.

Com o intuito de verificar a melhor temperatura para a realização da cura da PUAcil\_Mamona, foi usada a temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$ , ao invés de  $100^{\circ}\text{C}$ . No espectro FT-IR da PUAcil\_Mamona com cura a  $80^{\circ}\text{C}$  (Figura 35), é possível observar estiramentos de duas carbonilas, a de éster ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) e a caracterizada como ureia residual ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ). Importante notar que o estiramento em  $1670\text{ cm}^{-1}$  mostra uma intensidade bem maior comparada ao da PUAcil\_Mamona curada de  $100^{\circ}\text{C}$  (Figura 33). Isso sugere que a ureia não reagiu completamente na cura a  $80^{\circ}\text{C}$ , indicando que esta temperatura não é suficiente para a formação completa da PUAcil\_Mamona.

Também é importante notar que, na região de  $3040\text{ cm}^{-1}$  a  $3800\text{ cm}^{-1}$ , há sobreposição de diversos estiramentos característicos de amidas primárias e secundárias; outra sobreposição referente ao pico da ligação N-H em  $3600\text{ cm}^{-1}$ ; estiramentos da ligação C-N-C em  $3212\text{ cm}^{-1}$  e  $3380\text{ cm}^{-1}$ ; e estiramentos em  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  da ligação C-NH. Esses resultados corroboram com os dados já mencionados de que a temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  é insuficiente para a cura do material.



**Figura 35.** Espectro no FT-IR da PUAcil\_Mamona com cura realizada a 80°C.

Avaliando visualmente o material formado a 80°C (Figura 36), nota-se a formação de um material provavelmente polimérico, porém com características diferentes do material obtido com cura a 100°C. A PUAcil\_Mamona com cura a 80°C apresentou uma textura viscosa ao contrário da PUAcil\_Mamona curada a 100°C, uma provável indicação de que a reação é mais completa a 100°C.

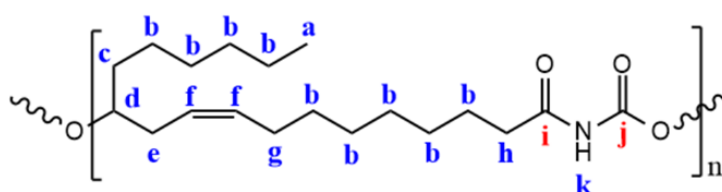


**Figura 36.** Imagem digital da PUAcil\_Mamona com cura realizada a 80°C

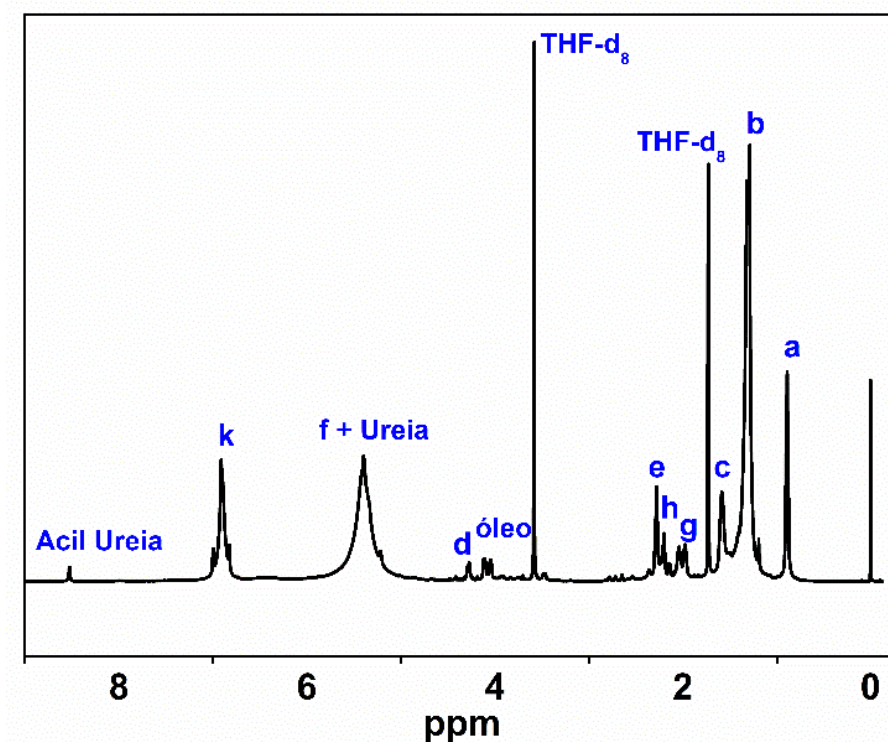
Com o intuito de confirmar a estrutura química da PUAcil\_Mamona, foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . É importante salientar que a solubilidade do material em questão foi parcial em THF, ou seja, a caracterização ocorreu apenas com a parte solúvel do material. Os prótons listados na Tabela 7 são relacionados aos sinais característicos da PUAcil\_Mamona indicados nas Figuras 37 e 38.

**Tabela 10.** Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  característicos do espectro da PUAcil\_Mamona.<sup>89,90</sup>

$\delta$ (ppm)	$^1\text{H}$	Figura 38
0,87	$\text{CH}_3$	a
1,3	$\text{RCH}_2\text{R}$	b
1,58	$\text{RCH}_2\text{CHOR}$	c
2,0	$\text{RCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{R}$	g
2,2-2,3	$\text{RCH}_2\text{CHOCH}_2\text{R}$ e $\text{RCH}_2\text{C}=\text{ONR}$	h, e
4,3	$\text{R-CHOR}$	d
5,4	$\text{RCH}=\text{CHR}$	f
6,9	$\text{RCONHCOR}$	k



**Figura 37.** Estrutura do mero da PUAcil\_Mamona com os sinais indicados referentes ao espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



**Figura 38.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da amostra de PUAcil\_Mamona.<sup>93</sup>

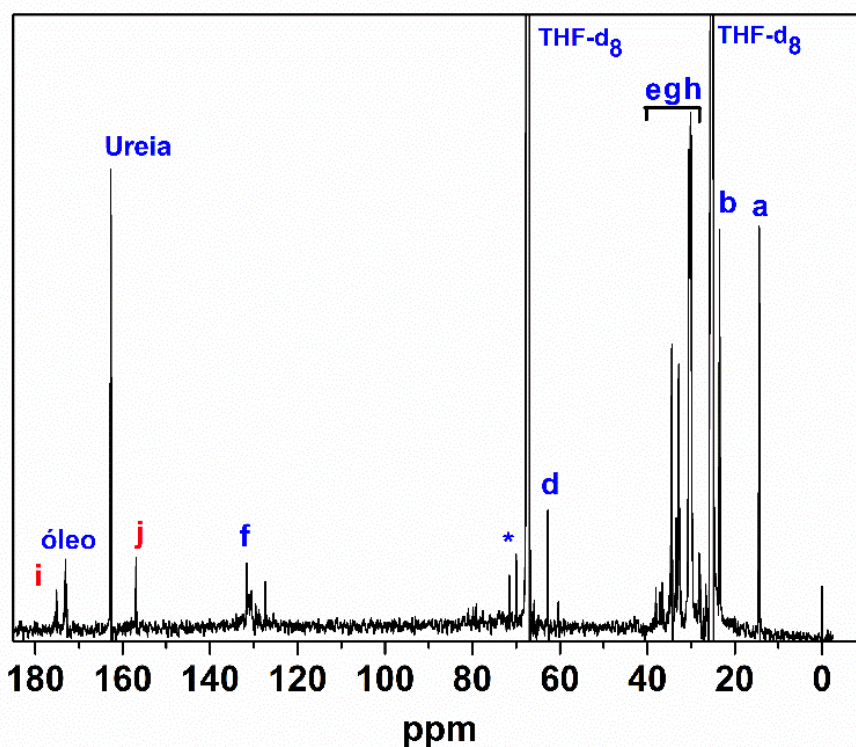
No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 37), observam-se os deslocamentos químicos característicos em 8,5 ppm ( $\text{RCONHCOR}$ ), 6,9 ppm ( $\text{RCONHCOR}$ ),

4,3 ppm (R-**CHOR**) e 1,58 ppm (R**CH<sub>2</sub>C=ONR**). Estes sinais confirmam a estrutura da PUAcil\_Mamona e foram conferidos por trabalhos anteriores.<sup>99-108</sup>

Na Tabela 11, estão listados os sinais dos carbonos característicos da PUAcil\_Mamona elucidados na Figura 39. No espectro de <sup>13</sup>C NMR (Figura 39) é possível observar os deslocamentos químicos de carboxila em 157 ppm (RNH**C=OOR**) e 175 ppm (R**C=ONHR**) que também confirmam a estrutura proposta.

**Tabela 11.** Deslocamentos químicos de RMN <sup>13</sup>C característicos do espectro da PUAcil\_Mamona.<sup>89,90</sup>

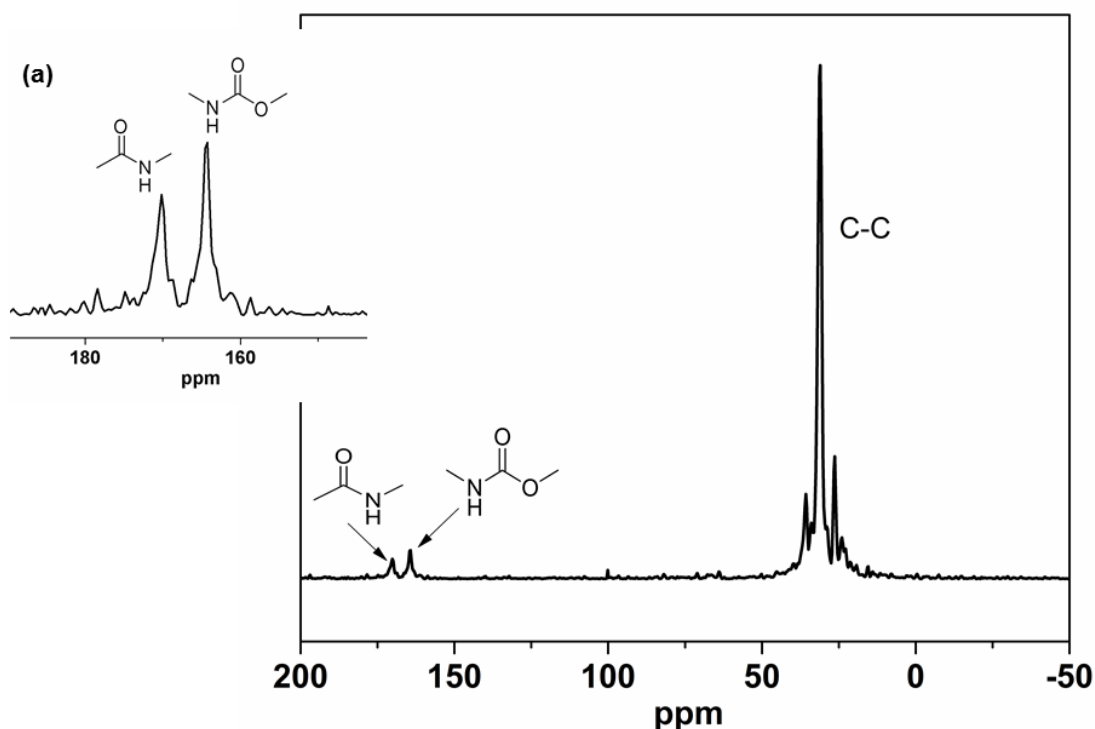
$\delta$ (ppm)	<sup>13</sup> C	Figura 39
14,2	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub></b>	a
23,6	<b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>R</b>	b
30,1-30,5	<b>RCH<sub>2</sub>C=CCH<sub>2</sub>R</b>	g
33-37	<b>RCH<sub>2</sub>C=ONR</b>	h
62,7	<b>R-CHOR</b>	d
69-71	<b>RCH<sub>2</sub>-OH</b>	*
127-132	<b>RCH=CHR</b>	f
157	<b>RNHCOOR</b>	j
175	<b>RC=ONHR</b>	i



**Figura 39.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C da amostra de PUAcil\_Mamona.<sup>93</sup>

Importante notar que no espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 38) o deslocamento em 5,4 ppm e o sinal de RMN  $^{13}\text{C}$  em 162 ppm (Figura 39) mostram a presença de ureia residual no material. Além disso, os sinais de RMN  $^{13}\text{C}$  em 61-67 ppm (RCH<sub>2</sub>-OH) e 172 ppm (RCOOR) evidenciam óleo de mamona (OMa) residual e/ou monoglicerídeo.

Considerando a solubilidade parcial da PUAcil\_Mamona em THF, foi utilizado o RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido de PUAcil\_Mamona (Figura 40) para caracterizar toda a estrutura, ou seja, suas cadeias solúveis e insolúveis. De acordo com a Figura 40, observa-se que o material apresentou sinais em 170 ppm e 165 ppm, correspondendo aos carbonos carbonílicos da amida e do carbamato, respectivamente. Além disso, os sinais entre 38 ppm e 22 ppm estão relacionados aos carbonos  $\text{sp}^3$ . O aparecimento de um sinal de carbamato (expandido na Figura 40a) é uma forte evidência da formação de PUAcil\_Mamona suportada com os dados de FT-IR e considerando a aquisição de bons sinais usando a técnica de RMN no estado sólido.

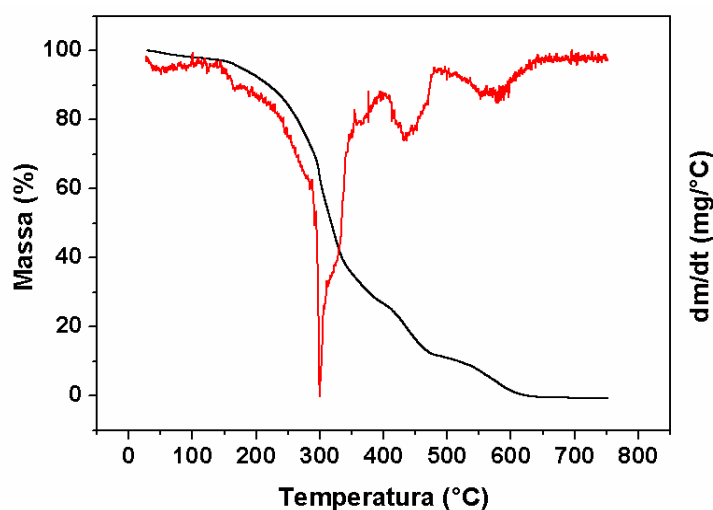


**Figura 40.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , no estado sólido, da PUAcil\_Mamona.<sup>93</sup>

As curvas TG e DTG da PUAcil\_Mamona estão apresentadas na Figura 41 e nelas se percebe que o material apresenta três etapas de decomposição. A primeira com  $T_d$  próxima a 200°C, a segunda etapa a 376°C e a terceira em,

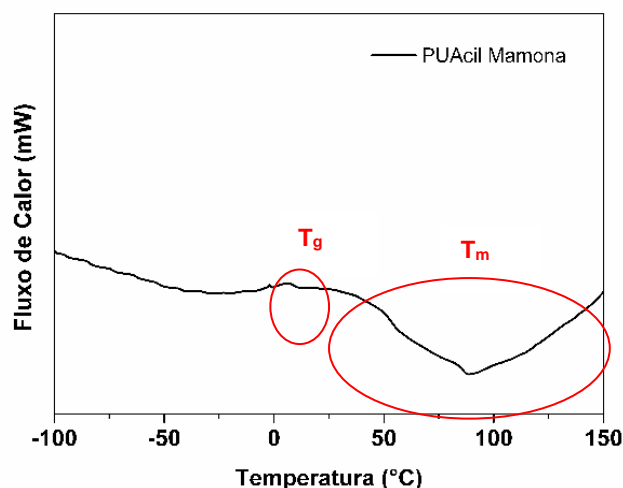
aproximadamente, 497°C. As correspondentes perdas de massa das três etapas são cerca de 60%, 25% e 13%, respectivamente. As etapas de decomposição térmica estão provavelmente associadas à quebra dos segmentos rígidos das ligações uretanas, seguida da quebra dos segmentos flexíveis das cadeias carbônicas do polioli.

A PUAcil\_Mamona mostra ter uma boa estabilidade térmica, que pode ser atribuída à quantidade de ligações cruzadas presentes nas cadeias do polímero.



**Figura 41.** Curvas TG e DTG do material PUAcil\_Mamona

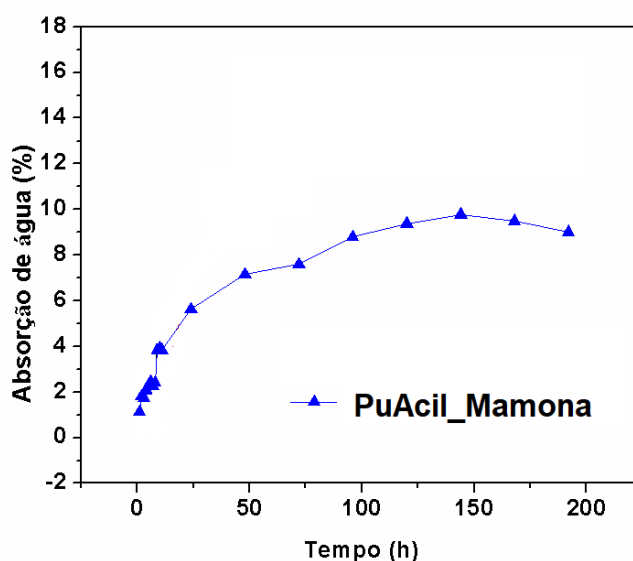
Para o material PUAcil\_Mamona, foi também realizada a análise calorimétrica e a sua curva DSC, que foi feita no Laboratório de Cromatografia do Instituto de Geociências da UFPA, está apresentada na Figura 42. Observa-se que a PUAcil\_Mamona possui uma discreta  $T_g$ , próxima a 10°C, e um pico endotérmico bastante largo que pode ser indicativo da presença de domínios cristalinos na estrutura da PUAcil\_Mamona e ureia remanescente da reação, pois a sua fusão ocorre próxima a 130°C.<sup>91,92</sup>



**Figura 42.** Curva DSC da PUAcil\_Mamona.

Para a avaliação da absorção de água da PUAcil\_Mamona, foram realizadas medidas de absorção de umidade até 200 h, com atmosfera controlada e umidade de 53%.<sup>109</sup> O material exibiu bons resultados de resistência à absorção de umidade. Isso corrobora com os dados obtidos na análise por TG, tendo em vista sua estabilidade térmica elevada, com a primeira  $T_d$  acima de 300°C, podendo-se inferir que o material possui um bom empacotamento de cadeias em sua estrutura com a presença de ligações cruzadas, as quais dificultam a absorção de umidade.

A Figura 43 apresenta a absorção de água da umidade de ar relacionado o ganho de massa em função do tempo. Observa-se que estabilização de massa se iniciou após cerca de 140 h de exposição à umidade.



**Figura 43.** Curva de absorção de água da PUAcil\_Mamona.

A PUAcil\_Mamona apresentou uma baixa taxa de absorção com máximo de, aproximadamente, 10%. Este fato sugere que o material possui um grande empacotamento das cadeias formadas, ou uma grande quantidade de ligações cruzadas. Portanto, o material apresentou uma estabilidade à umidade relativamente baixa.

Por apresentar esse comportamento de baixa absorção de água relativa à exposição ao ar, uma possível aplicação para o material seria sua utilização como sensores de umidade, sabendo-se que esse uso das PUs já é investigado na literatura.<sup>110</sup> Considerando que o material possui uma síntese rápida, barata e ambientalmente favorável, tais características se tornam extremamente atrativas para a indústria.

O mecanismo envolvido no processo de difusão com o tempo foi avaliado pela Equação 4, utilizando uma exponencial simples.

$$\left( \frac{M_t - M_0}{M_{eq}} \right) = kt^n \quad (4)$$

Em que:

**M<sub>t</sub>** é a massa da amostra, após um tempo “t” de exposição a um ambiente com umidade relativa controlada;

**M<sub>0</sub>** é a massa da amostra antes da exposição ao referido ambiente;

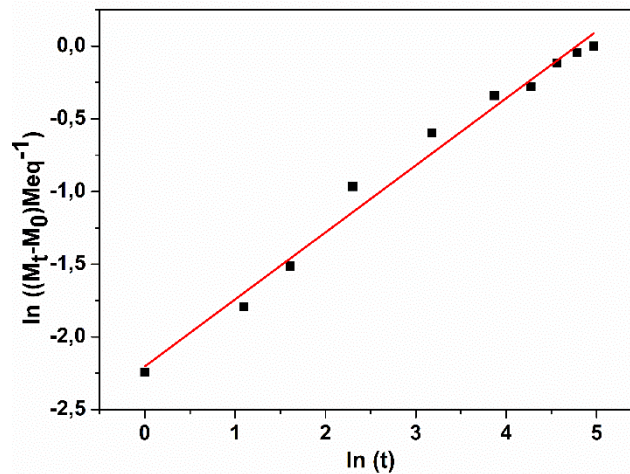
**M<sub>eq</sub>** é a massa de água absorvida no equilíbrio;

**n** é o expoente de difusão;

**k** é a constante de difusão, que caracteriza a matriz do polímero.

O expoente de difusão (n) pode ser comparado com o coeficiente angular da reta obtida, quando é traçado o gráfico  $\ln (M_t - M_0 / M_{eq})$  versus  $\ln (t)$  e a constante k pode ser obtida da interseção na ordenada.<sup>109,111</sup> A Figura 44 mostra os dados linearizados da amostra PUAcil\_Mamona.





**Figura 44.** Linearização dos dados de absorção de água para PUAcil\_Mamona.

A PUAcil\_Mamona apresentou um valor de  $n$  igual a 0,45224 e um coeficiente de correlação  $R^2$  0,98396, sugerindo um comportamento Fickiano.<sup>111–115</sup>

As difusões foram classificadas em três tipos de acordo com as taxas relativas de difusão e a taxa de relaxação polimérica. As classificações podem ser: difusão Fickiana (ou Caso I), difusão do Caso II ou não-Fickiana (anômala).<sup>111</sup>

No Caso I ou difusão Fickiana, a taxa da difusão do solvente é muito menor do que a taxa de relaxação do polímero.<sup>111</sup> Na difusão do Caso II, a taxa de difusão é muito maior do que a taxa de relaxação do polímero.<sup>111</sup> Enquanto, na difusão não-Fickiana ou anômala a taxa de difusão e de relaxação do polímero é comparável.<sup>111</sup>

Em termos quantitativos a difusão de Caso I apresenta valores de  $n = 0,5$ . Já difusão do Caso II apresenta valores de  $n = 1$  e na difusão não-Fickiana apresenta valores intermediários de  $n$ , entre 1 e 0,5.

Importante notar que na difusão de Caso I o sistema é controlado pelo coeficiente de difusão, já a difusão de Caso II será o comportamento polimérico com relação a fronteira de gel inchado e a parte vítrea do polímero.<sup>111–115</sup>

Como já explicitado a difusão de Fickiana, classificação da PUAcil\_Mamona, é caracterizada por uma taxa de difusão do solvente mais lenta do que a taxa de relaxação do polímero.<sup>111–115</sup> Os movimentos moleculares aleatórios são os principais responsáveis pela difusão e o movimento da matéria de uma parte para outra.<sup>111–115</sup>

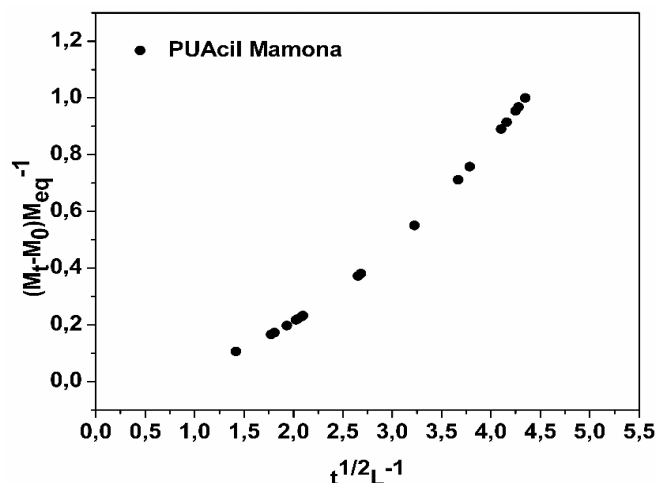
A velocidade de difusão em um material depende da homogeneidade do material, da presença de grupos capazes de formar ligações de hidrogênio com a água, da polaridade de alguns grupos moleculares, da  $T_g$  e da cristalinidade.<sup>111-115</sup>

O coeficiente de difusão (D) expressa a capacidade da água se difundir pelo material, que pode ser determinado pelo rearranjo da Equação 4, na forma de uma equação linear, obtendo-se a Equação 5:

$$\left( \frac{M_t - M_0}{M_{eq}} \right) = \frac{4}{\pi^{1/2}} \times D^{1/2} \times \frac{t^{1/2}}{L} \quad (5)$$

Onde, L é a espessura do material e D é o coeficiente de difusão.<sup>111-115</sup>

A Figura 45 apresenta a curva de sorção  $(M_t - M_0)/M_{eq}$  em função de  $t^{1/2}/L$  para o material PUAcil\_Mamona, onde é possível observar que o coeficiente de difusão estaria relacionado a fatores como o volume livre e a  $T_g$ , visto que os espaços não preenchidos do material e sua estrutura semicristalina, respectivamente, dificultam a difusão de água no material.



**Figura 45.** Curva da cinética de sorção para PUAcil\_Mamona.

Para confirmar que a PUAcil\_Mamona é de fato um polímero, foram realizadas as medidas das suas massas molares por GPC. A Figura 46 mostra a curva de distribuição da massa molar. Os valores das massas molares médias e da polidispersividade, definidas no item 3.3.8 da Parte Experimental, estão apresentados na Tabela 12.

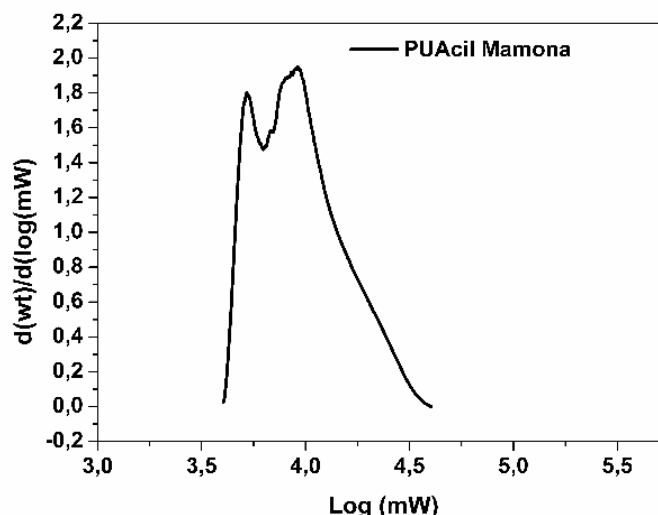


Figura 46. Curva GPC para PUAcil\_Mamona.

Tabela 12. Massas molares médias e polidispersividade da PUAcil\_Mamona, obtidas por GPC.

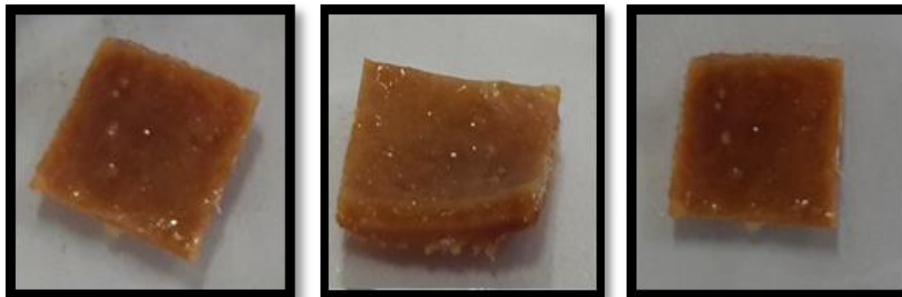
Amostra	$\overline{MM}$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$(\overline{M}_w / \overline{M}_n)$
PUAcil_Mamona	13.500	8.450	10.500	1,2

De acordo com curva de distribuição de massa molar (Figura 45) e os dados apresentados na Tabela 12, confirma-se que a PUAcil\_Mamona é um polímero de acordo com os valores das massas molares médias obtidos acima de 10.000 g·mol<sup>-1</sup>, embora a  $\overline{M}_n$  tenha valor menor que 10.000 g·mol<sup>-1</sup>.<sup>18,19</sup> É importante salientar que, por apresentar uma solubilidade parcial em THF, a análise foi realizada apenas com as porções de cadeias solúveis, fato que pode justificar uma  $\overline{M}_n$  menor que 10.000 g·mol<sup>-1</sup>.<sup>18,19</sup> Outra observação importante é o comportamento da curva, monomodal com ombros.<sup>18,19</sup> A PUAcil\_Mamona apresenta uma relativa homogeneidade no tamanho das cadeias que é observado pelo valor da polidispersividade de 1,2. Considerando ainda o fato da solubilidade parcial, acredita-se que as partes insolúveis da PUAcil\_Mamona devem apresentar maiores massas molares que as detectadas, inferindo-se inclusive que seu valor pode ser maior do que o detectado, ratificando o que já foi mencionado, ou seja, que a PUAcil\_Mamona é um polímero.

Importante notar que, poliuretanas obtidas pela rota sintética tradicional com o uso de isocianato descritas na literatura possuem massas molares médias com ampla faixa sendo encontradas de 10.000 g·mol<sup>-1</sup> a próximo de 200.000

$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>116-119</sup> Sendo assim, as massas molares médias apresentadas da PUAcil\_Mamona estão dentro do esperado para um polímero das classes das PUs.

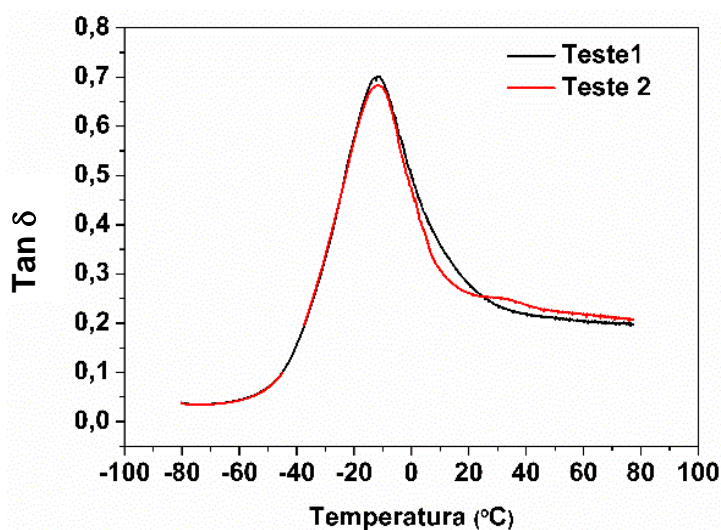
A aparência da PUAcil\_Mamona é vista nas imagens digitais da Figura 47.



**Figura 47.** Imagens digitais da PUAcil\_Mamona.

As propriedades termomecânicas foram analisadas por DMA em duplicata, tendo em vista que a amostra possuía locais de possíveis rupturas, que poderiam influenciar na caracterização do material. Nas Figuras 48 e 49, estão apresentadas as curvas obtidas nessa análise.

O  $\tan \delta$  representa a relação entre a parte viscosa e elástica do material, módulo de perda ( $E''$ ) e módulo de armazenamento ( $E'$ ), respectivamente. A razão  $\tan \delta$  ( $E''/E'$ ) é um indicativo da perda de energia do material, reflexo dos rearranjos moleculares e atritos internos.<sup>120-122</sup> Pode-se dizer, ainda, que a área sob a curva  $\tan \delta$  *versus* T (Figura 48) equivale à energia dissipada durante a deformação do material, o que proporciona informações sobre as propriedades viscoelásticas da PUAcil\_Mamona.



**Figura 48.** Curvas  $\tan \delta$  *versus* T dos testes com a PUAcil\_Mamona.

O  $E'$  representa a energia mecânica que o material acumula como energia potencial ou elástica. Nas curvas  $\text{Log } E'$  versus  $T$  (Figura 49), é possível analisar o comportamento dos materiais, dividindo em três regiões. Essas regiões correspondem: (I) fase vítrea, (II) região de transição vítrea e (III) fase borrachosa.<sup>120-122</sup> Após a região III, tem-se o escoamento viscoso.

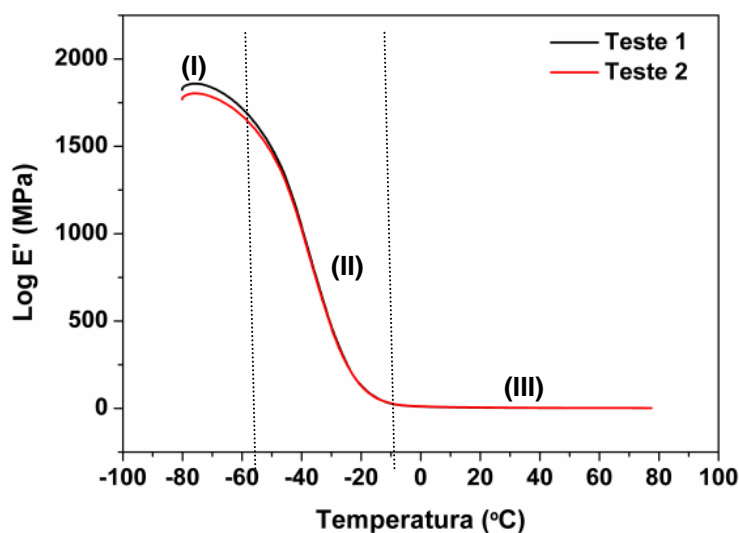


Figura 49. Curvas  $\text{Log } E'$  versus  $T$  dos testes com a PUAcil\_Mamona.

Observa-se que os valores de  $E'$  decrescem até, aproximadamente,  $-50^{\circ}\text{C}$ , região vítrea. Depois, há uma queda bastante acentuada no valor de  $E'$  até próximo a  $-10^{\circ}\text{C}$ , região de transição vítrea. Na região III, o valor de  $E'$  permanece constante até  $80^{\circ}\text{C}$ , sugerindo que à temperatura ambiente a PUAcil\_Mamona tem um comportamento viscoelástico.

No que se refere aos testes por DMA das duas amostras retiradas de locais diferentes do material, observa-se uma similaridade dos resultados das amostras, indicando que elas têm um mesmo comportamento dinâmico-mecânico, na faixa de temperatura estudada, conseqüentemente, uma uniformidade do material. Portanto, em função deste comportamento semelhante das duas amostras, foi utilizado o teste 1 para construir as curvas da Figura 50.

A intensidade do amortecimento  $\tan \delta$  é dependente da quantidade relativa de material na amostra que está relaxando. Portanto, o valor do pico referente à  $T_g$  também é proporcional à sua fração volumétrica<sup>123</sup> e a flexibilidade do

material está diretamente relacionada com um aumento da temperatura<sup>124</sup> e pode ser obtida com maior precisão por meio da curva  $\tan \delta$  versus T.

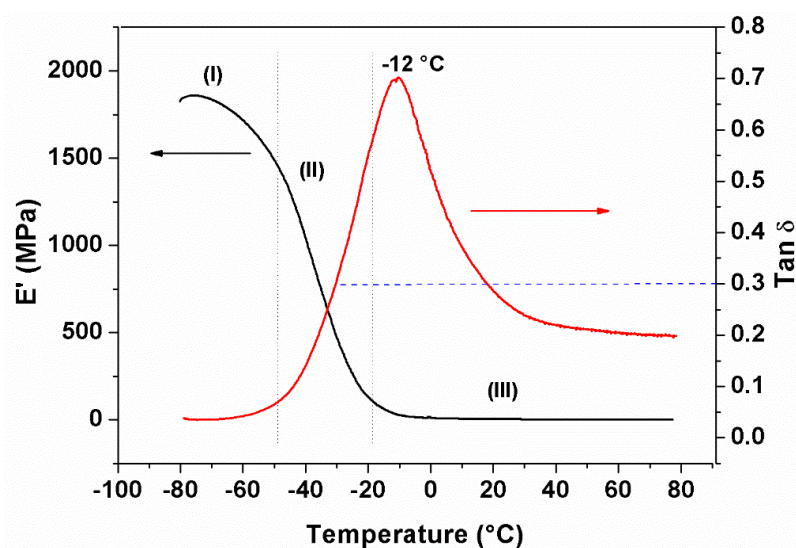


Figura 50. Curvas Log  $E'$  e  $\tan \delta$  versus T para a PUAcil\_Mamona.

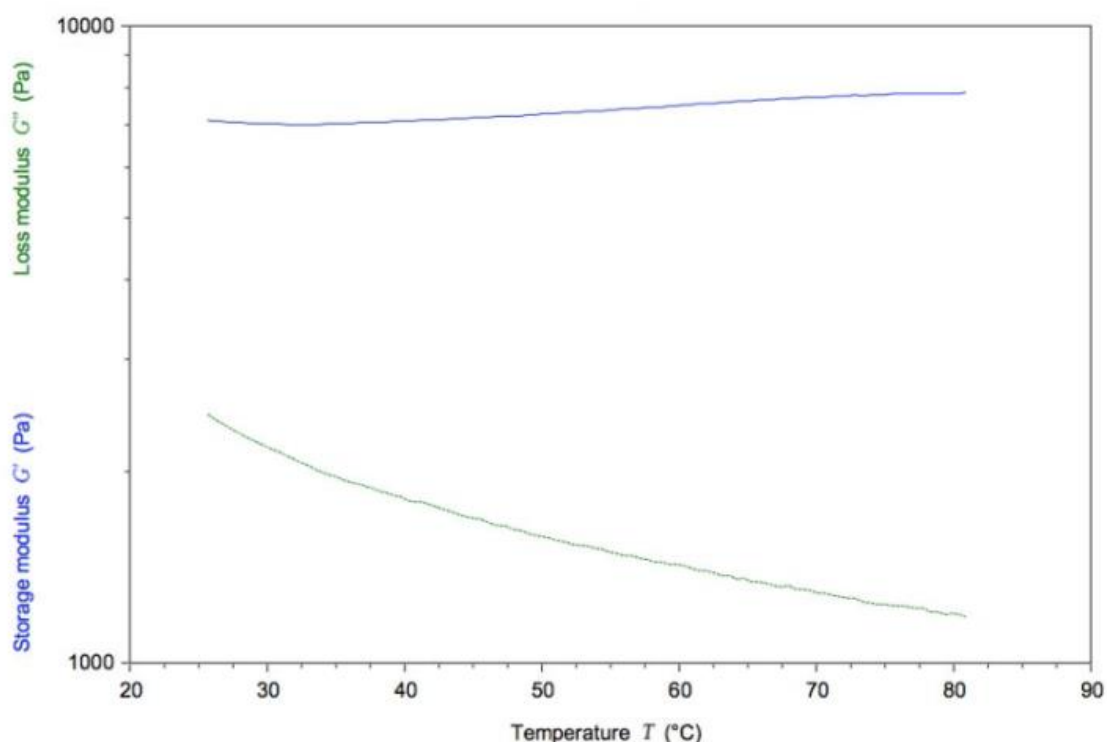
O deslocamento da  $T_g$  para temperaturas mais elevadas evidencia o aumento da densidade de ligações cruzadas no material, as quais restringem a mobilidade das cadeias moleculares, e, no caso em questão, o valor da  $T_g$  foi praticamente o mesmo para as duas amostras do material obtido ( $-12^\circ\text{C}$ ) (Figura 50).

Na Figura 50 também é possível observar que o valor de  $\tan \delta > 0,3$  (com a linha tracejada em azul) na faixa de temperatura de  $-30^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}$  e módulo de armazenamento de 780 MPa a 15 MPa, respectivamente. Estudos anteriores<sup>125,126</sup> sugerem que materiais, na faixa de temperatura onde  $\tan \delta$  é superior a 0,3, podem ser potencialmente empregados, como substitutos de PUs comerciais, atualmente preparados a partir de precursores à base de petróleo, pois apresentam propriedade de bom amortecimento, com possível utilização como revestimento acústico.<sup>125,126</sup>

A PUAcil\_Mamona apresenta um módulo de armazenamento ( $E'$ ) superior ao de trabalhos que abtêm espumas rígidas e semirrígidas preparadas pela síntese mais tradicional de PU.<sup>127</sup> Comparando o módulo de armazenamento de PUs obtida com OMa, a PUAcil\_Mamona também apresenta valores superiores aos descritos na literatura,<sup>128</sup> sugerindo que a PUAcil\_Mamona

apresenta propriedades mecânicas competitivas com as demais PUs que estão sendo desenvolvidas.<sup>127,128</sup>

Com o intuito de observar o comportamento reológico da PUAcil\_Mamona foi realizado o teste de reometria do polímero. É possível observar que o módulo de armazenamento ( $G'$ ) é consideravelmente mais alto que o de perda ( $G''$ ) (Figura 51), nas diferentes temperaturas utilizadas. Isso mostra que a pressão oscilatória aplicada simultânea ao aquecimento não degrada as forças intermoleculares da PUAcil\_Mamona. Os valores de  $G'$  e  $G''$  (Tabela 13) permitem concluir que o  $G'$  do polímero é capaz de manter sua elasticidade ou energia de deformação acima da temperatura ambiente, até 80°C.



**Figura 51.** Gráficos obtidos no reômetro para a PUAcil\_Mamona comparando o módulo de armazenamento ( $G'$ ) com o módulo de perda ( $G''$ ).

**Tabela 13.** Medidas de reometria em diferentes temperaturas com frequência angular de 10 rad.

	25°C	50°C	80°C
<b>G' (Pa)</b>	7117,91	7280,69	7848,44
<b>G'' (Pa)</b>	2462,28	1579,00	1191,21
<b>Torque de oscilação (µNm)</b>	292,94	281,73	300,72

Outra análise feita na amostra do polímero obtido foi sobre sua superfície por meio da medida do seu ângulo de contato. A Tabela 14 apresenta os dados obtidos no experimento. Importante notar que o único líquido utilizado foi a

água, e que para minimizar interações irrelevantes, optou-se por água deionizada para fazer as medidas. Além disso, foi utilizada a mesma amostra, ou seja, a mesma espessura para a obtenção dos dados.

A PUAcil\_Mamona apresenta um ângulo de contato médio de 34°, o que teoricamente significa que é hidrofílica. A hidrofilicidade pode estar relacionada à área superficial rugosa que a PUAcil\_Mamona apresenta, além de ureia residual que pode estar presente em sua superfície. Tais fatores influenciam a interação da superfície com a água, fazendo com que seja consistente o efeito hidrofílico pela adesão da superfície.

**Tabela 14.** Ângulos de contato calculados da PUAcil\_Mamona com desvio padrão.

	<b>Média dos ângulos (°)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
<b>Ângulo esquerdo</b>	30,35	2,10
<b>Ângulo direito</b>	37,86	2,05
<b>Ângulo médio</b>	34,10	0,84
<b>Altura</b>	5,28	0,28
<b>Largura</b>	0,50	0,051
<b>Área</b>	8,19	0,38

#### **4.2.1. Teste de controle das bolhas na PUAcil\_Mamona**

As primeiras amostras de PUAcil\_Mamona sintetizadas apresentaram uma excessiva quantidade de bolhas, que poderiam dificultar uma utilização prática do material.

Partindo do princípio de que as bolhas estavam associadas à quantidade de água absorvida pela ureia, os testes para o controle da quantidade dessas bolhas foram iniciados melhorando o processamento do material.

Sabia-se, de experimentos feitos anteriormente, que a utilização de algum solvente dificultaria a formação do material polimérico. Então, decidiu-se usar uma quantidade pequena de etanol ( $\mu\text{L}$ ), na tentativa de conseguir um controle da formação das bolhas. O produto obtido foi de fácil processamento e com pouquíssimas bolhas.

Partindo do pressuposto que o álcool ajudaria a secar a água do meio reacional e que, no momento da cura, ele também retiraria a água do meio de forma mais efetiva, é que foram feitos os testes descritos a seguir.

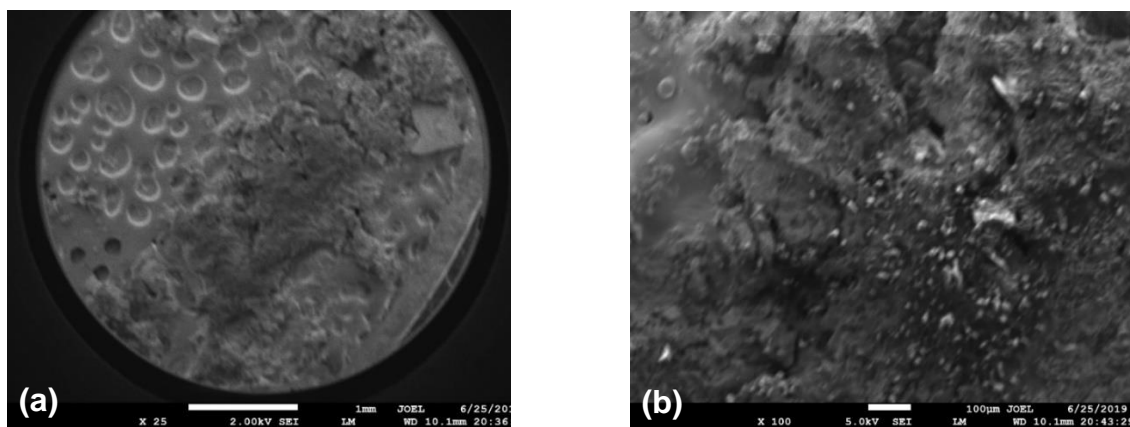
Foram realizados dois testes: o primeiro com 2 mL do catalisador  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ , 2 g do OMa, 0,7 g de ureia macerada (proporção 1:2) e 500  $\mu\text{l}$  gotas de álcool



comercial. A cura foi realizada a 100°C por 72 h na estufa. Depois da reação, o material apresentou uma cor marrom bem clara, alta viscosidade, dificultando seu espalhamento na placa de Teflon™. Após a cura, a amostra apresentou, aparentemente, a mesma quantidade de bolhas das amostras anteriores, concluindo-se que neste teste a quantidade de álcool não foi suficiente.

No segundo teste, foram utilizados 2 mL do catalisador BF<sub>3</sub>(Et<sub>2</sub>O), 2 g de óleo de mamona (OMa), 0,7 g de ureia macerada (proporção 1:2) e 1 mL de álcool comercial. Esta amostra apresentou também uma cor marrom bem clara, viscosidade menor que a amostra do primeiro teste, sendo fácil seu espalhamento na placa de Teflon™. Então, esta metodologia se mostrou mais viável, visto que a amostra apresentou, aparentemente, uma menor quantidade de bolhas, em relação às amostras obtidas anteriormente, inclusive a obtida no primeiro teste.

Para obter dados quantitativos das bolhas nas amostras, pretende-se fazer análise com estereomicroscópio ou usar outra técnica que possibilite ter resultados satisfatórios. Mas, até o momento, só foram obtidas imagens por MEV da PUAcil\_Mamona, sem e com a utilização do etanol. Mesmo sem poder quantificar as bolhas, é possível ver diferenças nas micrografias (Figura 52).



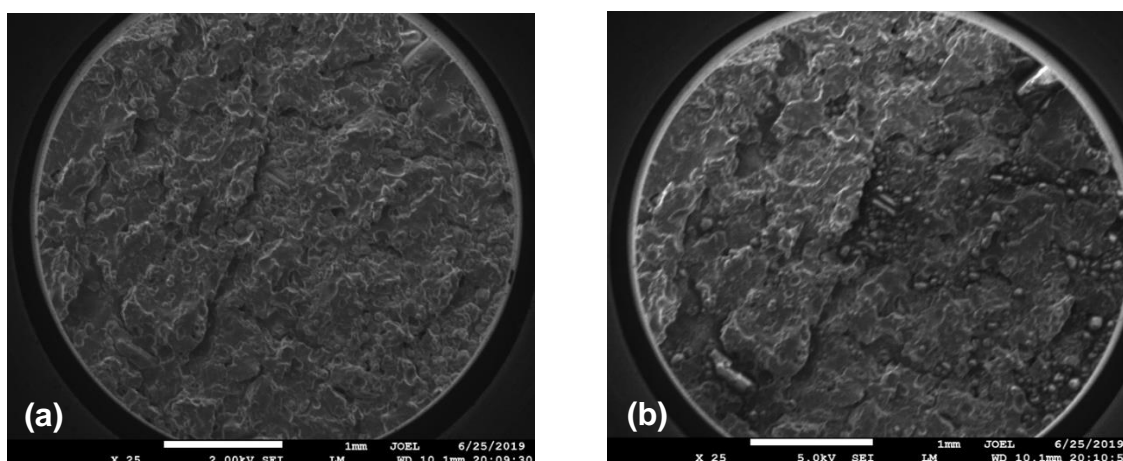
**Figura 52.** Micrografias por MEV da PUAcil\_Mamona obtida sem utilização de etanol (a) 2 kV, 25x e (b) 5 kV, 100x.

As duas amostras foram examinadas com LM (*low magnification*), usando 2 kV e 5 kV no feixe de elétrons, intensidades que mostraram os melhores resultados.

A Figura 52 é referente às amostras cuja polimerização foi realizada sem a utilização de etanol para controle das bolhas. A imagem da Figura 11(a) foi obtida usando feixe de elétrons de 2 kV com ampliação de 25x, na qual é

possível notar uma superfície do material áspera, com bolhas e não uniforme. Aumentando a voltagem do feixe de elétrons para 5 kV e a ampliação para 100x, percebe-se melhor, na micrografia da Figura 22(b), a presença de pequenos glóbulos e uma superfície bastante áspera.

A Figura 53 refere-se à amostra onde a polimerização foi realizada utilizando etanol para controle das bolhas. A micrografia da Figura 53(a) foi obtida utilizando o feixe de elétrons de 25 kV com uma ampliação de 25x, onde é possível perceber que a amostra tem uma superfície sem bolhas e, apesar de bastante rugosa, mais uniforme do que a PUAcil\_Mamona obtida sem etanol. Para a PUAcil\_Mamona, também foi feita uma micrografia utilizando a voltagem de 5 kV, com a mesma ampliação de 25x (Figura 53). Nela, é possível perceber a presença de glóbulos, semelhantes aos da imagem da Figura 52, porém maiores e, aparentemente, mais uniformes.



**Figura 53.** Micrografias por MEV da PUAcil\_Mamona obtida com utilização de etanol (a) 2 kV, 25x e (b) 5 kV, 25x.

#### 4.2.2. Teste de citotoxicidade celular

Os testes de citotoxicidade *in vitro* são utilizados para definir citotoxicidade basal apresentado por um material, além de correlacionar o intervalo de concentração no qual o agente tóxico atua.<sup>129</sup> Parâmetros citotóxicos como genotoxicidade, indução de mutações ou morte celular programada podem ser determinados nestes tipos de testes.<sup>129</sup>

É exigido pela norma ISO 10993 que o ensaio de citotoxicidade *in vitro* seja o primeiro teste realizado para a avaliação da biocompatibilidade de uma nova substância antes de seu uso.<sup>130,131</sup>

O teste de viabilidade celular funciona como um primeiro passo para definir se o material possui uma perspectiva de aplicação em uso biológico.<sup>129-131</sup> A avaliação de citotoxicidade celular tem sido realizada em PUs, tanto termoplásticas, quanto as originadas de óleos vegetais.<sup>129-131</sup> O interesse de tal avaliação se dá pela possibilidade de aplicação em dispositivos biomédicinais, considerando propriedades importantes, como a porosidade.<sup>129-131</sup>

Importante salientar que os materiais utilizados como dispositivos biológicos de cicatrização com alta tensão têm apresentado retardamento nesse processo, podendo gerar uma inflamação que pode levar à destruição do tecido, promover a eversão ou inversão de ferida ou mesmo a necrose.<sup>129-132</sup>

Vogels *et al.* (2015)<sup>132</sup> observaram que PUs de diferentes fornecedores poderiam apresentar a capacidade de regular a tensão pela sua elasticidade melhorando o processo de cicatrização de feridas, servindo como um dispositivo de fechamento de ferida.

Com o intuito de definir uma aplicação para a PUAcil\_Mamona, decidiu-se realizar o teste de viabilidade celular e observar o comportamento do material em meio celular humano e definir a sua biocompatibilidade.

Foram utilizados dois grupos de células: a RAW 264.7 e a K562. A cultura de macrófagos da linhagem RAW 264.7 são células imuno efectoras que desempenham papel relevante na defesa do organismo frente a patógenos. Enquanto a K562 é de origem hematopoiética e corresponde a uma leucemia mielóide eritrocítica humana crônica (LMC).

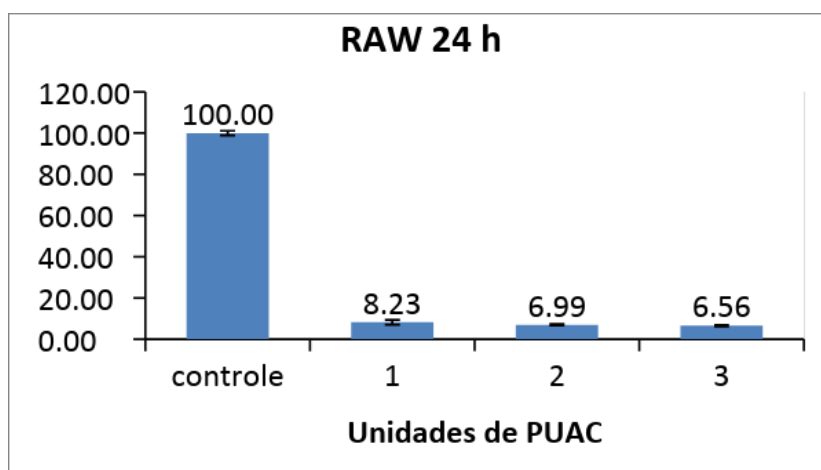
Conforme descrito no item 3.3.11 da Parte Experimental, após as 24 h de exposição, foi analisada a concentração de células vivas nas duas culturas. De acordo com as Figuras 54 e 55, é possível observar que tanto na cultura de RAW 264.7 quanto na K562, apenas uma faixa de 22,3 a 6,56% do meio sobreviveu ao contato com a PUAcil\_Mamona.

A cultura RAW 264.7 apresentou uma faixa menor de células sobreviventes, entre 8,3 e 6,56% e na cultura K-562 houve um maior índice de sobrevivência das células, entre 22,3 e 9,6%. Mas, de acordo com a ISOCD 10993-5 os materiais só podem ser considerados para estudo de biomateriais caso a viabilidade celular seja superior a 70%.

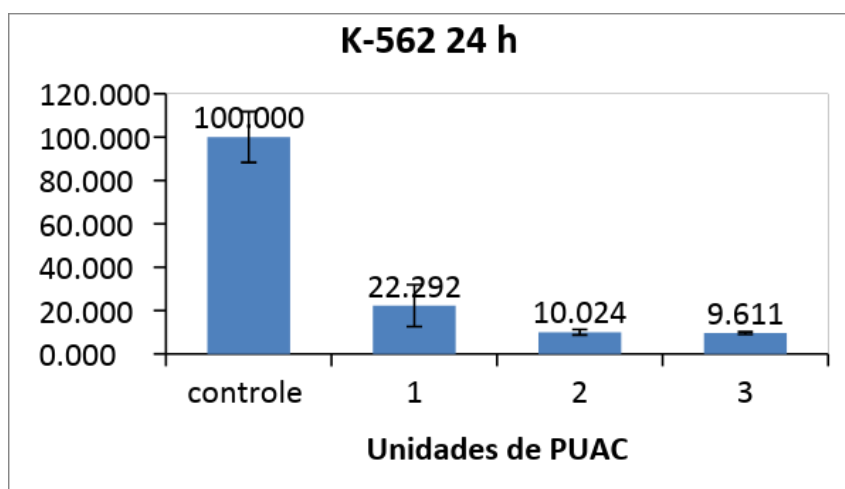
Então, os resultados não foram satisfatórios, pois se esperava que o material pudesse apresentar uma baixa citotoxicidade celular, o que não aconteceu (Figuras 54 e 55).

Uscátequi L. *et al.* (2018)<sup>129</sup> observaram que há uma relação proporcional direta de quantidade de ligações cruzadas com o percentual de viabilidade celular.

Sendo a PUAcil\_Mamona um material termoplástico, ele não possui uma quantidade expressiva de ligações cruzadas, o que pode justificar a baixa viabilidade celular. No entanto, estes resultados indicaram uma nova possibilidade de testes que ainda não tinham sido considerados: toxicidade para fungos e bactérias. Estes testes serão realizados e, em caso positivo, a PUAcil\_Mamona poderá ser usada em ambientes que se deseja eliminar estes microrganismos.



**Figura 54.** Gráfico dos resultados dos testes de citotoxicidade com a cultura celular RAW 264.7.

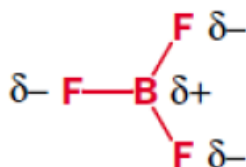


**Figura 55.** Gráfico dos resultados dos testes de citotoxicidade com a cultura celular K-562.

### 4.3. PROPOSTA PRELIMINAR DO MECANISMO DE REAÇÃO COM CATÁLISE

A fim de determinar a estrutura da PUAcil\_Mamona, um mecanismo de reação geral foi proposto, o que explica adequadamente a formação de PUAcil\_Mamona e os dados das caracterizações mostrados acima.

O  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  é conhecido na literatura<sup>133</sup> como um ácido de Lewis forte. Nesse composto os átomos de flúor, por possuírem maior eletronegatividade, atraem os elétrons do átomo do boro formando uma carga parcial positiva (Figura 56).<sup>134</sup> Sendo assim, o boro que já possui um orbital  $p$  livre, se torna altamente eletrofílico.<sup>134</sup> Essa eletrofilicidade, no meio reacional, favorece à ligação com pares de elétrons livres de diversos átomos no sistema, incluindo os pares de elétrons livres dos oxigênios de carbonilas e carboxilas.<sup>134</sup>



**Figura 56.** Representação das cargas parciais do composto  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ .<sup>134</sup>

Na proposta do mecanismo da reação de polimerização para obtenção da PUAcil\_Mamona, o  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  foi escolhido para exemplificar, porque, dentre os catalisadores utilizados, ele apresentou os melhores resultados.<sup>93</sup> O mecanismo em questão foi revisado e publicado, fato que demonstra que a proposta é razoável (Figura 57).<sup>93</sup>

Importante notar que a proposta considera as propriedades físicas e químicas dos reagentes e as maiores probabilidades de reações, de acordo com a literatura.<sup>135</sup>

A primeira etapa envolve um ataque nucleofílico da ureia ao grupo éster, que é ativado por  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . Após a transferência e eliminação do hidrogênio, espera-se que dois produtos se formem: o monoéster de glicerol e a acilureia. Do ponto de vista estatístico, esse ataque poderia produzir monoóis e subprodutos do glicerol, mesmo utilizando uma proporção de 1:2 de óleo de mamona:uréia. Mas, para fins de ilustração, essas espécies não foram incluídas no mecanismo final, além de que se optou por representar o mecanismo considerando a estequiometria dos reagentes utilizados. É

importante notar também que um dos grupos éster menos impedidos foi escolhido para reagir com a ureia, considerando o mecanismo mais plausível, porém qualquer grupo éster que reagir formará a acilureia, responsável pela segunda etapa.

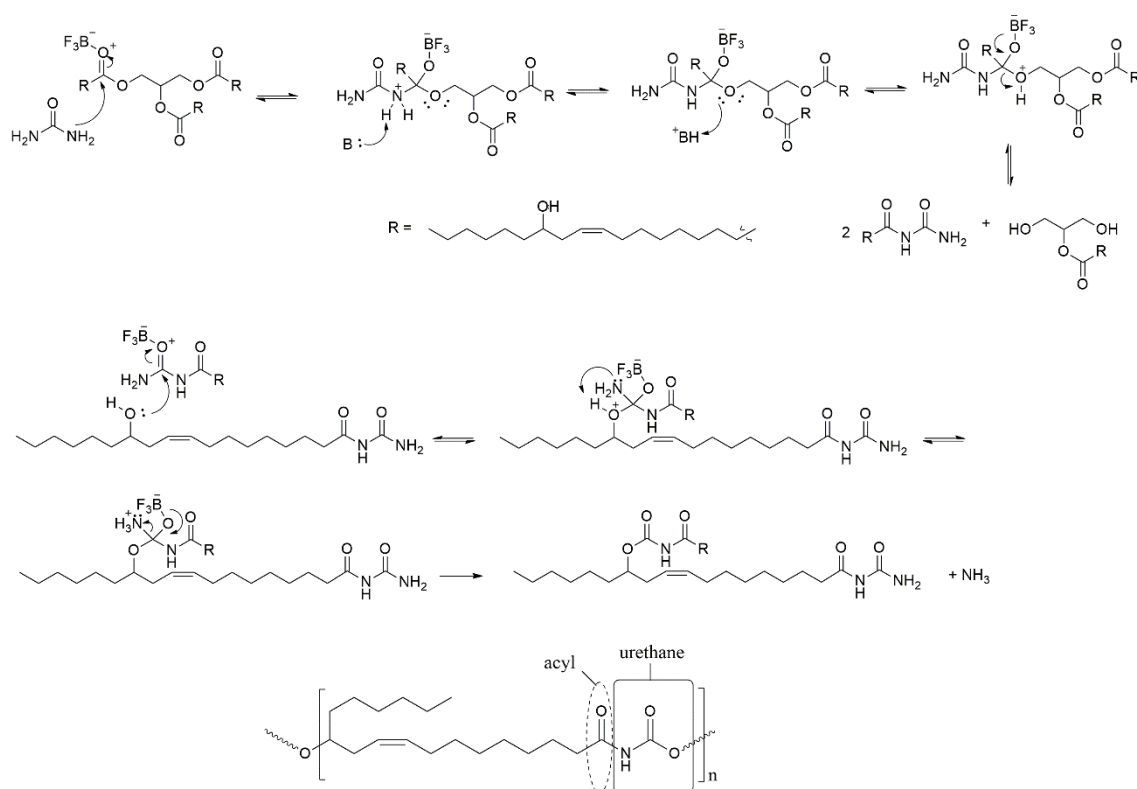
Na segunda etapa, a acilureia ativada é atacada pelo grupo hidroxila da cadeia de triglicerídeos. A representação do ataque proveniente desse grupo hidroxila específico, em vez de grupos hidroxila do subproduto do monoéster de glicerol, foi escolhida, devido ao fato de que o subproduto diol pode formar uma ligação de hidrogênio intramolecular, tornando-o menos disponível para o ataque.<sup>136</sup>

Logo após o ataque, ocorre a transferência de hidrogênio e a perda de amônia que dá origem à formação de um aciluretano, que depois se polimeriza após um processo iterativo formando o poli(aciluretano). A formação de amônia na segunda etapa pode ser confirmada por seu odor característico durante a reação. É importante mencionar que, na segunda etapa, um ataque nucleofílico ao outro grupo carbonila da acilureia também é viável. No entanto, este é provavelmente um processo de equilíbrio, uma vez que o éster formado pode ser atacado pela ureia mais uma vez. Assim, a força motriz para a formação do polímero é a perda irreversível de amônia que é formada como um gás e eliminada da reação.

Alguns pontos importantes, relacionados a possíveis reações com a amônia, devem ser discutidos sobre o mecanismo proposto. Uma reação que poderia ser pensada é entre a amônia liberada e o triglicerídeo. Considerando algumas propriedades químicas da amônia, é possível eliminar essa possibilidade por alguns motivos. A primeira é que a amônia se forma na última etapa da reação e é eliminada como gás, uma vez que a reação é feita a 70°C, temperatura muito superior ao seu ponto de ebulição, que é de -34°C.<sup>137,138</sup> Além disso, é importante notar que a grande diferença de polaridade entre a amônia e o óleo dificulta uma possível reação entre a amônia formada e parte do óleo que ainda não reagiu.

Por fim, a metodologia apresentada é isenta de solventes e a formação do PUAcil\_Mamona ocorre em apenas cinco minutos, portanto espera-se que as reações mais rápidas e favoráveis ocorram do ponto de vista estatístico.

Para apoiar o mecanismo proposto, várias outras reações foram realizadas para entender a importância do grupo hidroxila na estrutura do óleo e a não reatividade da insaturação. Os óleos de maracujá, macaúba, palma e andiroba, além dos ácidos graxos oleico, linoleico e palmítico e seus polióis foram testados com a mesma metodologia, dados que serão apresentados nos itens seguintes. Adicionalmente, com os dados das caracterizações químicas e físico-químicas, infere-se que pode ter se formado uma nova classe de PUs, as poli(acil-uretanas), originadas de óleos vegetais.



**Figura 57.** Proposta do mecanismo de reação da síntese da PUAcil\_Mamona livre de isocianato.<sup>93</sup>

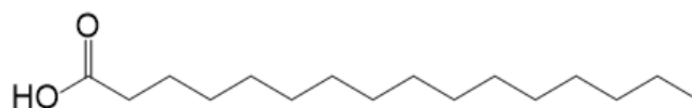
#### 4.4. REAÇÕES COM DIFERENTES ÓLEOS

Para melhor compreender a formação da PUAcil\_Mamona, e obter informações que confirmassem o mecanismo proposto, foram feitas reações com outros óleos, que foram escolhidos de acordo com a sua composição química majoritária. Essa classificação serviu como base para o teste da reação de síntese.

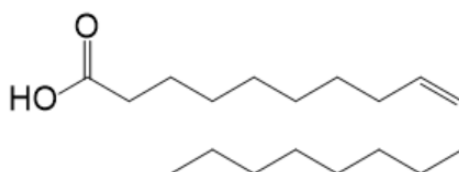
A ideia era submeter diferentes óleos vegetais a metodologia de polimerização descrita no tópico 3.2.1 e analisar os dados obtidos.

Considerando que tais óleos possuem composições de triglicerídeos diferentes do OMa, desejava-se comparar os produtos formados do ácido palmítico, linoleico e oleico. Dessa forma, seria possível coletar informações sobre a possibilidade de formação da PUAcil com óleos vegetais, além de melhor compreender a influência do ácido ricinoleico na síntese.

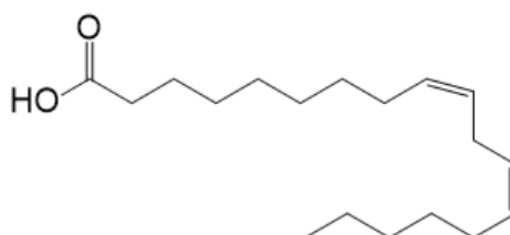
As classificações foram entre óleos com maior proporção de ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico e demais estruturas.<sup>139</sup> As Figuras 58, 59 e 60 mostram as estruturas químicas dos ácidos mencionados.



**Figura 58.** Representação da estrutura do ácido palmítico.<sup>139</sup>



**Figura 59.** Representação da estrutura do ácido oleico.<sup>139</sup>



**Figura 60.** Representação da estrutura do ácido linoleico.<sup>139</sup>

O óleo de palma tem em sua composição uma maior constituição do ácido palmítico, cerca de 48%.<sup>139,140</sup> Os óleos de andiroba e de castanha possuem o ácido oleico como majoritários em suas composições, 49% e 47%, respectivamente.<sup>139,141</sup> O óleo de maracujá foi usado para representar o grupo dos óleos com maior composição de ácido linoleico, 50 a 70%.<sup>139,141</sup>

O objetivo principal desta metodologia foi encontrar evidências suficientes que comprovassem a importância das hidroxilas e carboxilas na estrutura dos ácidos para a síntese do material polimérico.

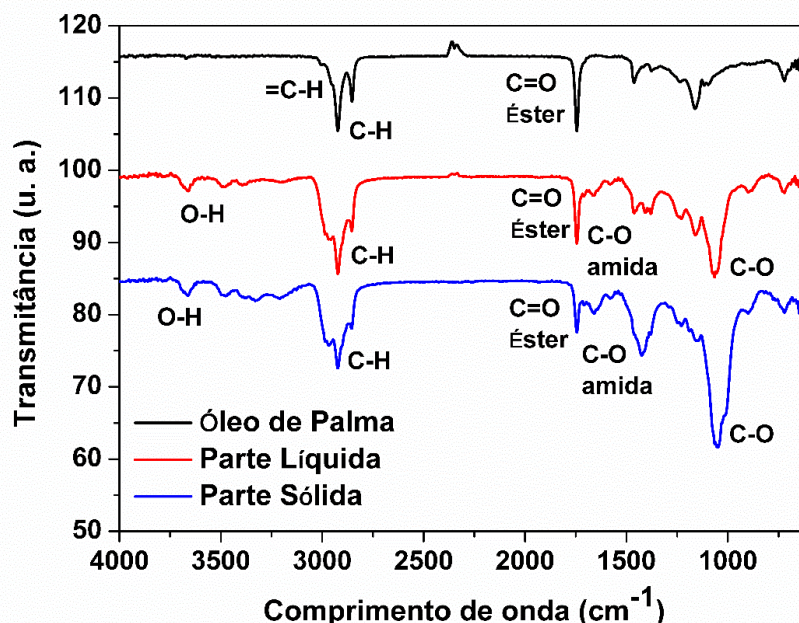


Vale ressaltar que os óleos citados acima são constituídos de ácidos graxos que não possuem hidroxilas, daí supor que a reação não seria bem-sucedida nas tentativas realizadas.

Considerando que as estruturas dos ácidos oleico e linoleico possuem insaturações, se diferenciando na quantidade delas, era esperado que fosse possível realizar uma comparação da reatividade de cada um dos óleos com a quantidade de insaturações presentes. Então, os óleos mencionados foram submetidos à metodologia de polimerização descrita no item 3.2.1 e todos eles apresentaram, após a cura, uma parte líquida e uma parte sólida.

Como caracterização inicial, foi realizada a análise no FT-IR de todos os materiais obtidos e comparada com os espectros no FT-IR dos seus respectivos óleos de origem. O óleo de palma apresenta bandas características de absorção de óleos vegetais e por possuir, em sua composição, uma mistura de ácido palmítico (40%-48%) e ácido oleico (36%-40%) apresenta estiramentos e dobramentos característicos dos dois ácidos graxos.<sup>139-141</sup>

O espectro no FT-IR do óleo de palma (Figura 61) tem, em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de ligação do carbono  $\text{sp}^3$  (C-H); em  $3007\text{ cm}^{-1}$ , estiramento de carbono  $\text{sp}^2$  (=C-H) em menor proporção, referente ao ácido oleico, além de um estiramento em  $1747\text{ cm}^{-1}$ , característico de carboxila de éster.



**Figura 61.** Espectros no FT-IR do óleo de palma e dos seus produtos nas fases líquida e sólida.

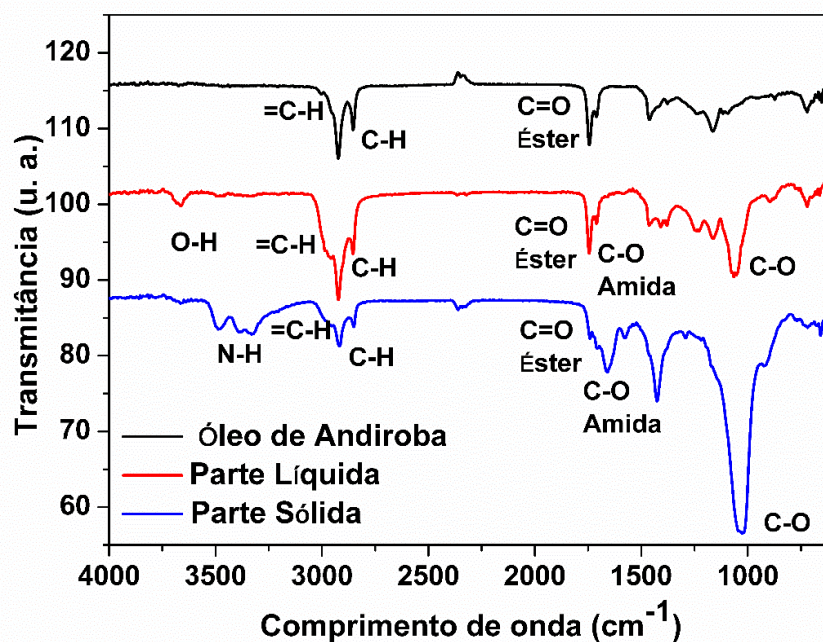
O produto obtido da sua polimerização, tanto a parte líquida quanto a sólida mantêm os estiramentos em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , relacionados à ligação do carbono  $\text{sp}^3$  com o hidrogênio (C-H) e, em  $3007\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao estiramento de carbono  $\text{sp}^2$  (=C-H), sugerindo que não houve mudança na cadeia carbônica.

Em relação às carboxilas de ésteres, observa-se a presença de dois estiramentos: um em  $1747\text{ cm}^{-1}$ , característico de carboxila de éster e outro em  $1660\text{ cm}^{-1}$  característico de amida. Esses novos picos dão indícios de reações com a carboxila do éster e a formação de um grupo amida, mesmo que em menor proporção.

Além disso, ocorreu o aparecimento de um estiramento em  $3665\text{ cm}^{-1}$  característico de álcool primário livre, sem ligação de hidrogênio, que pode estar relacionada a uma quantidade pequena de água residual na amostra oriunda da ureia que é higroscópica.

Observa-se também o estiramento em  $1065\text{ cm}^{-1}$ , relativo à ligação C-O, confirmando a formação de um álcool primário. Dessa forma, pode-se sugerir que ocorreu a formação de um grupo cuja estrutura possui álcool primário, pois esses estiramentos não são observados no espectro FT-IR do óleo vegetal. Os estiramentos estão devidamente destacados na Figura 62.

O óleo de andiroba possui, em sua estrutura, 45% a 58% de ácido oleico, e 25% a 32% de ácido palmítico.<sup>139</sup> Logo, seu espectro no FT-IR (Figura 62) é muito semelhante ao do óleo de palma (Figura 61).

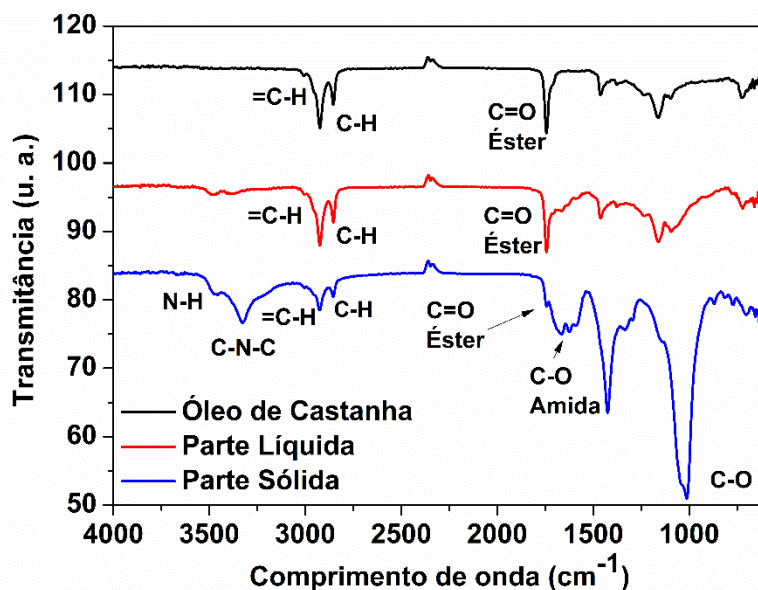


**Figura 62.** Espectros no FT-IR do óleo de andiroba e dos seus produtos nas fases líquida e sólida.

A metodologia de polimerização descrita no item 3.2.1 foi realizada também usando o óleo de andiroba, gerando um produto com uma parte sólida e outra líquida, que foram caracterizadas por FT-IR (Figura 62). A parte líquida do material apresenta dois estiramentos de carboxilas, um em  $1747\text{ cm}^{-1}$ , característico de éster, e outro em  $1660\text{ cm}^{-1}$ , característico de amida, além de um estiramento em  $3665\text{ cm}^{-1}$  relacionado a álcool primário livre, sem ligação de hidrogênio, e o estiramento em  $1065\text{ cm}^{-1}$  relativo à ligação C-O também de álcool primário. O espectro FT-IR da parte sólida mostra diferenças, tanto do óleo, quanto da parte líquida, apresentando estiramentos em  $3480\text{ cm}^{-1}$  e  $3345\text{ cm}^{-1}$  de amina primária, sugerindo a possibilidade de mudanças nas cadeias do óleo.

O óleo de castanha do Brasil também faz parte dos óleos com grande percentual de ácido oleico (30%-48%) e de ácido linoleico (30%-47%).<sup>141</sup>

O espectro no FT-IR do óleo de castanha do Brasil (Figura 63) apresenta os estiramentos característicos dos óleos vegetais, conforme os dos óleos de palma e andiroba.



**Figura 63.** Espectros no FT-IR do óleo de castanha do Brasil e dos seus produtos nas fases líquida e sólida.

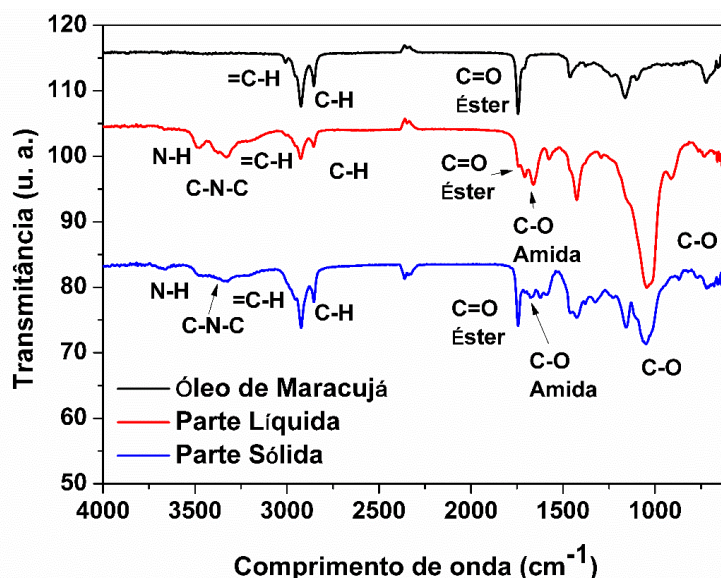
No espectro FT-IR da parte líquida do produto da polimerização, observam-se estiramentos similares aos do respectivo óleo vegetal, dando indícios que a fase líquida pode ser óleo residual que não reagiu. No entanto, no espectro FT-IR da parte sólida do produto percebem-se estiramentos muito singulares. Há a presença de duas carboxilas, uma em  $1750\text{ cm}^{-1}$ , referente à carboxila de éster, e outra em  $1675\text{ cm}^{-1}$ , à carboxila de amida. A intensidade da carboxila de éster foi reduzida, consideravelmente, em relação à carboxila de amida, indicando uma grande conversão na cadeia carbônica dos ácidos graxos (Figura 63).

É observado também um importante estiramento, em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , característico de grupo carbamato (C-N-C), próximo de um estiramento em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , relacionado a amins secundárias. Com o aparecimento desses estiramentos, tendo o óleo de castanha do Brasil uma proporção considerável de ácido linoleico, supõe-se que este ácido é o responsável pelo sucesso da formação parcial da PUAcil.

Em função dos resultados da reação com o óleo de castanha do Brasil, associados à presença do ácido linoleico, optou-se por fazer o teste com o óleo de maracujá, cuja composição é de 50%-70% de ácido linoleico.<sup>141</sup>

Nos espectros FT-IR do óleo de maracujá e dos seus produtos da reação (Figura 64), é possível perceber que houve mudanças na composição química, tanto na parte líquida quanto na sólida dos produtos da polimerização.

Apareceram estiramentos em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , característico de grupo carbamato (C-N-C), e próximo a  $3500\text{ cm}^{-1}$ , característico de amins primárias, além dos estiramentos de duas carboxilas, uma em  $1750\text{ cm}^{-1}$ , referente à carboxila de éster, e outra em  $1675\text{ cm}^{-1}$  referente a carboxila de amida. Estes dados confirmam a hipótese de que uma alta proporção do ácido linoleico na composição do óleo proporciona o sucesso da reação de polimerização.

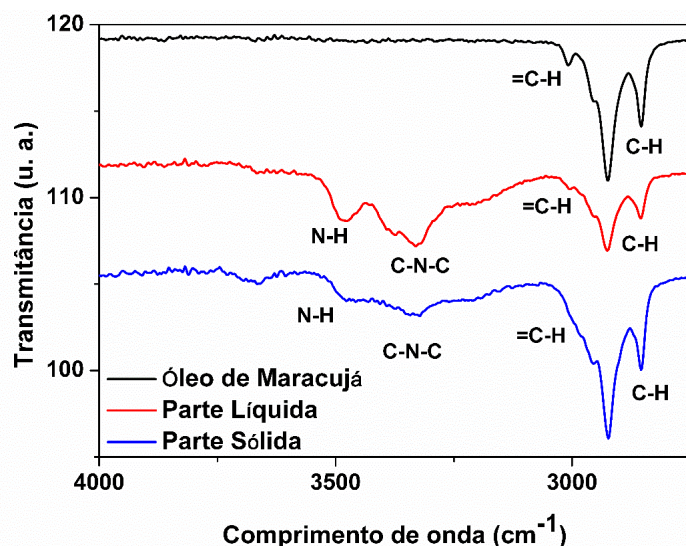


**Figura 64.** Espectros no FT-IR do óleo de maracujá e dos seus produtos nas fases líquida e sólida.

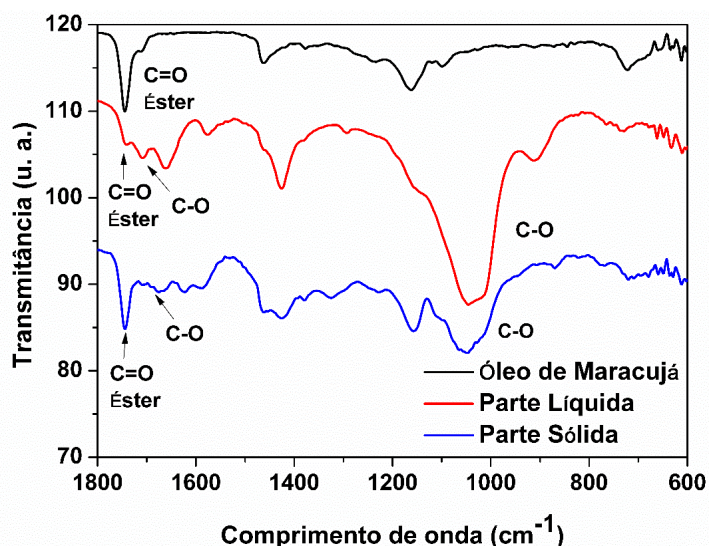
#### 4.5. REAÇÕES COM O ÓLEO DE MARACUJÁ

Com os resultados das análises referentes aos espectros FT-IR dos diferentes óleos apresentados no tópico 4.4, foi selecionado o óleo de maracujá (O\_Maracujá) para outras investigações.

Foi observado e indicado na Figura 64 que o material oriundo da polimerização do óleo de maracujá (Mat\_OMaracujá) apresenta estiramentos de formação do grupo carbamato ( $3340\text{ cm}^{-1}$ ), de carboxila de amida ( $1675\text{ cm}^{-1}$ ) e de ligação C-O de hidroxila de álcool primário ( $1065\text{ cm}^{-1}$ ). Para uma melhor visualização desses estiramentos, eles estão ampliados nas Figuras 65 e 66.



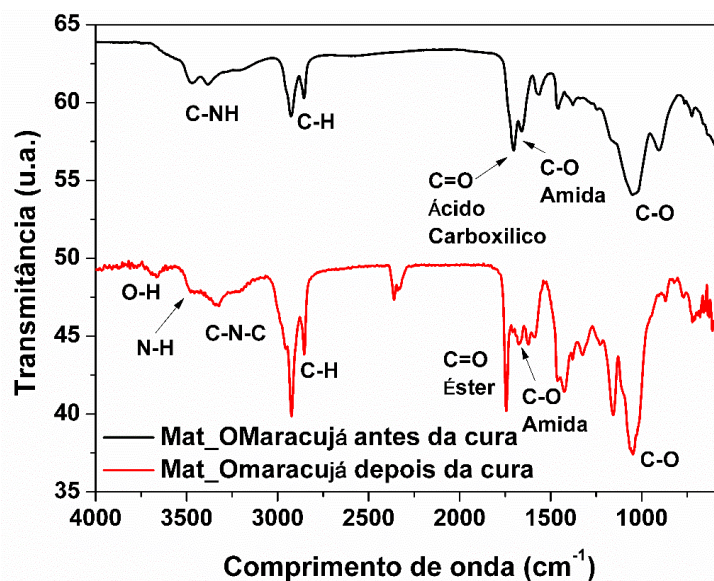
**Figura 65.** Espectros no FT-IR do O\_Maracujá e dos seus produtos nas fases líquida e sólida. Ampliação da região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 2750  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 66.** Espectros no FT-IR do O\_Maracujá e dos seus produtos nas fases líquida e sólida. Ampliação da região de 1800  $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

O Mat\_OMaracujá foi analisado antes e depois da cura para comparar com os dados da PUAcil\_Mamona e observar a importância da cura nas sínteses.

Na Figura 67, é possível observar que a formação da ligação do grupo carbamato ( $3340 \text{ cm}^{-1}$ ) ocorre apenas após a cura, mostrando a sua importância para o término da síntese e para a formação das ligações inter cruzadas.



**Figura 67.** Espectros FT-IR do Mat\_OMaracujá, antes e depois da cura.

Importante salientar que o Mat\_OMaracujá apresentou uma solubilidade parcial em clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ). A escolha do solvente foi feita para a realização dos espectros de RMN de acordo com a disponibilidade na CAIQ. Sendo assim, as conclusões só podem ser tiradas da parte solúvel do material. A Figura 68 mostra a aparência do resultado do teste de solubilidade.



**Figura 68.** Imagem digital do resultado do teste de solubilidade do Mat\_OMaracujá em  $\text{CHCl}_3$ .

A fim de confirmar a estrutura do Mat\_OMaracujá, foram realizadas as análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . Os resultados estão apresentados nas Figuras 69 e 71, respectivamente.

Comparando os espectros de RMN  $^1\text{H}$ , do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá (Figura 69), é possível observar o aparecimento de um sinal (6,32 ppm) no espectro do Mat\_OMaracujá, com baixa intensidade, característico de um hidrogênio ligado ao carbono insaturado vizinho de um grupo éster.

Sendo assim, supõe-se que o triglicerídeo reagiu com a ureia e o  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ , ocorrendo a quebra da estrutura, formando novas cadeias químicas.

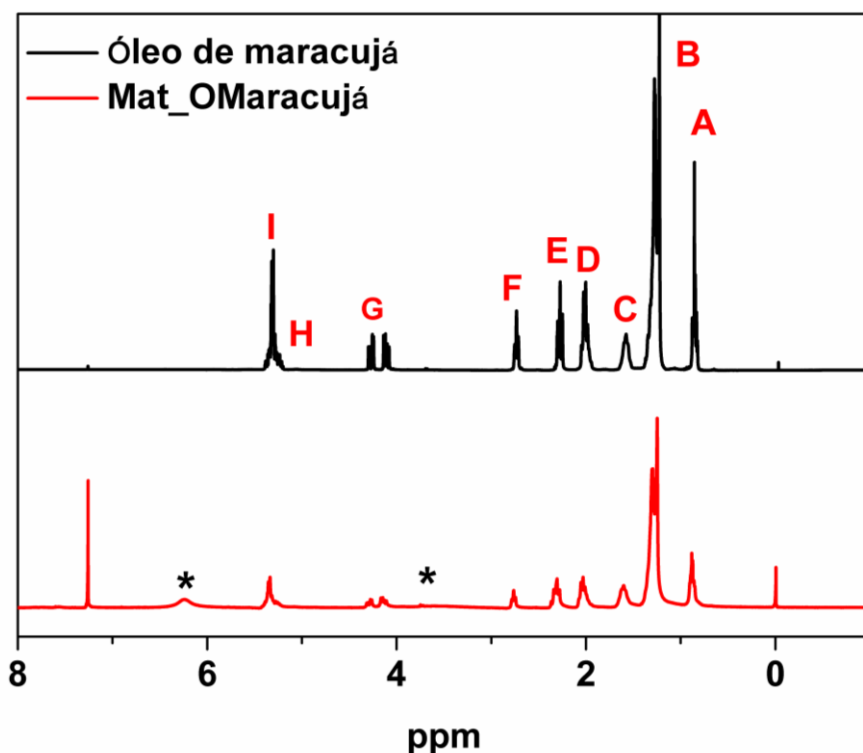


Figura 69. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá.

Na Tabela 15, estão listados os sinais dos prótons característicos do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá assinalados na Figura 70.

Tabela 15. Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  característicos dos espectros do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá.

Deslocamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural da Figura 70
0,87	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	A
1,3	$\text{CH}_2$	B
1,63	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	C
2,05	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	D
2,3	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	E
2,75	$=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{}$	F
3,7	$\text{R}-\text{COO}-\text{CH}_3$	*
4,12 - 4,25	$\text{CH}_2\text{OCOR}$ (metilênicos do glicerol)	G
5,2	$\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ (terciário)	H
5,3	$\text{CH}=\text{CH}$	I
6,32	$\text{EtOOC}-\text{HC}=\text{CH}-\text{COOEt}$	*

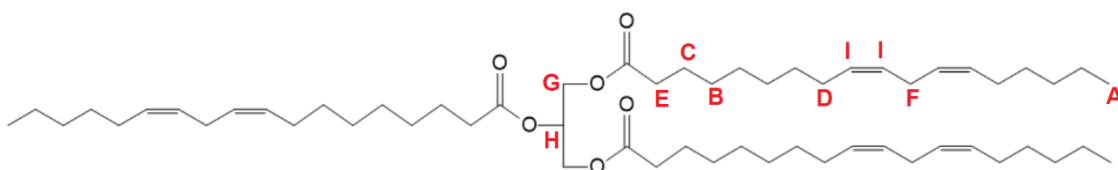
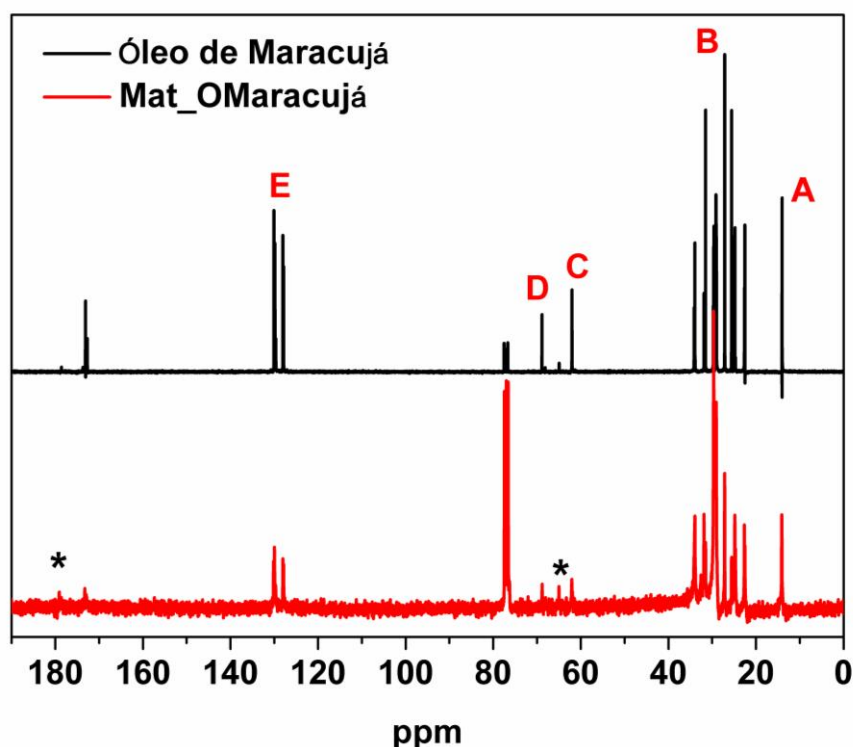


Figura 70. Estrutura do triglicérideo do ácido linoleico para análise de RMN  $^1\text{H}$ .



A Figura 71 apresenta os espectros RMN  $^{13}\text{C}$  do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá. O espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_OMaracujá apresentou dois deslocamentos químicos, em 65 ppm e 180 ppm, não observados no espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do O\_Maracujá, e que são característicos de carbono alfa da carboxila de éster e do carbono de ácido carboxílico, respectivamente. Isto corrobora os dados obtidos por RMN  $^1\text{H}$  e sugere a formação do Mat\_OMaracujá.

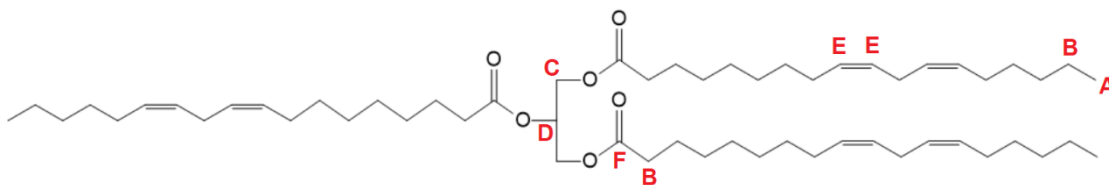
A Tabela 16 mostra os principais sinais observados nos dois espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e estão associados à Figura 72, que auxilia na discussão.



**Figura 71.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá.

**Tabela 16.** Deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  característicos dos espectros do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá.<sup>39,40</sup>

Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural da Figura 71
14	CH <sub>3</sub> (Final da cadeia)	A
22-34	CH <sub>2</sub> sp <sup>3</sup>	B
62	C-O-C=O ponta	C
65	CH <sub>2</sub> -O-C=O-CH <sub>2</sub>	*
69	C-O-C=O	D
128 – 130	C da insaturação	E
173	C da carboxila do éster	F
180	C do ácido carboxílico	*



**Figura 72.** Estrutura do triglicerídeo do ácido linoleico para análise de RMN  $^{13}\text{C}$ .

A Figura 73 apresenta a imagem digital do Mat\_OMaracujá, onde é possível perceber que o material tem um aspecto bastante viscoso. Importante salientar que o Mat\_OMaracujá é parcialmente solúvel em THF e  $\text{CHCl}_3$ .



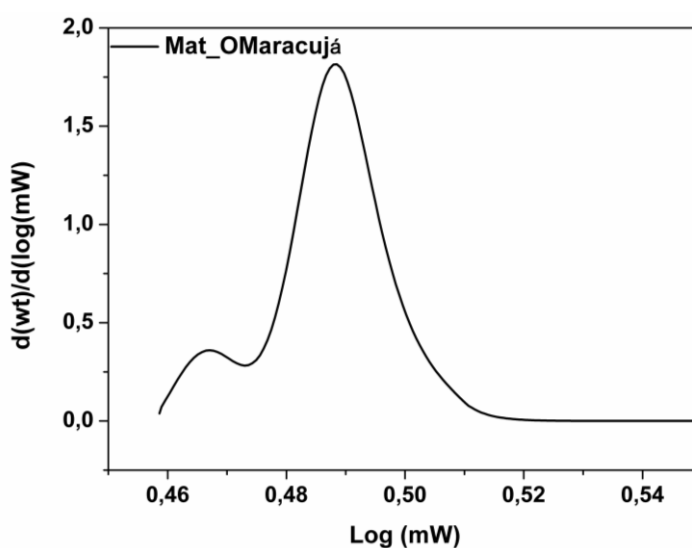
**Figura 73.** Imagens digitais do Mat\_OMaracujá

Para confirmar se a reação possibilitou a formação de um material polimérico, optou-se por realizar a análise de GPC no Mat\_OMaracujá.

O GPC é uma análise que utiliza principalmente THF como solvente, este que possui uma constante dielétrica igual a 7,8, sendo classificado como um solvente apolar. Já o  $\text{CHCl}_3$ , solvente utilizado na análise de RMN, possui uma constante dielétrica igual a 4,8 e é classificado como um solvente apolar. Comparando as duas análises e os dois solventes utilizados, como eles possuem constantes dielétricas similares espera-se que sejam capazes de solubilizar cadeias similares. Logo, caso a análise por GPC indicasse que o material obtido é um polímero, a fração solubilizada e analisada por RMN seria representativa do material final sintetizado.

A curva de distribuição de massa molar do Mat\_OMaracujá (Figura 74) mostra um comportamento polidisperso monomodal, e os valores mostrados

na Tabela 17 indicam que o material não é um polímero, pois não apresenta massas molares médias superiores a 10.000 g·mol<sup>-1</sup>.



**Figura 74.** Curva GPC para o Mat\_OMaracujá.

**Tabela 17.** Massas molares médias e polidispersividade do Mat\_OMaracujá, obtidas por GPC.

Amostra	$\overline{MM}$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
Mat_OMaracujá	1.230	1.170	1.200	1,03

Para comparar os materiais Mat\_OMaracujá e PUAcil\_Mamona, a Figura 75 mostra os seus respectivos espectros no FT-IR, onde é possível observar a similaridade nos estiramentos dos dois materiais, tanto no aparecimento da banda referente à carboxila de amida (1675 cm<sup>-1</sup>) como no aparecimento da banda de formação da ligação do grupo carbamato (3340 cm<sup>-1</sup>).

Comparando os dois espectros, é possível observar algumas diferenças de estiramentos entre eles. Há exemplo o Mat\_OMaracujá apresenta um estiramento em 3660 cm<sup>-1</sup> característico de hidroxila livre. A presença desse estiramento pode ser um indicativo de que há ureia residual no material, responsável pela presença de água, já que essa é altamente higroscópica.

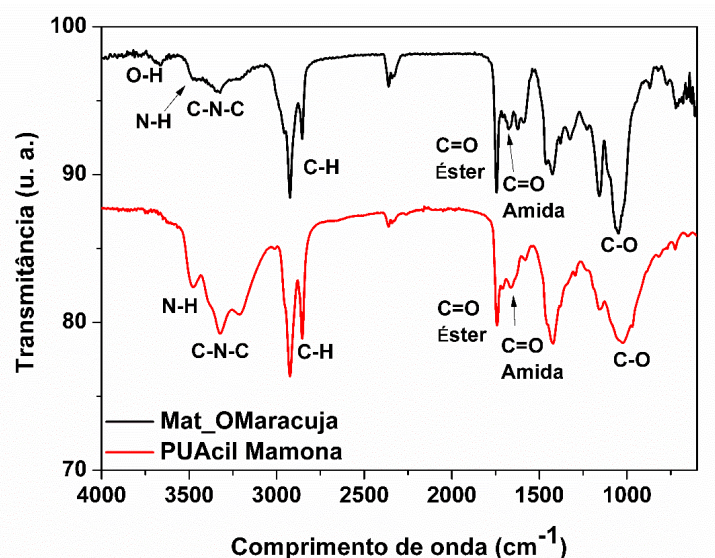


Figura 75. Espectros no FT-IR do Mat\_OMaracujá e da PUAcil\_Mamona.

Para verificar a estabilidade térmica do Mat\_OMaracujá, foi realizada a sua análise por TG e comparada com a do O\_Maracujá (Figura 76). A Tabela 18 apresenta as  $T_d$ s com as respectivas perdas de massa.

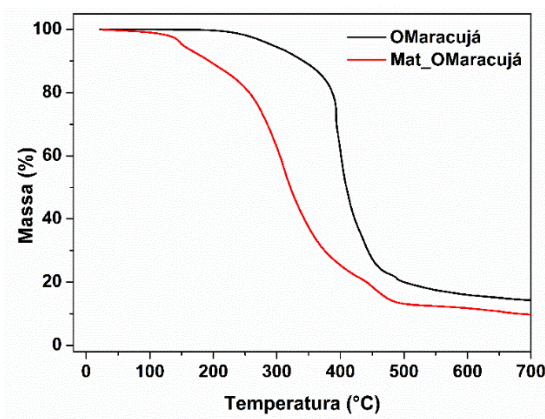


Figura 76. Curvas TG do O\_Maracujá) e do Mat\_OMaracujá.

Tabela 18. Dados de  $T_d$  e perda de massa do O\_Maracujá e do Mat\_OMaracujá.

Amostra	$T_{d1}$	$T_{d2}$	$T_{d3}$	Perda de massa 1 (%)	Perda de massa 2 (%)	Perda de massa 3 (%)
O_Maracujá	332	405	515	17,5	61,5	7
Mat_OMaracujá	145	310	447	6,6	66	13

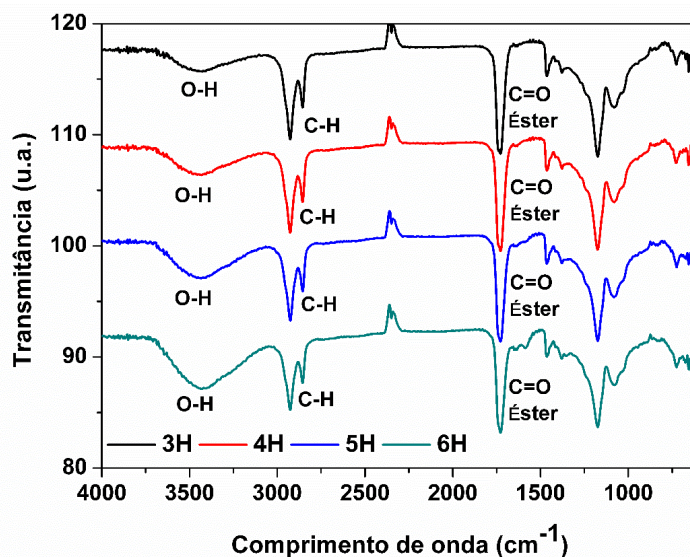
É possível observar que o Mat\_OMaracujá possui uma estabilidade térmica inferior à do O\_Maracujá. Supõe-se que a reação de polimerização provocou um rompimento nas cadeias dos triglicerídeos originais do O\_Maracujá o que explica a redução das  $T_d$ s e consequentemente da estabilidade térmica.

Sendo assim, como a reação para obtenção do Mat\_OMaracujá não ocorreu de forma satisfatória, talvez pela ausência de hidroxila na estrutura do O\_Maracujá, decidiu-se fazer a síntese do poliol do O\_Maracujá (P\_OMaracujá) e, posteriormente, a síntese de um material originado do P\_OMaracujá, denominado Mat\_P\_OMaracujá.

A hidroxilação do O\_Maracujá se justifica para observar a importância da hidroxila na reação e corroborar a proposta do mecanismo da reação apresentado para a PUAcil\_Mamona.

Além de realizar a hidroxilação para obtenção do P\_OMaracujá, foi feito um acompanhamento da cinética da reação, retirando alíquotas em intervalos de 1 hora, depois de 3 h da adição de peróxido de hidrogênio, até completar as 6 h de reação. Este tempo foi determinado, porque foi observado que, antes de 3 h de reação, a quantidade de peróxido sem reagir era muito grande.

Para acompanhar a cinética da hidroxilação, foram feitos espectros no FT-IR das alíquotas retiradas. A Figura 77 apresenta esses espectros, onde se percebe o aparecimento do estiramento em  $3430\text{ cm}^{-1}$ , característico da hidroxila com ligação de hidrogênio, já com 3 h de reação. Pode-se inferir que as insaturações das cadeias carbônicas estão sendo substituídas por grupos hidroxilas e que a reação foi bem-sucedida.

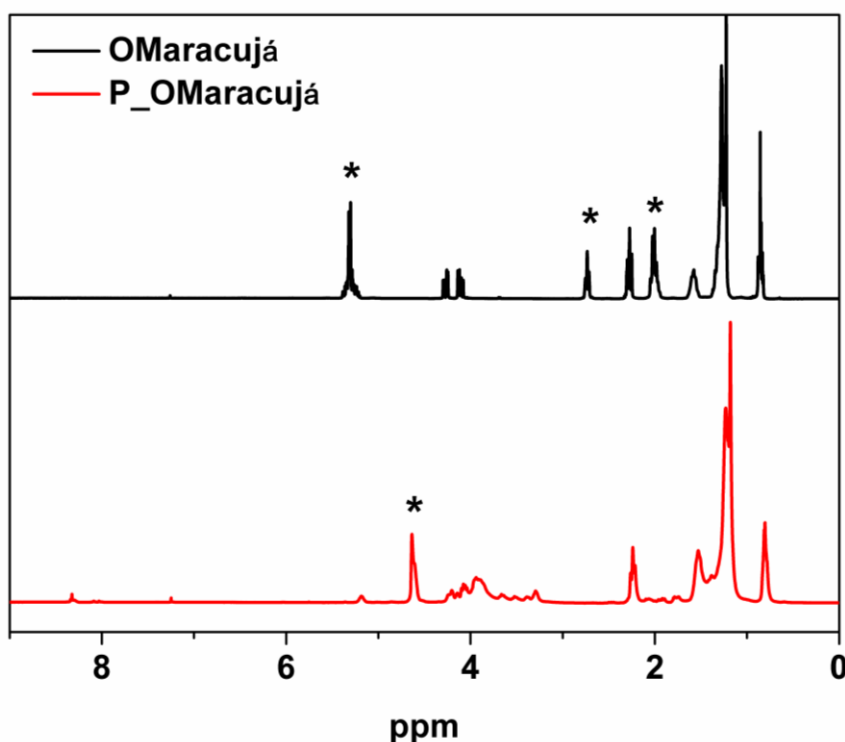


**Figura 77.** Espectros no FT-IR da cinética da reação de hidroxilação do O\_Maracujá.

Observa-se também, que a transmitância da banda relativa à hidroxila aumenta com o tempo de reação, ou seja, a proporção de hidroxilas nas cadeias aumenta proporcionalmente ao tempo de reação.

Foi também realizada a caracterização do P\_OMaracujá por RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ , onde os respectivos espectros do O\_Maracujá e do P\_OMaracujá estão apresentados nas Figuras 78 e 79.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P\_OMaracujá (Figura 78), é possível observar o desaparecimento dos deslocamentos em 2,05 ppm; 2,75 ppm e 5,3 ppm, que são referentes, respectivamente, aos hidrogênios alílico, bisalílico e metínico da cadeia do triglicerídeo, associados às insaturações no O\_Maracujá. Percebe-se também o aparecimento do deslocamento em 4,6 ppm, no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P\_OMaracujá, referente ao hidrogênio da hidroxila, produto da reação de hidroxilação.



**Figura 78.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do O\_Maracujá e do P\_OMaracujá.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do P\_OMaracujá (Figura 79), observa-se o desaparecimento dos deslocamentos em 128 ppm e 130 ppm, relacionados aos carbonos das insaturações. Há também o aparecimento dos sinais em 68 ppm e 72 ppm de carbonos ligados às hidroxilas.

Estes dados ratificam os resultados obtidos por FT-IR e confirmam a formação do P\_OMaracujá, sendo possível a utilização do poliol para a próxima etapa do trabalho.

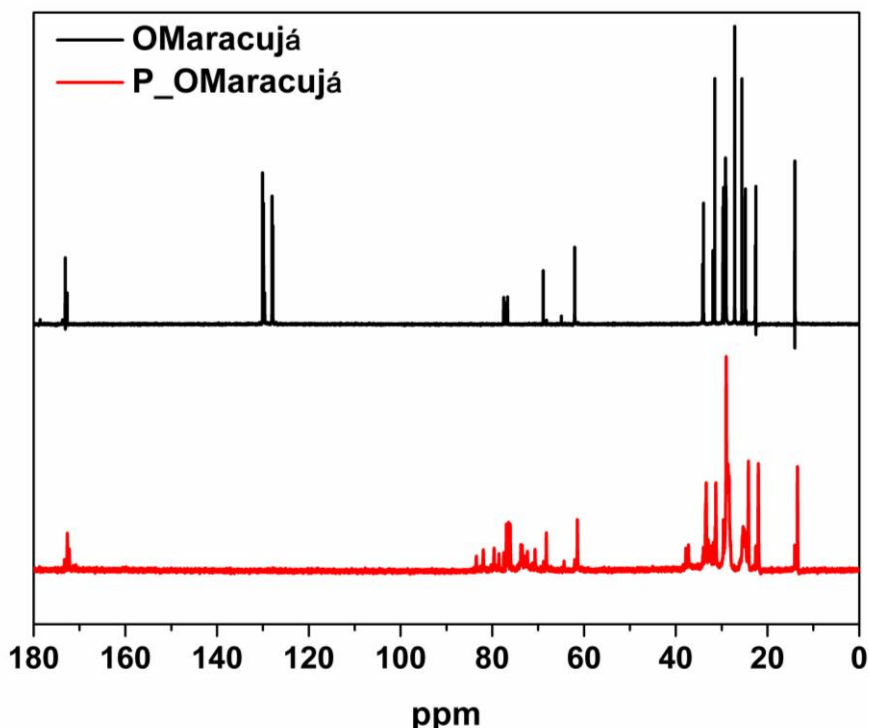


Figura 79. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do O\_Maracujá e do P\_OMaracujá.

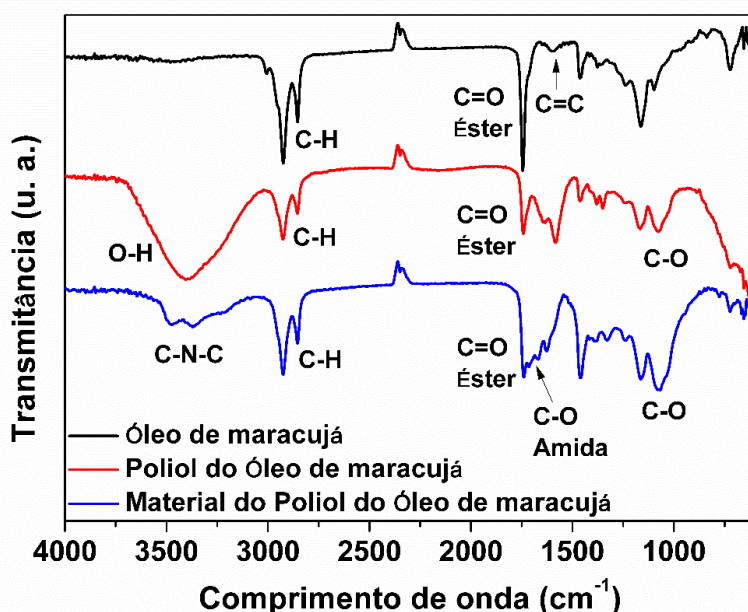
#### 4.5.1. Mat\_P\_OMaracujá obtido do P\_OMaracujá.

O O\_Maracujá foi hidroxilado, gerando o P\_OMaracujá, que foi utilizado para a síntese do Mat\_P\_OMaracujá, usando uma proporção de 1:2 de  $[\text{OH}]/[\text{NCO}]$ , sendo 1 g de P\_OMaracujá, 1 mL de  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  e 0,35 g de ureia. A mistura ficou sob agitação mecânica por 5 min, a  $70^\circ\text{C}$ , e o processo de cura foi de 72 h a  $100^\circ\text{C}$ .

O material resultante, Mat\_P\_OMaracujá, apresentou consistência e aparência similares às da PUAcil\_Mamona. As caracterizações iniciais do Mat\_P\_OMaracujá foram analisadas por FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . A Figura 80 apresenta os espectros no FT-IR do O\_Maracujá, do P\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

O espectro no FT-IR do O\_Maracujá mostra as bandas características de absorção de óleos vegetais. Importante salientar que o O\_Maracujá apresenta um estiramento em  $1608\text{ cm}^{-1}$ , característico de duplas simetricamente dissubstituídas, *trans*. No espectro FT-IR do P\_OMaracujá, observa-se o

desaparecimento do estiramento em  $1608\text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento da banda de estiramento de ligação O-H, em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , confirmando novamente a ocorrência da reação de hidroxilação.



**Figura 80.** Espectros no FT-IR do O\_Maracujá, P\_OMaracujá e Mat\_P\_OMaracujá.

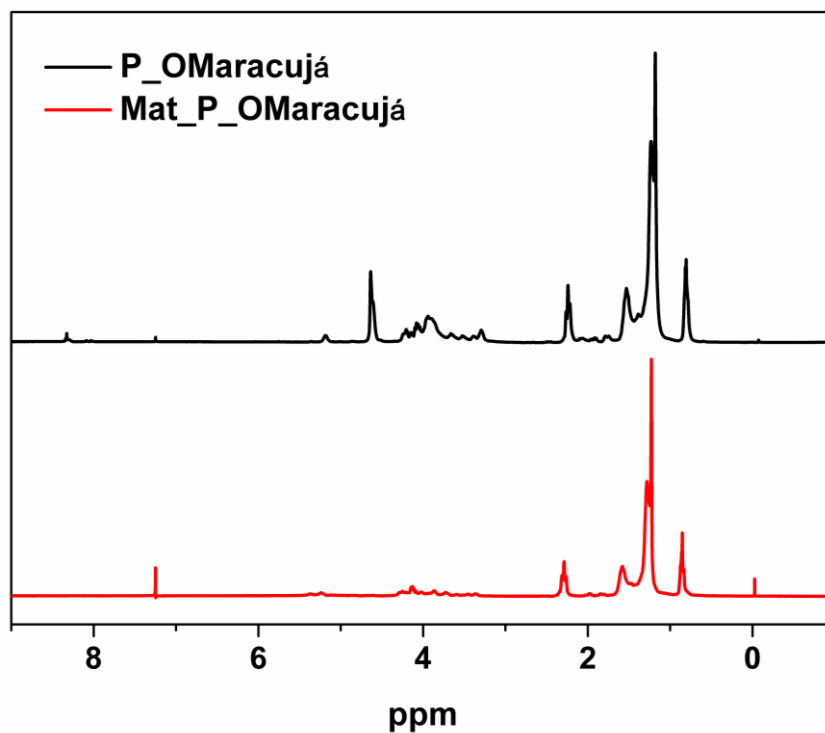
Já, o espectro no FT-IR do Mat\_P\_OMaracujá evidencia dois estiramentos de carboxilas, um característico de éster ( $1737\text{ cm}^{-1}$ ) e outro de amida ( $1685\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, há a formação de duas bandas de estiramento em  $3380\text{ cm}^{-1}$  e  $3328\text{ cm}^{-1}$ , referentes à amina primária ( $-\text{NH}_2$ ), e mais uma banda em  $3500\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao *overtone* da carboxila do grupo C-N-C, indicando a formação da ligação uretana, semelhante ao apresentado no espectro FT-IR da PUAcil\_Mamona, apresentado na Figura 33.

As Figura 81 e 82 são referentes aos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ , respectivamente, do P\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

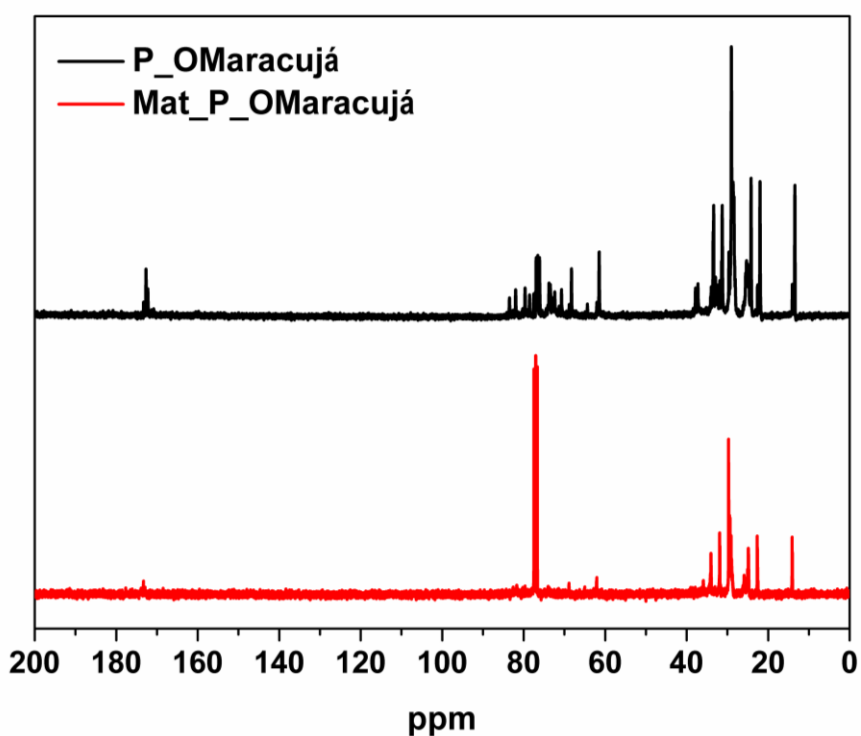
É possível observar que os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 83) são bastante similares, exceto pela ausência do sinal em 4.6 ppm, no espectro do Mat\_P\_OMaracujá. A ausência deste sinal, que se refere ao hidrogênio de hidroxila, indica que ela reagiu.

Este resultado corrobora com os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 82), visto que os deslocamentos em 68 ppm e 62 ppm, referentes aos carbonos ligados a hidroxila também estão ausentes no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_P\_OMaracujá.





**Figura 81.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do P\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.



**Figura 82.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do P\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

Novamente, é importante salientar que o Mat\_P\_OMaracujá foi parcialmente solúvel no  $\text{CDCl}_3$ , solvente utilizado na realização desta análise

de RMN. Porém, pode-se observar na Figura 83 que a parte solúvel do material era representativa, visto que ficou pouca massa residual.



**Figura 83.** Imagem digital do teste de solubilidade em CDCl<sub>3</sub> do Mat\_P\_OMaracujá.

A Figura 84 apresenta imagens digitais do Mat\_P\_OMaracujá, onde é possível perceber que a sua aparência tem um aspecto bastante viscoso.



**Figura 84.** Imagens digitais do Mat\_P\_OMaracujá.

Para classificar o material como polímero, foi realizada a análise por GPC do Mat\_P\_OMaracujá. De acordo com a curva GPC (Figura 85) e os dados da Tabela 19, o Mat\_P\_OMaracujá é um material polimérico, pois as massas determinadas são maiores que 10.000 g.mol<sup>-1</sup>. A curva GPC apresenta uma forma polidispersa monomodal e polidispersividade igual a 1,68, indicando que as cadeias poliméricas têm tamanhos diferentes, mas a sua distribuição tem uma simetria.

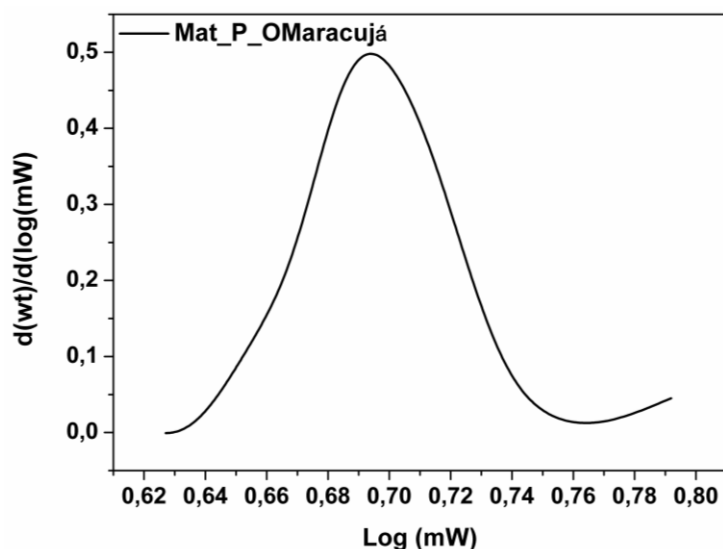


Figura 85. Curva GPC para Mat\_P\_OMaracujá.

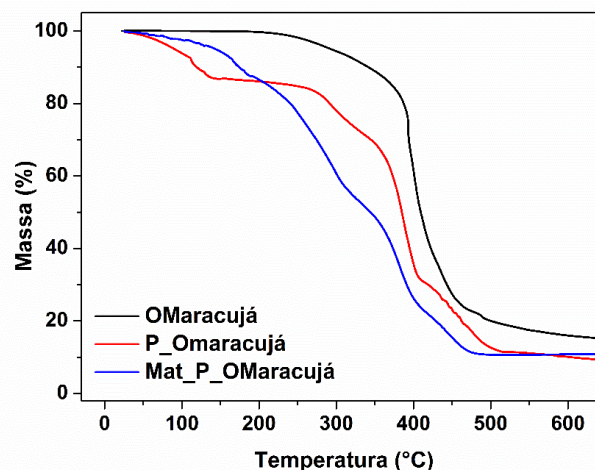
**Tabela 19.** Massas molares médias e polidispersividade, obtidas por GPC, do Mat\_P\_OMaracujá.

Amostra	$\overline{MM}$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
Mat_P_OMaracujá	357.700	77.600	130.900	1,68

O Mat\_P\_OMaracujá apresenta um valor de massa molar surpreendentemente maiores do que os descritos na literatura equivalentes de PUs sintetizadas com isocianato.<sup>116–119</sup>

Tais massas mostram que, mesmo com solubilidade parcial, o Mat\_P\_OMaracujá é mais solúvel em THF comparada a PUAcil\_Mamona e que a parte solúvel é representativo e confirma a formação de um novo material polimérico equivalente a PUAcil\_Mamona. Neste ponto é importante exaltar que a nova metodologia proposta por este trabalho é viável e abre novas possibilidades para a síntese de outras PUAcils com óleos vegetais, desde que estes sejam hidroxilados.

As estabilidades térmicas do P\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá também foram analisadas por TG e comparadas com a do O\_Maracujá (Figura 86). A Tabela 20 apresenta as T<sub>d5</sub> com as respectivas perdas de massa.



**Figura 86.** Curvas TG do O\_Maracujá, P\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

**Tabela 20.** Dados de  $T_d$ s e perda de massa do O\_Maracujá, P\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

	$T_{d1}$	$T_{d2}$	$T_{d3}$	$T_{d4}$	Perda de massa 1 (%)	Perda de massa 2 (%)	Perda de massa 3 (%)	Perda de massa 4 (%)
<b>O_Maracujá</b>	332	405	515	-	18	62	7	-
<b>P_OMaracujá</b>	104	309	382	452	13	16	37	21
<b>Mat_P_OMaracujá</b>	143	300	450	-	7	66	13	-

É possível observar que o O\_Maracujá possui uma estabilidade térmica superior em relação ao P\_OMaracujá, o que pode ser justificado pela primeira etapa de decomposição ser relativa à perda de água presente no poliols, devido aumento de hidroxilas em suas estruturas e a possibilidade de interações intermoleculares.

O Mat\_P\_OMaracujá, por sua vez, possui uma estabilidade térmica superior ao P\_OMaracujá, pois acredita-se que a formação do Mat\_P\_OMaracujá se dá pela reação com as hidroxilas das cadeias. Desta forma, não haveria uma quantidade tão grande de água na amostra, e a primeira etapa de decomposição estaria relacionada à quebra das cadeias do material.

Importante notar que a grande diferença de estabilidade térmica entre o O\_Maracujá e do Mat\_P\_OMaracujá pode ser justificada pela possível quebra das cadeias de triglicerídeos do O\_Maracujá, quando o poliols é submetido à reação com a ureia. Tal fato corrobora com o descrito na primeira etapa do mecanismo de reação da formação da PUAcil\_Mamona, além da reação com

as hidroxilas do P\_OMaracujá dos dados apresentados pelo espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 78).

Para obter mais informações sobre o mecanismo da reação de obtenção da PUAcil\_Mamona, os espectros no FT-IR (Figura 87), RMN  $^1\text{H}$  (Figura 88) e RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 89) do Mat\_OMaracujá e Mat\_P\_OMaracujá foram comparados.

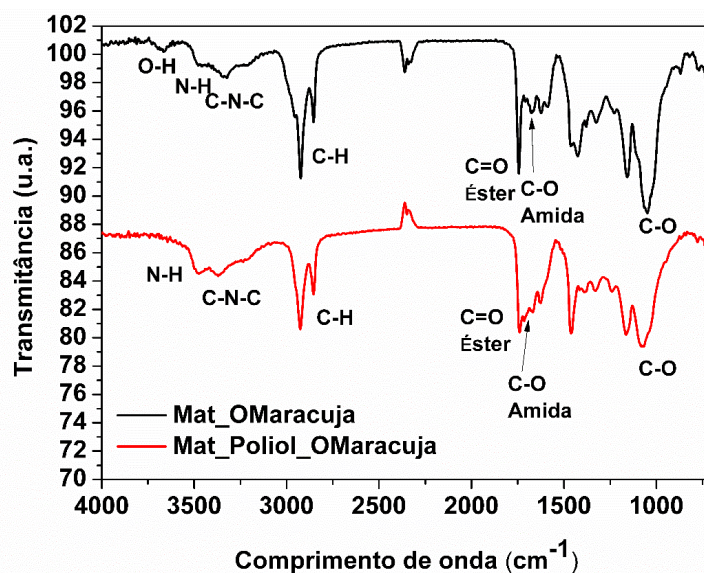


Figura 87. Espectros no FT-IR do Mat\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

Os espectros no FT-IR do Mat\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá (Figura 86) mostram que os espectros apresentam de modo geral bandas similares. Sendo assim, observa-se a importância na caracterização dos materiais por RMN para que seja possível a melhor compreensão das cadeias que compõe a estrutura dos materiais formados.

As Figuras 88 e 89 apresentam, respectivamente, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

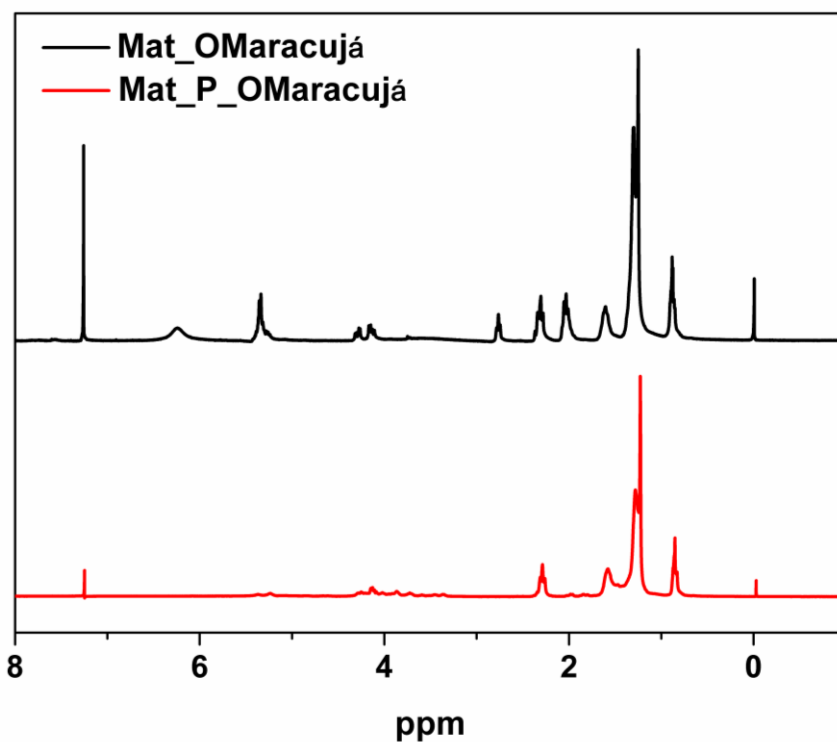


Figura 88. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

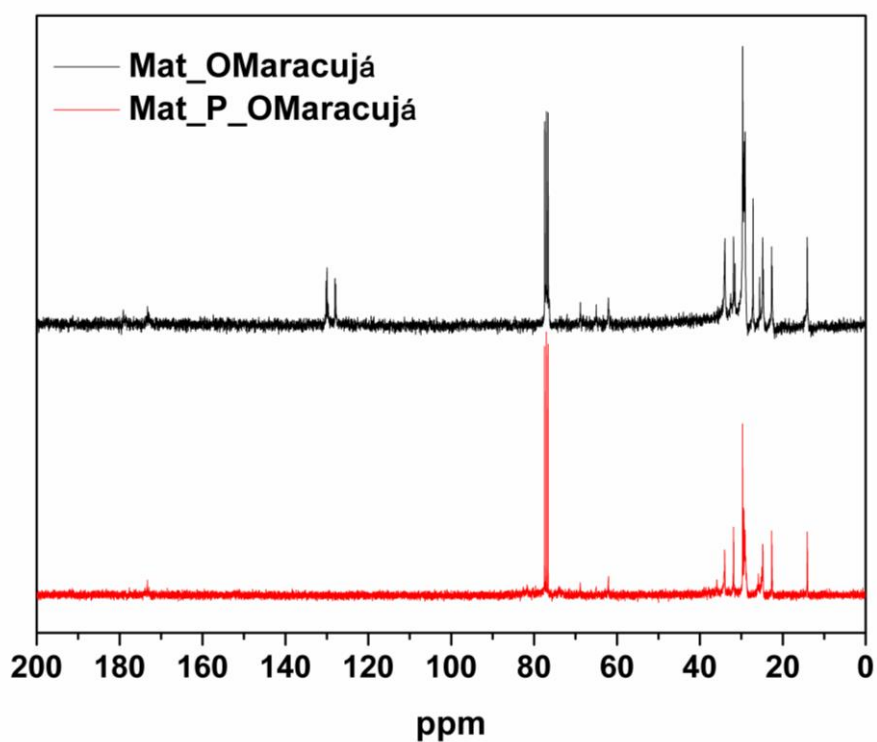


Figura 89. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_OMaracujá e do Mat\_P\_OMaracujá.

Pelas diferenças nos sinais apresentados nos espectros RMN, é possível perceber que os dois materiais são distintos, quando a reação é feita a partir do O\_Maracujá e do P\_OMaracujá.

Os sinais de insaturações permanecem tanto nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_OMaracujá, sugerindo que não há reação nessas posições dos triglicerídeos, quando a reação é feita a partir do O\_Maracujá.

No entanto, para o Mat\_P\_OMaracujá, ocorre a ausência dos sinais tanto do hidrogênio de hidroxilas quanto do carbono ligado ao grupo hidroxila, nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$ , respectivamente. Então, é possível inferir que a hidroxila é um grupo importante para a reação de polimerização, conseqüentemente para a formação das PUAcil\_Mamona.

Com esse entendimento, compreende-se melhor o mecanismo proposto para a obtenção da PUAcil\_Mamona e saber a importância das insaturações, hidroxilas e carboxilas para essa reação.

Para corroborar os dados já obtidos sobre o mecanismo proposto de obtenção da PUAcil\_Mamona, decidiu-se usar os ácidos graxos puros para reações testes, que são descritos no próximo item.

#### **4.6. Ácidos graxos: ácidos linoleico, oleico, ricinoleico e palmítico.**

Com o intuito de observar a viabilidade da síntese, pela nova metodologia proposta, com a formação de produtos suas estruturas são mais simples, já que os precursores possuem cadeias mais simples, utilizou-se os ácidos graxos puros para as reações seguintes.

Os ácidos graxos escolhidos, para os testes iniciais e para observar a influência das insaturações e dos grupos hidroxilas, submetidos à metodologia proposta de polimerização, foram os ácidos linoleico, oleico e palmítico, aqui denominados de AcLinoleico, AcOleico e AcPalmítico, respectivamente.

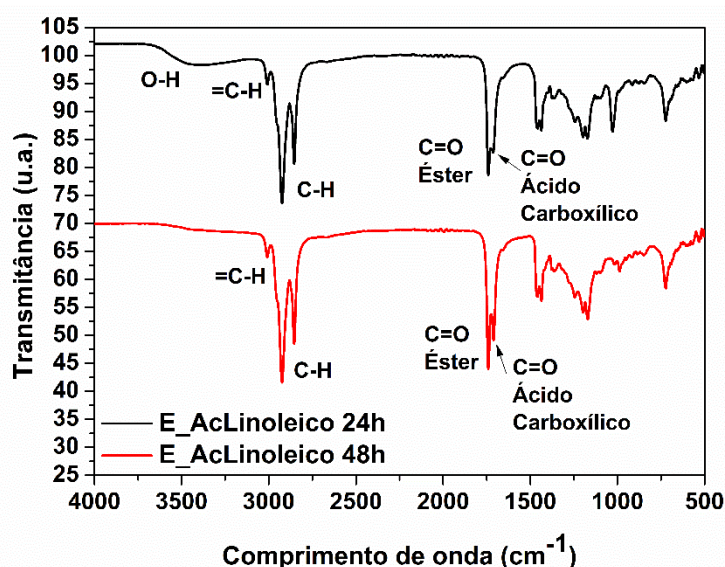
Todos os ácidos serão testados *in natura* e com modificações químicas. Eles serão submetidos a metodologia de polimerização descrita no item 3.2.1 em sua forma pura, após a esterificação e após a hidroxilação.

#### 4.6.1. Ácido linoleico

O primeiro ácido a ser testado foi o AcLinoleico, que é um ácido graxo insaturado e presente em maior proporção no O\_Maracujá, além da sua quantidade disponível no LabPoIN para os testes reacionais.

Foram realizadas as reações de esterificação do ácido produzindo o éster do AcLinoleico (E\_AcLinoleico), em seguida, a hidroxilação do E\_AcLinoleico, formando o poliol do E\_AcLinoleico (P\_E\_AcLinoleico).

Foi testada a melhor condição para a sua reação de esterificação, mantendo a reação por 24 h e 48 h. A Figura 90 mostra os espectros no FT-IR dos dois produtos das reações, onde é possível observar que a reação realizada em 24 h apresenta melhores resultados que a de 48 h, tendo uma banda do estiramento de hidroxila mais expressiva, próxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Portanto, foi decidido que as reações de esterificação dos demais ácidos seriam realizadas durante 24 h.

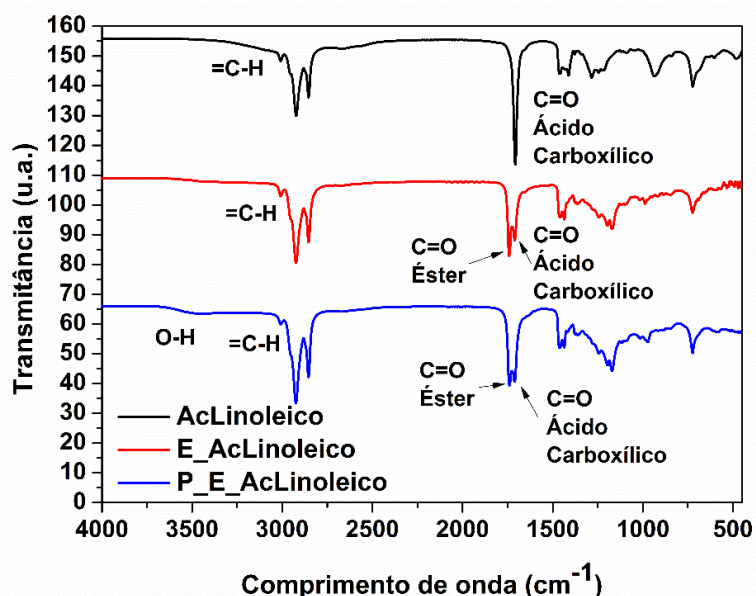


**Figura 90.** Espectros no FT-IR do E\_AcLinoleico obtido com 24 h e 48 h de reação.

A Figura 91 apresenta os espectros no FT-IR do AcLinoleico, do E\_ALinoleico e do P\_E\_ALinoleico. O espectro no FT-IR do AcLinoleico apresenta as bandas características de ácido carboxílico, ou seja, estiramentos de C=O ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ), carbono  $\text{sp}^3$  ( $2853\text{ cm}^{-1}$  e  $2917\text{ cm}^{-1}$ ), carbono  $\text{sp}^2$  ( $3011\text{ cm}^{-1}$ ) e dobramento C=C ( $1433\text{ cm}^{-1}$ ). A absorção do O-H é



observada na mesma faixa de estiramento de C-H, entre  $3370\text{ cm}^{-1}$  e  $2470\text{ cm}^{-1}$ , portanto, sobrepostas.



**Figura 91.** Espectros no FT-IR do AcLinoleico, E\_AcLinoleico e P\_E\_AcLinoleico.

O espectro no FT-IR do E\_AcLinoleico tem um estiramento em  $1747\text{ cm}^{-1}$  de C=O característico de éster, confirmando a reação de esterificação. É possível observar que o estiramento da carboxila de ácido carboxílico se mantém, mostrando que o produto apresenta uma mistura de ácido carboxílico e éster.

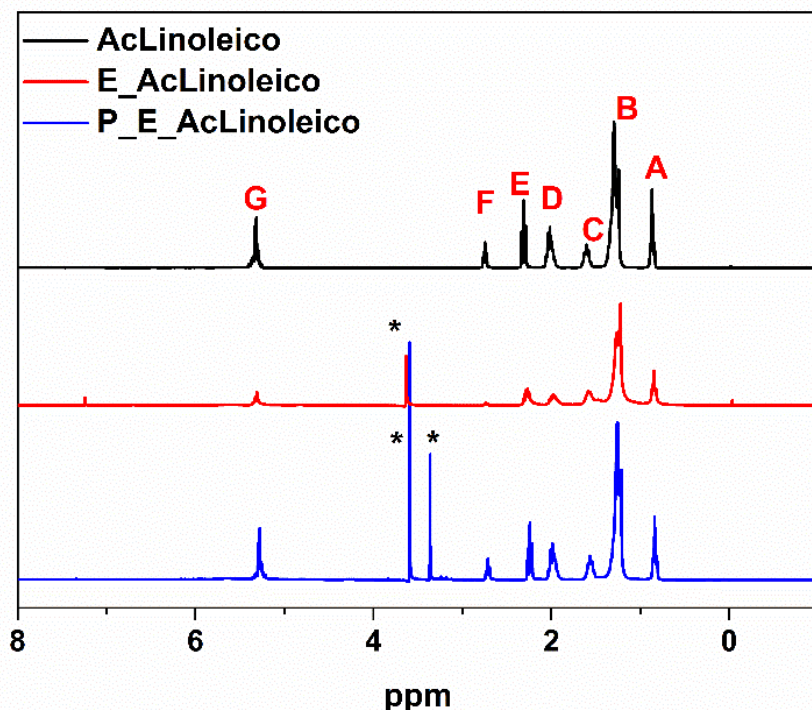
Diferentemente dos espectros no FTIR relacionados ao AcLinoleico, o do P\_E\_AcLinoleico apresenta uma banda em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento de hidroxila, indicando a hidroxilação do éster.

Comparando os três espectros no FT-IR na Figura 92, é possível observar que a banda do estiramento de carbono  $sp^2$ , em  $3011\text{ cm}^{-1}$ , assim como o dobramento C=C, em  $1433\text{ cm}^{-1}$ , continuam presentes no espectro do P\_E\_AcLinoleico, porém em uma frequência menor. Isso sugere que nem todas as insaturações do éster foram hidroxiladas, portanto, a reação de hidroxilação foi incompleta.

As Figuras 92 e 96 apresentam, respectivamente, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , do AcLinoleico, do E\_AcLinoleico e do P\_E\_AcLinoleico.

Comparando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcLinoleico com o do E\_AcLinoleico, observa-se o aparecimento de um sinal significativo em 3,65

ppm. Esse sinal é característico de hidrogênio ligado ao carbono terminal do grupo éster (3,65 ppm) e confirma a reação de esterificação, corroborando com os dados no FT-IR.



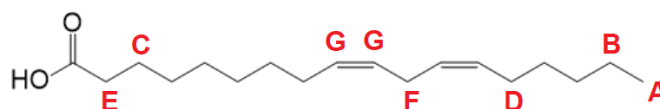
**Figura 92.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcLinoleico, E\_AcLinoleico e P\_E\_AcLinoleico.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P\_E\_AcLinoleico, percebe-se a presença do sinal em 3,4 ppm, característico de hidrogênio de carbono ligado à hidroxila, o que confirma a reação de hidroxilação nas insaturações. Como não há o desaparecimento dos sinais em 2,5 ppm e 5,3 ppm, pode-se inferir que a hidroxilação ocorreu de forma parcial, resultado já observado por FT-IR.

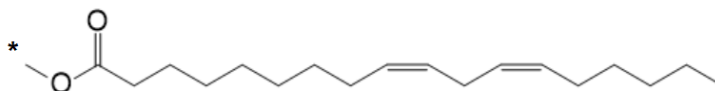
A Tabela 21 apresenta os principais deslocamentos químicos observados nos espectros RMN  $^1\text{H}$  do AcLinoleico, do E\_AcLinoleico e do P\_E\_AcLinoleico, associados às Figuras 93, 94 e 95.

**Tabela 21.** Deslocamentos químicos dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcLinoleico, E\_AcLinoleico e P\_E\_AcLinoleico.<sup>39,40</sup>

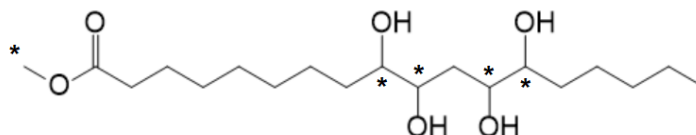
Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural das Figuras 93, 94 e 95.
0,87	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	A
1,3	$\text{CH}_2$	B
1,63	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	C
2,05	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	D
2,3	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	E
2,75	$=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$	F
3,4	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	*
3,65	R-COOCH <sub>3</sub>	*
5,3	$\text{CH}=\text{CH}$	G



**Figura 93.** Estrutura do AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

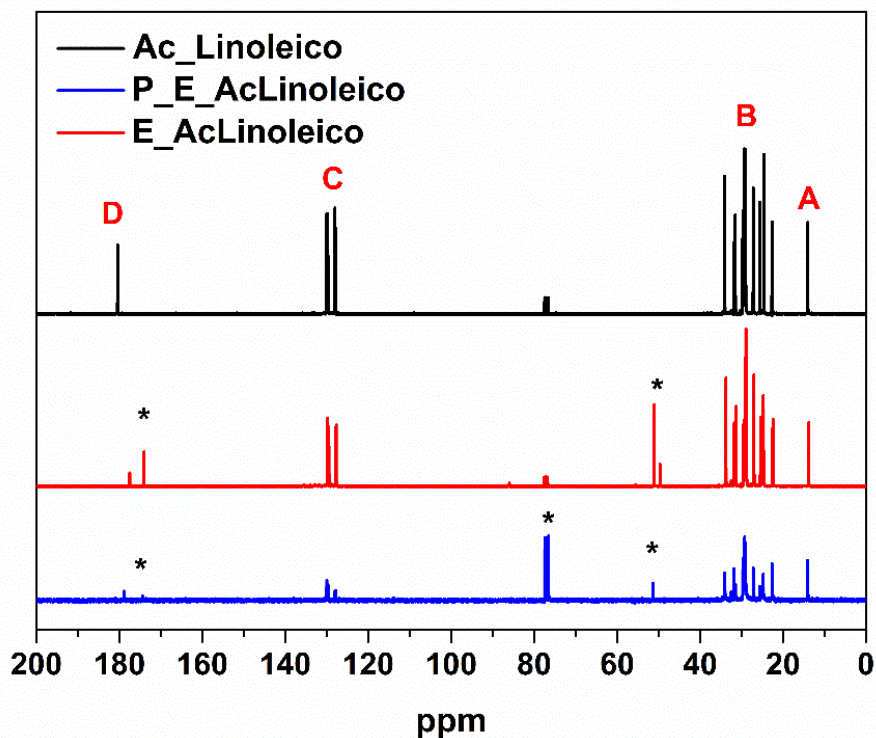


**Figura 94.** Estrutura do E\_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



**Figura 95.** Estrutura do P\_E\_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcLinoleico e do E\_AcLinoleico (Figura 96), observa-se que no espectro do E\_AcLinoleico há o aparecimento de dois sinais: um em 172 ppm, característico de carbono de éster, e outro em 50 ppm de carbono ligado ao oxigênio do éster. Esses dados confirmam a reação de esterificação e estão de acordo com os obtidos por FT-IR e RMN  $^1\text{H}$ .



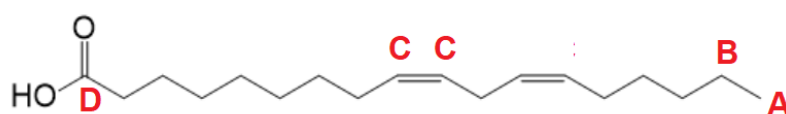
**Figura 96.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcLinoleico, E\_AcLinoleico e P\_E\_AcLinoleico.

No espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do P\_E\_AcLinoleico percebe-se um aumento na intensidade dos sinais entre 75-77 ppm, o que pode indicar o aparecimento de sinais relativos ao C-OH oriundo da hidroxilação que estão sobrepostos ao sinal do solvente, que está presente na mesma região do espectro. É possível observar uma diminuição na intensidade dos sinais entre 128-130 ppm, estes referentes aos carbonos da insaturação. Sendo assim, corroborando os resultados obtidos por FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ , pode-se confirmar a formação do E\_AcLinoleico e do P\_E\_AcLinoleico.

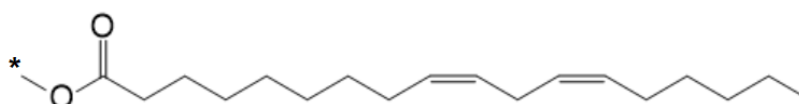
Na Tabela 22, estão listados os principais deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcLinoleico, do E\_AcLinoleico e do P\_E\_AcLinoleico, associados às Figuras 97, 98 e 99.

**Tabela 22.** Deslocamentos químicos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcLinoleico, E\_AcLinoleico e P\_E\_AcLinoleico.<sup>39,40</sup>

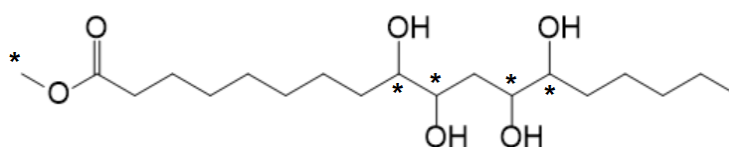
Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural da Figuras 97, 98 e 99
14	$\text{CH}_3$ (Final da cadeia)	<b>A</b>
22-34	$\text{CH}_2$ $\text{sp}^3$	<b>B</b>
49	$\text{HC}-\text{C}=\text{OOR}$	*
51	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{COR}$	*
75-77	$\text{C}-\text{OH}$	*
128 – 130	<b>C</b> da insaturação	<b>C</b>
172	C de éster	*
180	<b>C</b> do ácido carboxílico	<b>D</b>



**Figura 97.** Estrutura do AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

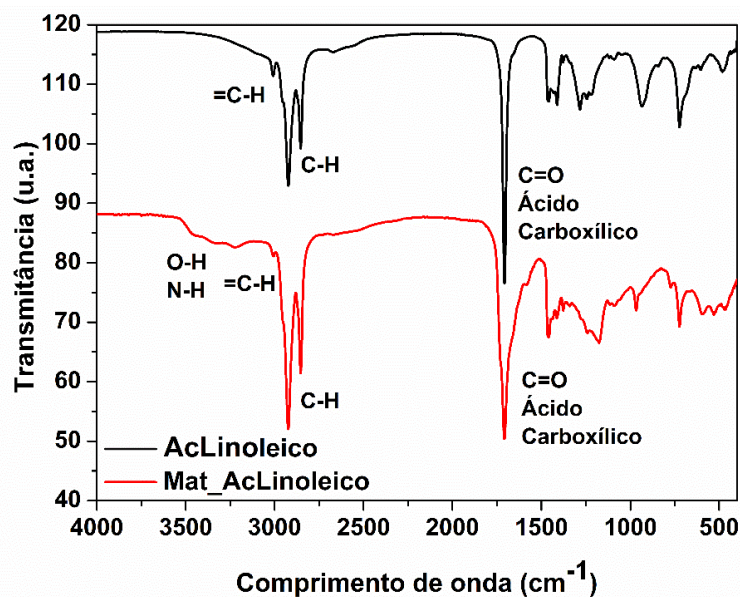


**Figura 98.** Estrutura do E\_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 99.** Estrutura do P\_E\_AcLinoleico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

O AcLinoleico foi submetido à reação com a ureia, originando o material do AcLinoleico, denominado Mat\_AcLinoleico, e seu espectro no FT-IR é mostrado na Figura 100.

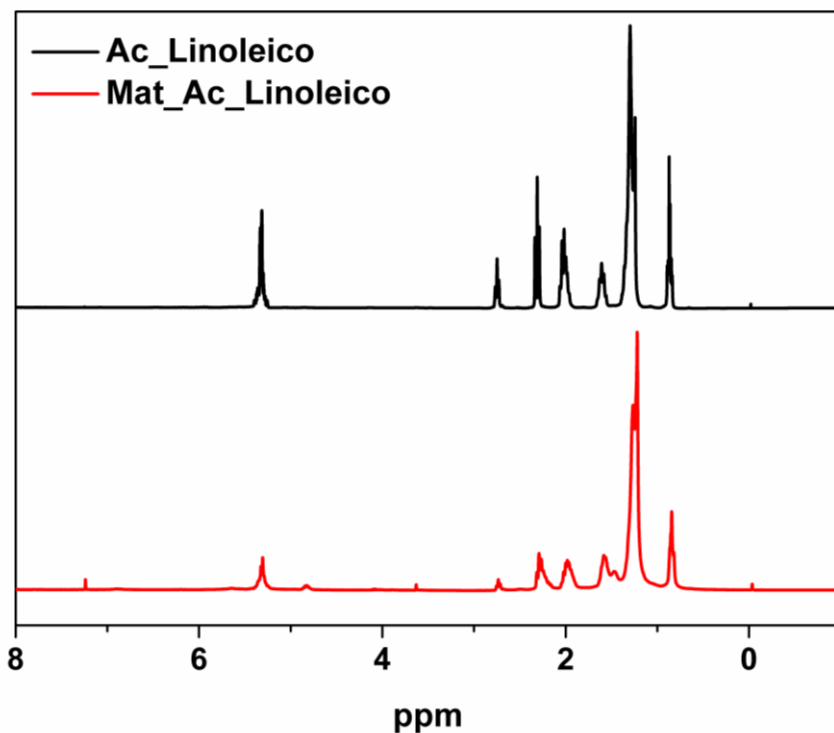


**Figura 100.** Espectros no FT-IR do AcLinoleico e do Mat\_AcLinoleico.

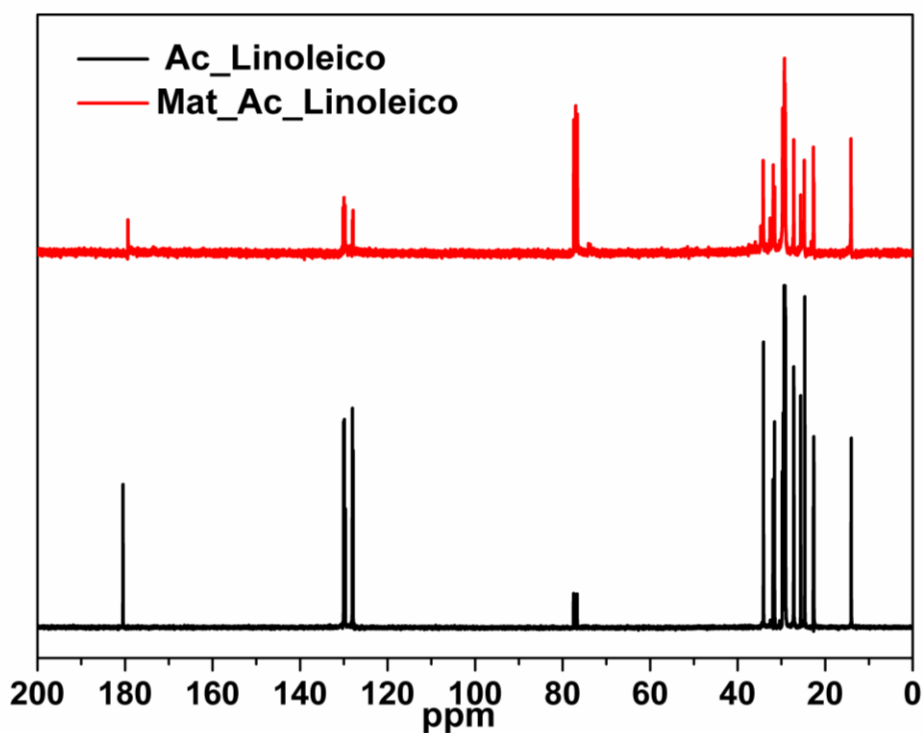
O espectro no FT-IR do Mat\_AcLinoleico continua apresentando a banda do estiramento C=O de ácido carboxílico, assim como as bandas do estiramento de carbono  $sp^2$  ( $3011\text{ cm}^{-1}$ ) e do dobramento C=C ( $1433\text{ cm}^{-1}$ ), mas com redução na intensidade. Há o aparecimento de uma banda larga na faixa de  $3100\text{ cm}^{-1}$  a  $3554\text{ cm}^{-1}$ , que se atribui a uma mistura dos estiramentos de N-H e hidroxila, possivelmente de ureia residual. Esses dados sugerem que nenhuma reação relevante ocorreu com o ácido para a formação de material polimérico, mostrando que a carboxila de ácido carboxílico não foi reativa no meio reacional. Apenas algumas insaturações foram provavelmente oxidadas pelo  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ .

Analisando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figuras 101 e 102, respectivamente) do AcLinoleico e do Mat\_AcLinoleico, nota-se que não houve mudanças nos deslocamentos químicos dos dois espectros, exceto de intensidade dos sinais, dados que comprovam os do FT-IR. Sendo assim, pode-se concluir que a reação não foi favorável para a formação de algum material significativo.

Percebe-se também que até os sinais dos prótons nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  associados às insaturações (5,3 ppm) e dos carbonos das insaturações no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (128 ppm) permanecem sem alteração. Então, supõe-se que o  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ , nesse caso, não orientou nenhuma reação nas insaturações presentes na estrutura do AcLinoleico.



**Figura 101.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcLinoleico e do Mat\_AcLinoleico.



**Figura 102.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcLinoleico e do Mat\_AcLinoleico.

O E\_AcLinoleico também foi submetido à reação com ureia, originando o material denominado Mat\_E\_AcLinoleico. Os espectros no FT-IR destes dois

materiais estão mostrados na Figura 103, onde é possível observar que ocorreu um aumento na intensidade da carbonila de ácido carboxílico no espectro no FT-IR do Mat\_E\_AcLinoleico, em relação à carbonila de éster do próprio material. Ocorre também uma diminuição na banda do estiramento de carbono  $sp^2$  ( $3011\text{ cm}^{-1}$ ) e a formação de uma banda larga na faixa de  $3100\text{ cm}^{-1}$  a  $3554\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a uma mistura dos estiramentos de N-H e O-H.

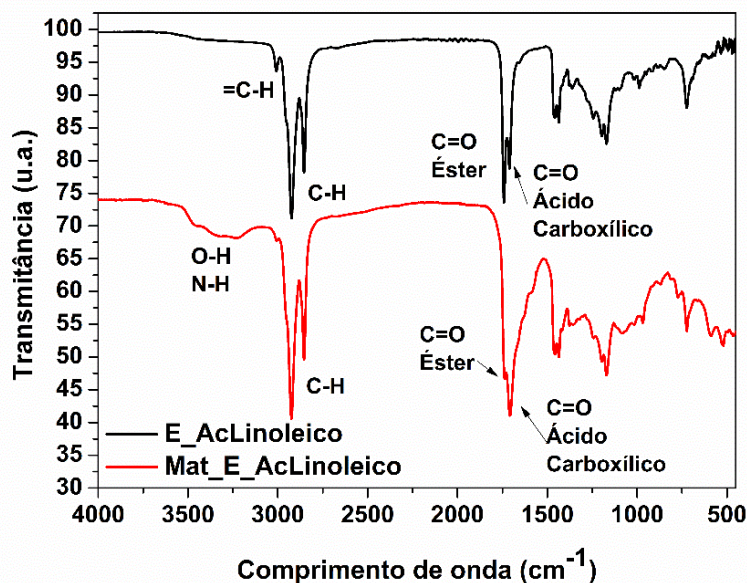


Figura 103. Espectros no FT-IR do E\_AcLinoleico e do Mat\_E\_AcLinoleico.

Com os dados apresentados, pode-se concluir que a carboxila de éster reage com a ureia, supondo-se que o  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  orienta a carboxila do éster para um possível ataque nucleofílico.

É possível observar que os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do E\_AcLinoleico e do Mat\_E\_AcLinoleico (Figura 104) são idênticos, logo não é possível concluir informações sobre o dado apresentado. Considerando que a solubilidade do Mat\_E\_AcLinoleico é parcial, e que ao contrário do FT-IR que a análise foi feita em ATR com a amostra completa, no RMN é necessário a solubilização da amostra, sendo possível inferir que foi solubilizado uma parte muito pequena da cadeia do material junto da solubilização do E\_AcLinoleico.



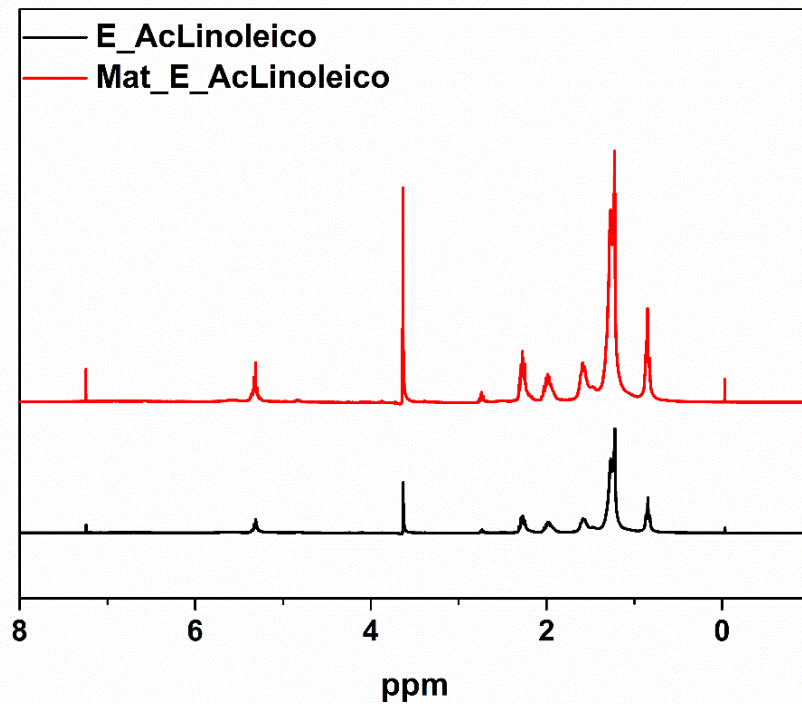


Figura 104. Espectros de RMN <sup>1</sup>H do E\_AcLinoleico e do Mat\_E\_AcLinoleico.

Os espectros de RMN <sup>13</sup>C do E\_AcLinoleico e do Mat\_E\_AcLinoleico (Figura 105) são também idênticos, ou seja, sem modificação na estrutura do E\_AcLinoleico, o que confirma que não ocorreu reação do éster com a ureia.

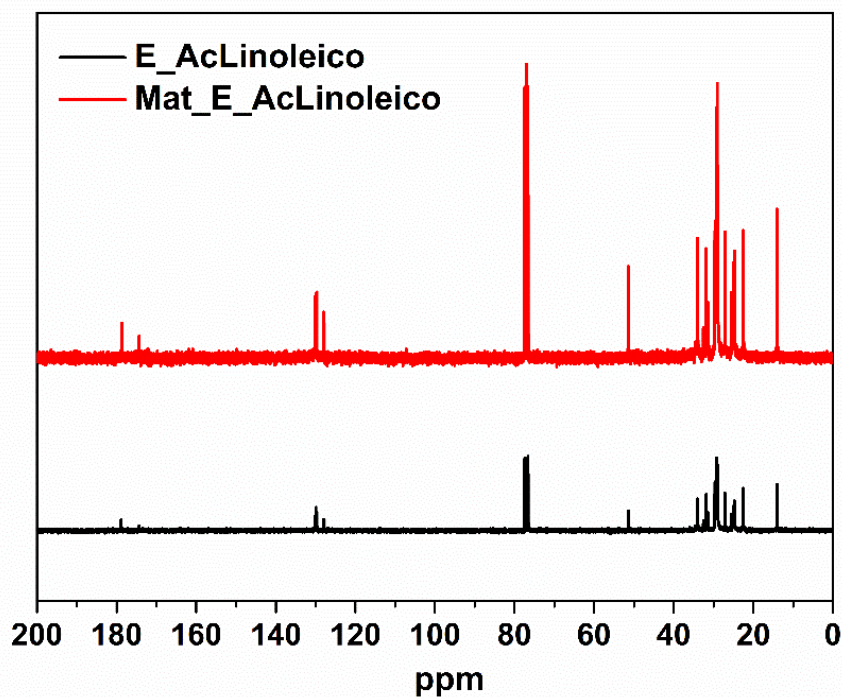
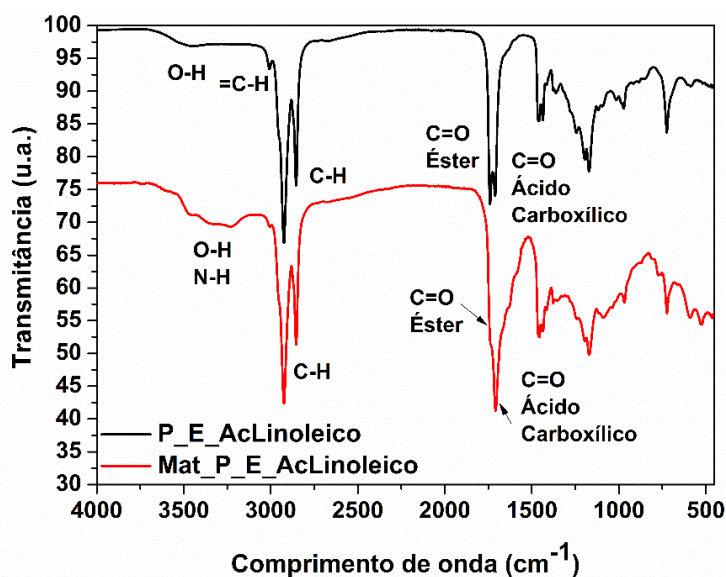


Figura 105. Espectros de RMN <sup>13</sup>C do E\_AcLinoleico e do Mat\_E\_AcLinoleico.

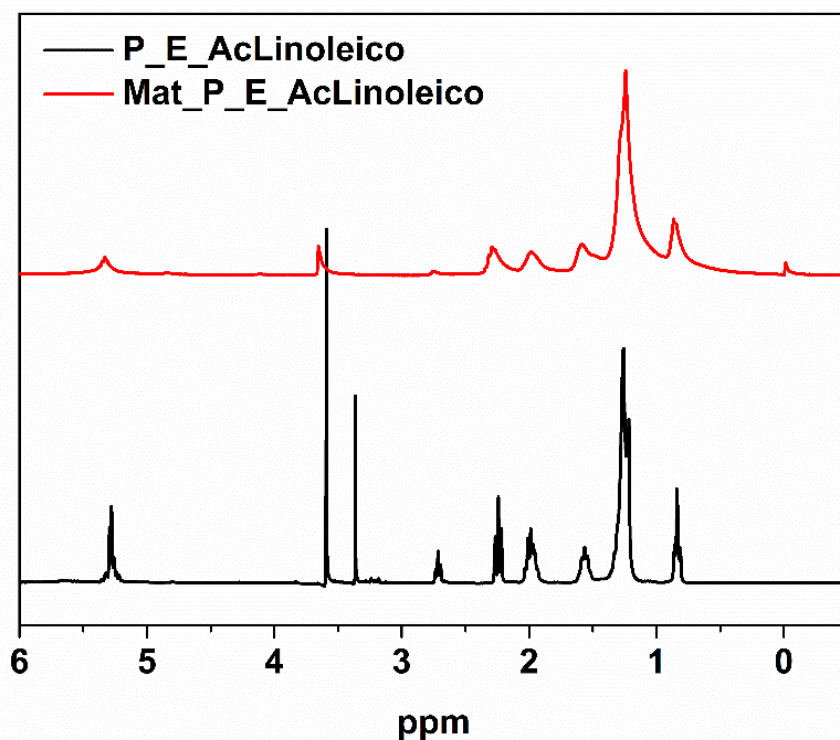
Foi realizada também a reação da ureia com o P\_E\_AcLinoleico, obtendo-se o material denominado Mat\_P\_E\_AcLinoleico. Os espectros no FT-IR destes dois materiais estão apresentados na Figura 106.



**Figura 106.** Espectros no FT-IR do P\_E\_AcLinoleico e do Mat\_P\_E\_AcLinoleico.

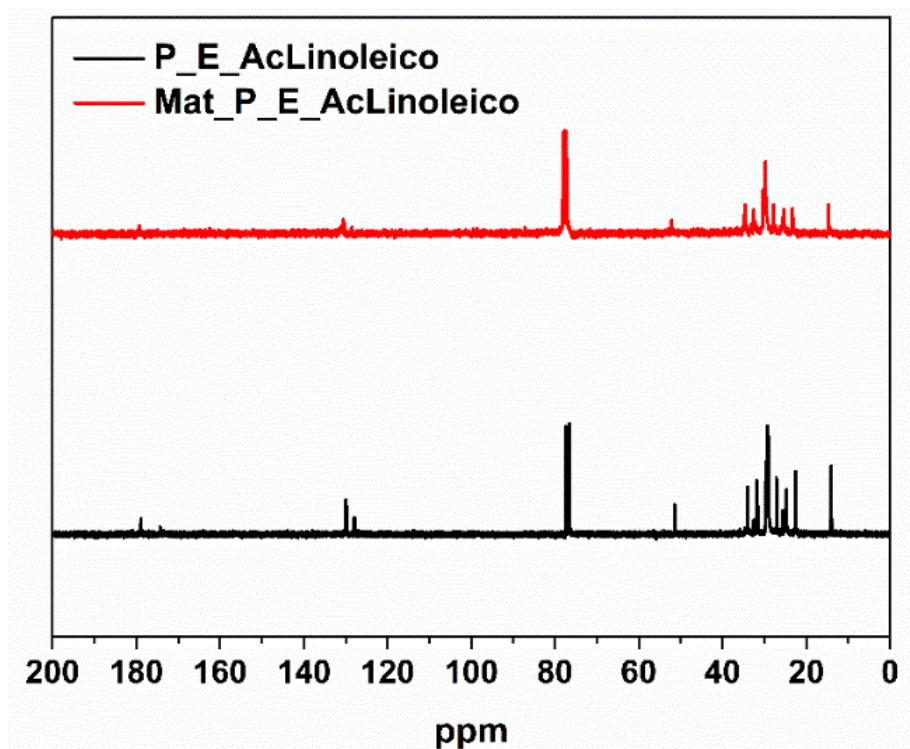
Estes espectros no FT-IR evidenciam um aumento significativo do estiramento de C=O de ácido carboxílico, uma diminuição na frequência do estiramento de carbono  $sp^2$  ( $3011\text{ cm}^{-1}$ ) e a formação de uma banda larga entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $3554\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a uma mistura dos estiramentos de N-H e do O-H.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P\_E\_AcLinoleico (Figura 107), o sinal em 3,4 ppm, referente ao carbono ligado à hidroxila (C-OH), desapareceu, comparado ao espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_P\_E\_AcLinoleico. Percebe-se que o sinal em 5,3 ppm permanece inalterado para o Mat\_P\_E\_AcLinoleico, mostrando que nenhuma reação ocorreu nas insaturações do P\_E\_AcLinoleico residual.



**Figura 107.** Espectros de RMN <sup>1</sup>H do P\_E\_AcLinoleico e do Mat\_P\_E\_AcLinoleico.

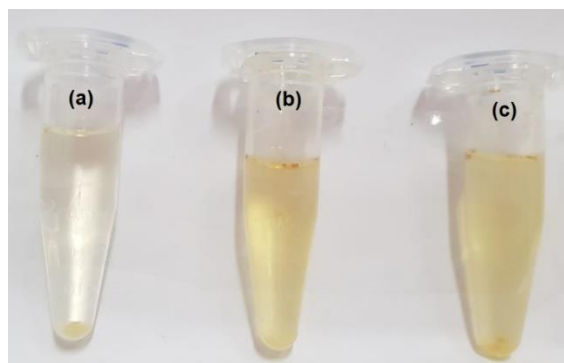
Nota-se que os espectros de RMN <sup>13</sup>C do P\_E\_AcLinoleico e do Mat\_P\_E\_AcLinoleico (Figura 108) são bastante similares, não sendo possível dar informações pertinentes sobre eles. No entanto, os dados observados do RMN <sup>1</sup>H, da Figura 107, sugerem que a hidroxila reage quando submetida à reação de síntese da PUAcil\_Mamona.



**Figura 108.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do P\_E\_AcLinoleico e do Mat\_P\_E\_AcLinoleico.

Das análises por FT-IR e RMN para os materiais originados do AcLinoleico, pode-se sugerir que as insaturações não são importantes para o mecanismo da reação e que a hidroxila reagiu quando submetida às condições da metodologia da síntese polimérica apresentada.

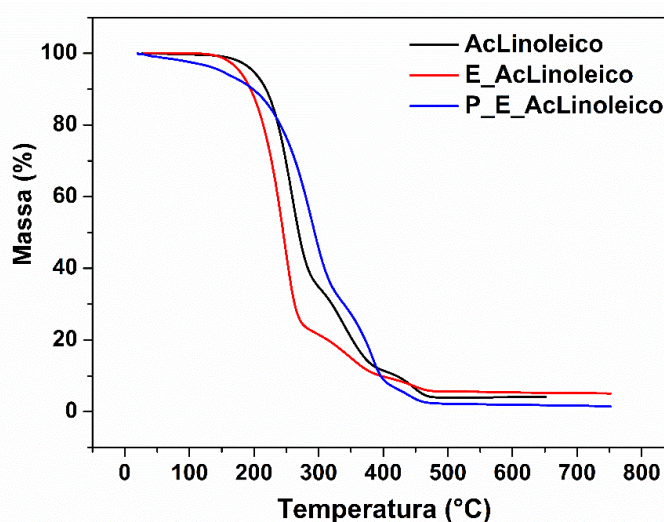
Vale salientar que os materiais obtidos nas reações realizadas possuem uma solubilidade parcial no  $\text{CDCl}_3$  (Figura 109), solvente utilizado para obter os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . Então, a parte solúvel da amostra do material obtido pode não ter sido representativa.



**Figura 109.** Imagens digitais do teste de solubilidade em  $\text{CDCl}_3$ : (a) Mat\_P\_E\_AcLinoleico, (b) Mat\_E\_AcLinoleico, (c) Mat\_ALinoleico.

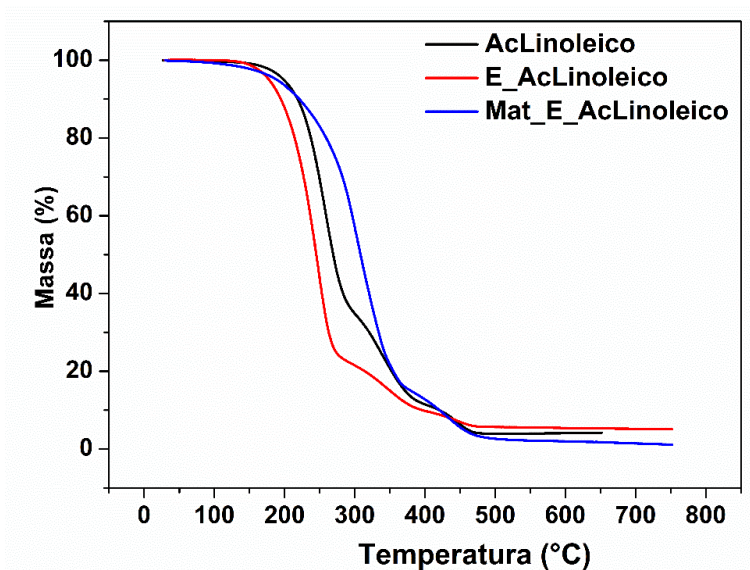
A estabilidade térmica do AcLinoleico, E\_AcLinoleico, P\_E\_AcLinoleico, Mat\_E\_AcLinoleico e Mat\_P\_E\_AcLinoleico foi verificada por TG (Figuras de 110 a 113) e a Tabela 23 apresenta as  $T_{ds}$  e suas respectivas perdas de massa. É possível observar que o AcLinoleico, E\_AcLinoleico, P\_E\_AcLinoleico têm estabilidades térmicas similares com três etapas de decomposição (Tabela 23).

Considerando que a cadeia do AcLinoleico e do E\_AcLinoleico são similares, era de se esperar que eles apresentassem estabilidades térmicas similares. Já o P\_E\_AcLinoleico, este deveria apresentar uma  $T_d$  maior que os demais devido as ligações de hidrogênio que se formariam com a hidroxilação da estrutura. Porém o P\_E\_AcLinoleico não possui essa estabilidade pois a hidroxilação ocorreu de forma parcial.



**Figura 110.** Curvas TG do AcLinoleico, E\_AcLinoleico, P\_E\_AcLinoleico.

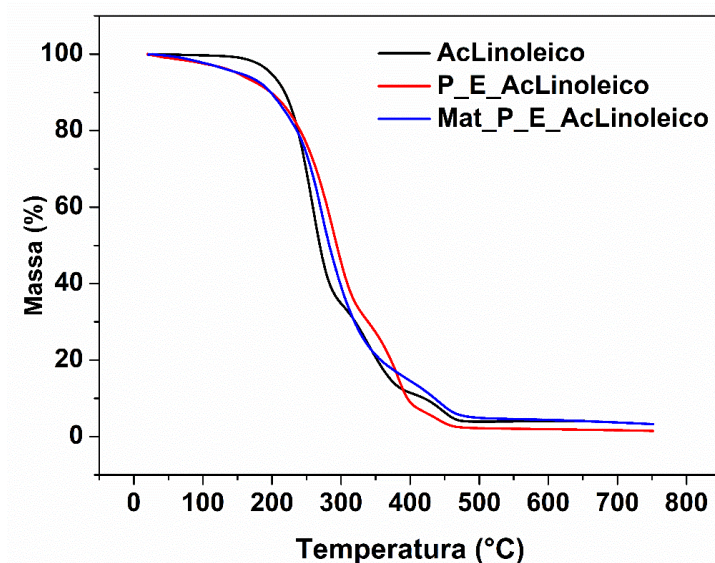
A Figura 111 apresenta as curvas TG do AcLinoleico, E\_AcLinoleico e Mat\_E\_AcLinoleico.



**Figura 111.** Curvas TG do AcLinoleico, E\_AcLinoleico e Mat\_E\_AcLinoleico.

A curva TG do Mat\_E\_AcLinoleico apresenta apenas duas etapas de decomposição e uma  $T_{d1}$  ligeiramente maior do que a dos seus precursores. Considerando que nenhuma modificação ocorreu na cadeia do éster, verificada por FT-IR e RMN, esperava-se que não fosse observada alguma mudança no perfil da curva TG do Mat\_E\_AcLinoleico.

A Figura 112 mostra as curvas TG do AcLinoleico, P\_E\_AcLinoleico e Mat\_P\_E\_AcLinoleico, que são similares e valores de  $T_{ds}$  próximos (Tabela 20).



**Figura 112.** Curvas TG do AcLinoleico, P\_E\_AcLinoleico e Mat\_P\_E\_AcLinoleico.

Comparando a estabilidade térmica dos dois materiais formados, Mat\_E\_AcLinoleico e Mat\_P\_E\_AcLinoleico (Figura 113), é possível observar que suas estabilidades térmicas são semelhantes. Esses resultados eram esperados, tendo em vista que não ocorreram modificações significativas nas suas estruturas.

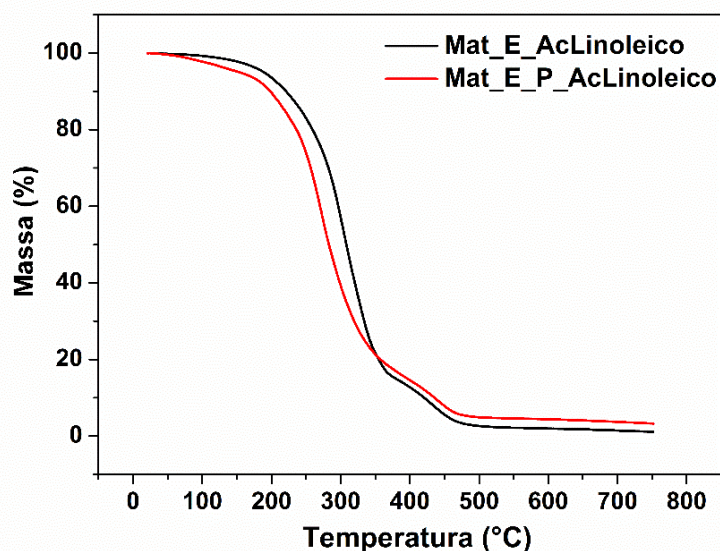


Figura 113. Curvas TG do Mat\_E\_AcLinoleico e Mat\_P\_E\_AcLinoleico.

Tabela 23. Dados de  $T_d$ s e perda de massa do ácido linoleico, E\_AcLinoleico, P\_E\_AcLinoleico, Mat\_E\_AcLinoleico e Mat\_P\_E\_AcLinoleico.

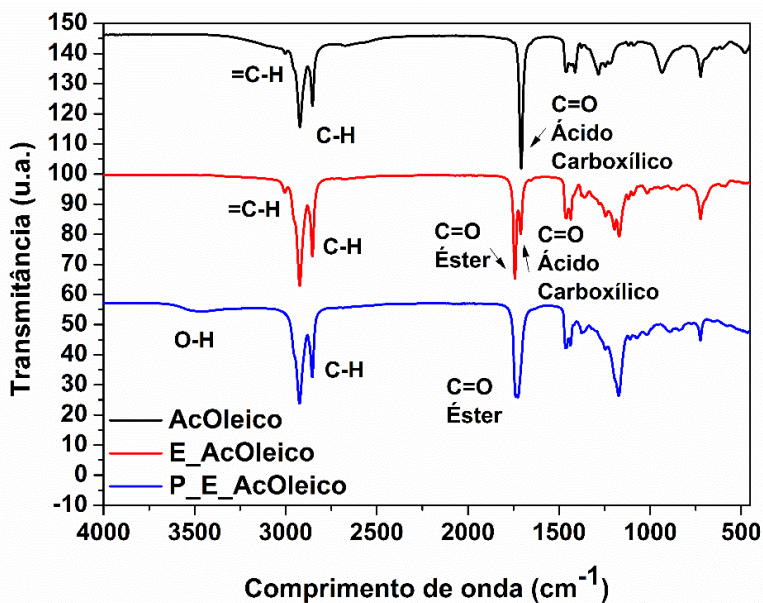
Amostra	$T_{d1}$ (°C)	$T_{d2}$ (°C)	$T_{d3}$ (°C)	Perda de massa 1 (%)	Perda de massa 2 (%)	Perda de massa 2 (%)
AcLinoleico	262	340	442	58	21	7
E_AcLinoleico	234	338	435	78	12	5
P_E_AcLinoleico	271	368	432	65	27	6
Mat_E_AcLinoleico	296	420	-	80	15	-
Mat_P_E_AcLinoleico	265	406	-	75	18	-

Com o intuito de conseguir mais informações para a reação sobre a função das insaturações e das hidroxilas presentes nas cadeias dos ésteres, foram feitos os mesmos testes usados com o AcLinoleico para o AcOleico, na expectativa dele gerar estruturas mais simples de serem analisadas.

#### 4.6.2. Ácido oleico

O AcOleico, que apresenta apenas uma insaturação na sua cadeia, foi utilizado como percussor das reações, na tentativa de encontrar uma relação entre o número de insaturações e a reatividade do ácido graxo.

Ele foi submetido à reação de esterificação, originando o éster do ácido oleico (E\_AcOleico), do qual foi feita a reação de hidroxilação, formando o polioli do éster do ácido oleico (P\_E\_AcOleico). Os espectros no FT-IR do AcOleico, do E\_AcOleico e do P\_E\_AcOleico estão mostrados na Figura 114.



**Figura 114.** Espectros no FT-IR do AcOleico, do E\_AcOleico e do P\_E\_AcOleico.

O AcOleico apresenta bandas características de ácido carboxílico, quais sejam, um estiramento C=O ( $1702\text{ cm}^{-1}$ ), estiramentos de carbono  $\text{sp}^3$  ( $2853\text{ cm}^{-1}$  e  $2917\text{ cm}^{-1}$ ), além de um estiramento de carbono  $\text{sp}^2$  ( $3011\text{ cm}^{-1}$ ) e dobramento C=C ( $1433\text{ cm}^{-1}$ ). A absorção do O-H é observada na mesma faixa do estiramento de C-H, de  $3370\text{ cm}^{-1}$  a  $2470\text{ cm}^{-1}$ , estando elas sobrepostas.

O espectro no FT-IR do E\_AcOleico apresenta uma banda de carboxila (C=O) característica de éster, em  $1702\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a reação de esterificação. É possível observar que o estiramento de carboxila de ácido carboxílico se mantém, mostrando que o produto apresenta uma mistura de ácido carboxílico e éster.

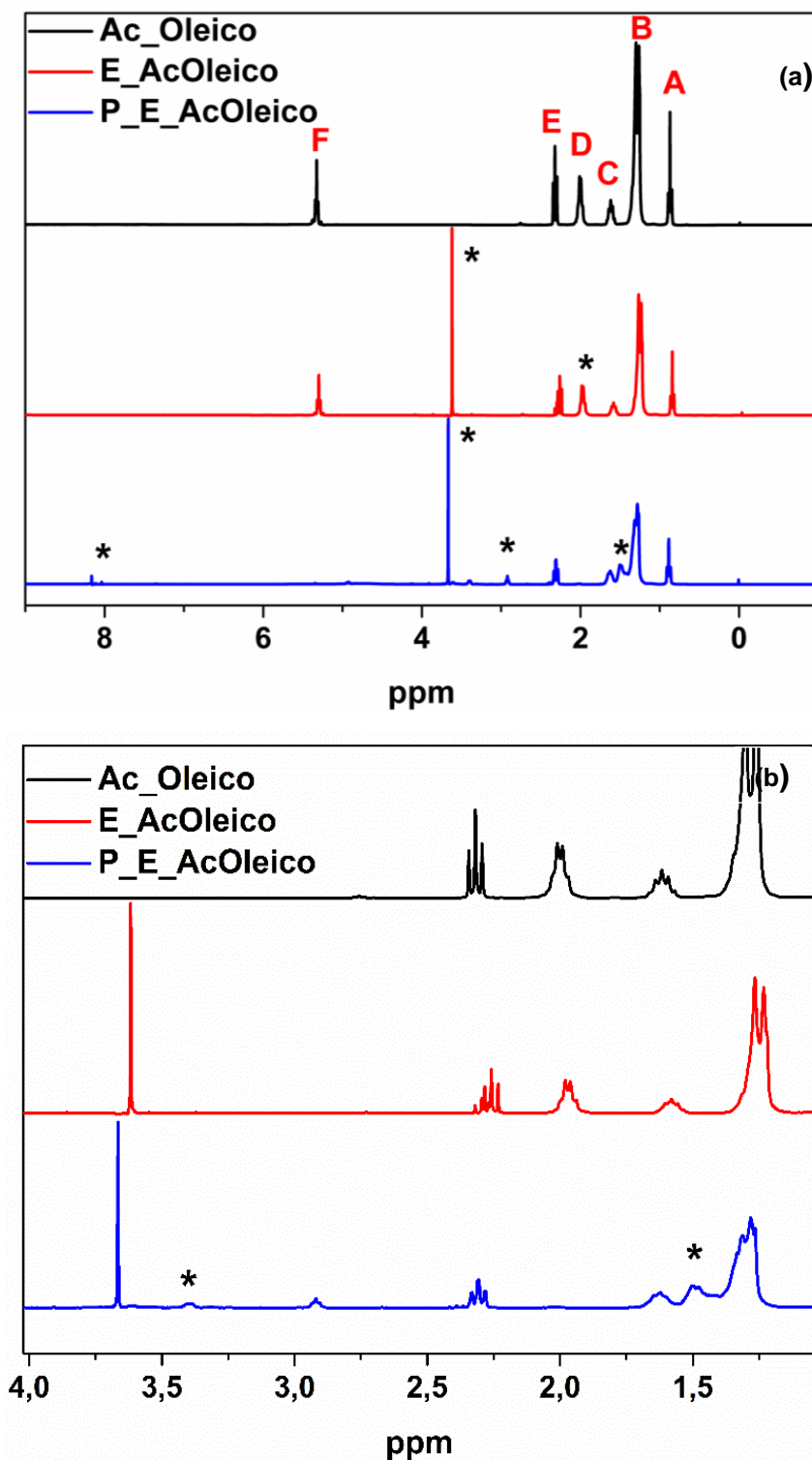
O espectro no FT-IR do P\_E\_AcOleico, diferentemente dos outros espectros, apresenta um estiramento em  $3460\text{ cm}^{-1}$ , característico de hidroxila, que confirma a hidroxilação do éster.

Nos três espectros no FT-IR (Figura 115), é possível notar a presença do estiramento de carbono  $\text{sp}^2$ , em  $3011\text{ cm}^{-1}$ , e a presença do dobramento C=C,



em  $1433\text{ cm}^{-1}$ , no espectro do P\_E\_Oleico, mas com uma frequência menor. Isso indica que nem todas as insaturações do éster foram hidroxiladas.

Para confirmar os dados obtidos por FT-IR, foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . A Figura 115a apresenta os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcOleico, E\_AcOleico e P\_E\_AcOleico.



**Figura 115.** (a) Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcOleico, E\_AcOleico e P\_E\_AcOleico. (b) Ampliação dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcOleico, E\_AcOleico e P\_E\_AcOleico.

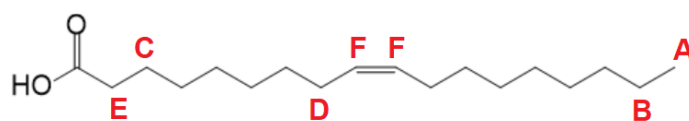
Comparando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcOleico e do E\_AcOleico, percebe-se o aparecimento de um sinal próximo a 3,65 ppm, relacionado ao hidrogênio do carbono terminal do grupo éster, indicando a ocorrência da reação de esterificação.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P\_E\_AcOleico, é possível conferir a presença dos sinais em 1,5 ppm e 3,4 ppm (Figura 115b), que são indicativos de hidrogênio ligado ao carbono beta do carbono ligado ao grupo hidroxila. Esses dados confirmam que a reação de hidroxilação aconteceu.

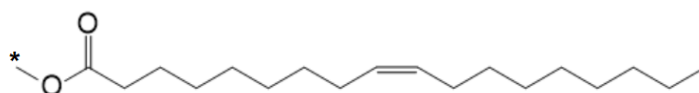
A Tabela 24 apresenta os principais deslocamentos químicos vistos nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 115a) associados às Figuras 116, 117 e 118.

**Tabela 24.** Deslocamentos químicos dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcOleico, E\_AcOleico e P\_E\_AcOleico.<sup>39,40</sup>

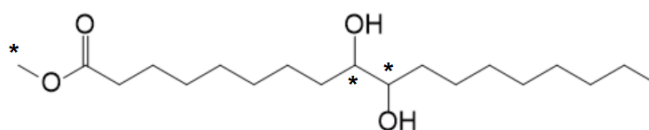
Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural das Figuras 116, 117 e 118.
0,87	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	A
1,3	$\text{CH}_2$	B
1,5	$\text{CH}_2\text{-CH-OH}$	*
1,63	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	C
2,05	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	D
2,3	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	E
2,9	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	*
3,2	$\text{HC-OH}$	*
3,65	$\text{R-COOCH}_3$	*
5,3	$\text{CH}=\text{CH}$	F



**Figura 116.** Estrutura do ácido oleico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



**Figura 117.** Estrutura do E\_AcOleico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



**Figura 118.** Estrutura do P\_E\_AcOleico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcOleico, do E\_AcOleico e do P\_E\_AcOleico (Figura 119) também foram obtidos, para confrontar com os dados dos espectros no FT-IR e RMN  $^1\text{H}$ .

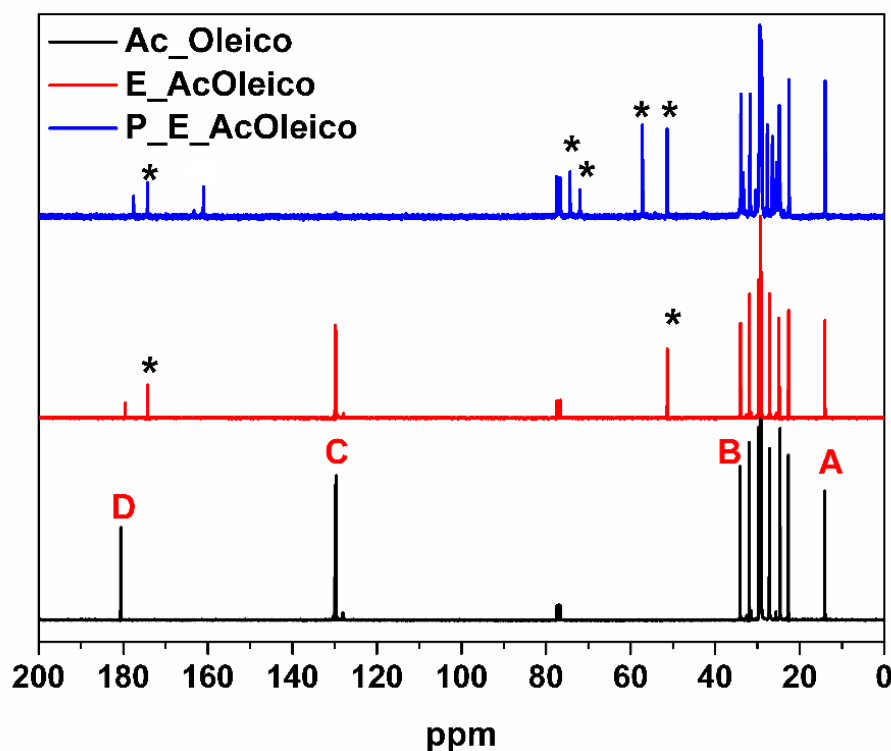


Figura 119. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcOleico, E\_AcOleico e P\_E\_AcOleico.

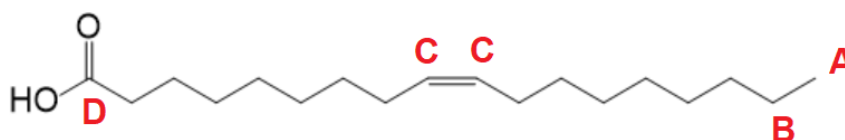
No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_AcOleico, percebe-se o aparecimento de dois sinais, em 51 ppm e 174 ppm, em relação ao do AcOleico. Eles são referentes ao carbono alfa ligado ao oxigênio do grupo éster e ao carbono do grupo éster, respectivamente, corroborando os dados por FT-IR e RMN  $^1\text{H}$ , ou seja, a ocorrência da reação de esterificação.

Relacionando os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_AcOleico e do P\_E\_AcOleico (Figura 119), nota-se a presença dos sinais, em 57 ppm, 71-74 ppm e 160 ppm, no espectro do P\_E\_AcOleico. Os sinais entre 71 ppm e 74 ppm referem-se aos carbonos ligados ao grupo hidroxila. Há também, neste espectro, a ausência dos sinais na região de 128 ppm e 130 ppm, indicativos de carbonos insaturados da cadeia carbônica. Estes dados confirmam a hidroxilação do E\_AcOleico.

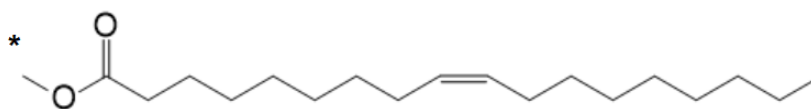
A Tabela 25 apresenta os principais deslocamentos químicos observados dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 119), associados às Figuras 120, 121 e 122.

**Tabela 25.** Deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  característicos dos espectros do AcOleico, E\_AcOleico e P\_E\_AcOleico.

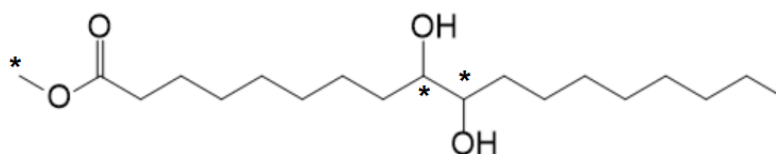
Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural das Figuras 120, 121 e 122
14	$\text{CH}_3$ (Final da cadeia)	<b>A</b>
22-34	$\text{CH}_2$ $\text{sp}^3$	<b>B</b>
49	$\text{HC}-\text{C}=\text{OOR}$	*
51	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{COR}$	*
57	$\text{R}_3\text{CH}$	*
71-73	$\text{C}-\text{OH}$	*
128 – 130	<b>C</b> da insaturação	<b>C</b>
174	$\text{C}=\text{O}$ de éster	*
180	<b>C=O</b> do ácido carboxílico	<b>D</b>



**Figura 120.** Estrutura do AcOleico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

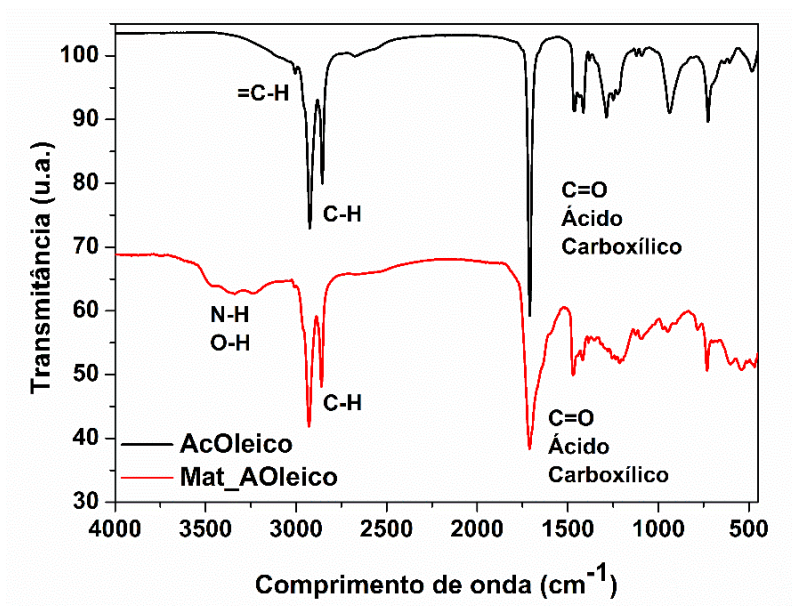


**Figura 121.** Estrutura do E\_AcOleico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 122.** Estrutura do P\_E\_AcOleico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

A Figura 123 mostra os espectros no FT-IR do AcOleico e do material obtido da sua reação com a ureia, denominado Mat\_AcOleico.



**Figura 123.** Espectros no FT-IR do AcOleico e do Mat\_AcOleico.

O espectro FT-IR do Mat\_AcOleico continua apresentando o estiramento C=O, característico de ácido carboxílico, assim como o estiramento em  $3011\text{ cm}^{-1}$  de carbono  $\text{sp}^2$  e o dobramento C=C, em  $1433\text{ cm}^{-1}$ , apenas com uma redução de intensidade. Nesse espectro ocorre o aparecimento de uma banda larga na faixa de  $3100\text{ cm}^{-1}$  a  $3554\text{ cm}^{-1}$ , que se atribui a uma mistura dos estiramentos de N-H e hidroxila, possivelmente de ureia residual. Desses dados, pode-se concluir que nenhuma reação relevante ocorreu entre o AcOleico e a ureia para obter o Mat\_AcOleico, constatando que a carboxila do ácido não foi reativa no meio reacional.

Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figuras 124 e 125, respectivamente) do AcOleico e do Mat\_AcOleico, é possível observar que não houve mudanças nos deslocamentos químicos, comparando os dois espectros para o  $^1\text{H}$  e para o  $^{13}\text{C}$ , validando os resultados do FT-IR.

Pode-se perceber que os deslocamentos dos prótons, no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , associados às insaturações (5,3 ppm), e dos carbonos  $\text{sp}^2$  (128 ppm), no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ , do Mat\_AcOleico, permanecem inalterados. Nesse caso, sugere-se que o  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  não orientou a reação nas insaturações da estrutura do AcOleico.

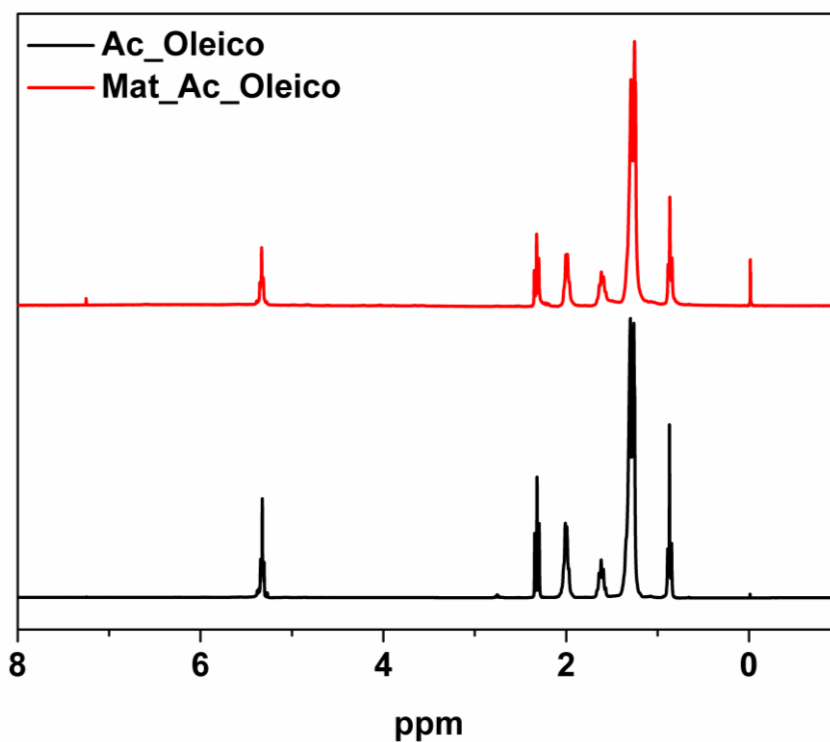


Figura 124. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcOleico e do Mat\_AcOleico.

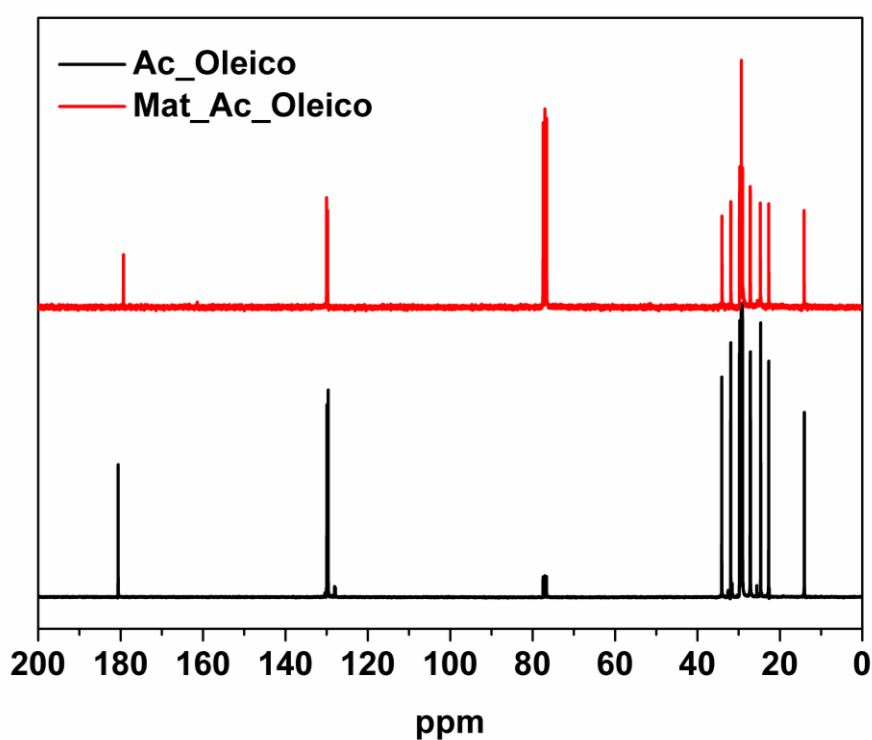


Figura 125. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcOleico e do Mat\_AcOleico.

O E\_AcOleico também foi submetido à reação com ureia, promovida por  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ , originando um material denominado Mat\_E\_AcOleico. Os

espectros no FT-IR do E\_AcOleico e do Mat\_E\_AcOleico estão na Figura 126.

Observa-se que não há uma expressiva modificação na frequência das carboxilas, tanto do éster quando do ácido carboxílico. No entanto, houve o aparecimento de uma banda característica do estiramento de O-H e N-H, na faixa de  $3100\text{ cm}^{-1}$  a  $3554\text{ cm}^{-1}$ , mas não é um dado suficiente para sugerir a ocorrência de uma reação expressiva.

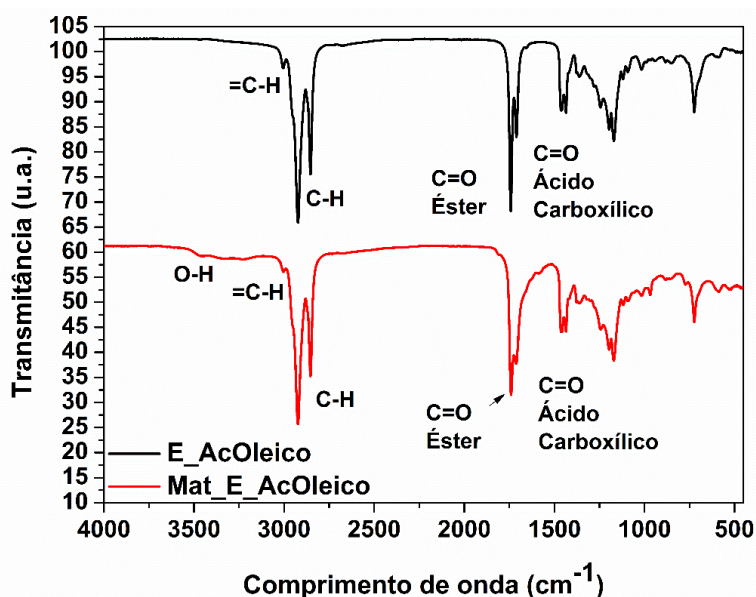
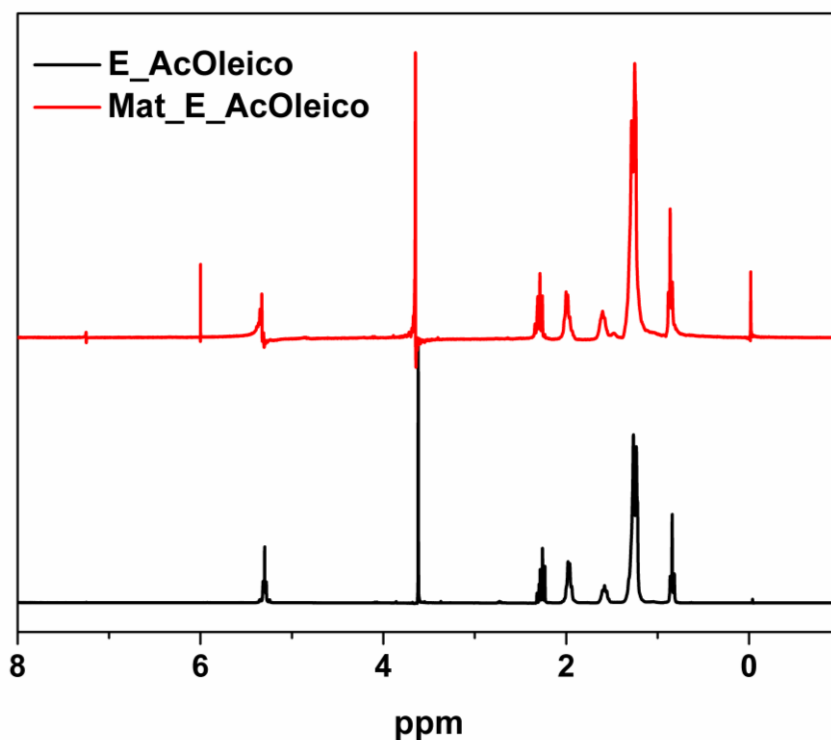
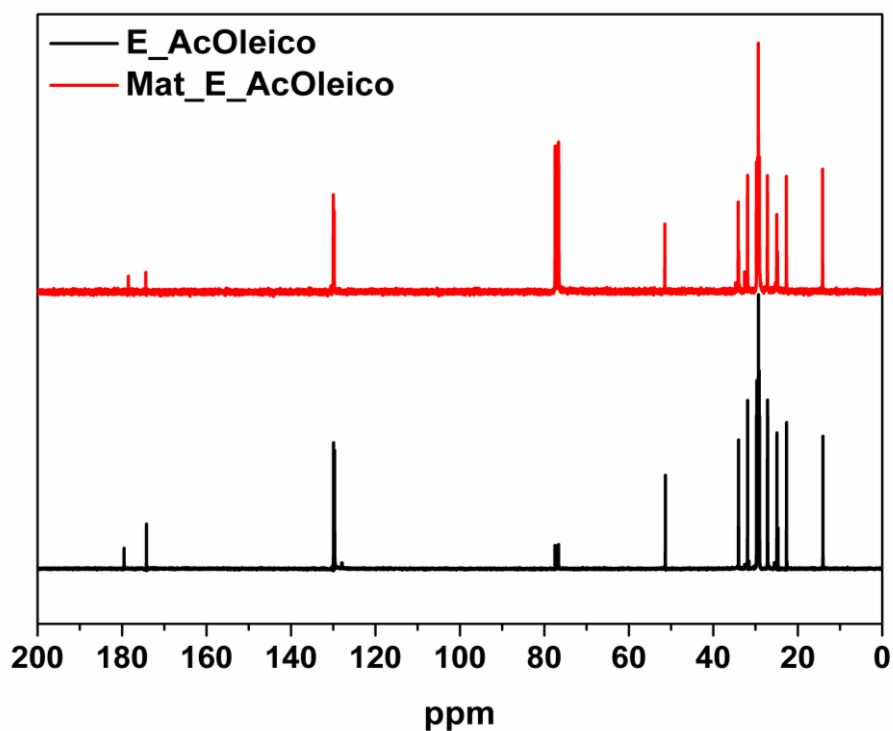


Figura 126. Espectros no FT-IR do E\_AcOleico e do Mat\_E\_AcOleico.

Analisando os espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 127) e de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 128) do E\_AcOleico e do Mat\_AcOleico, nota-se que eles são muito similares para o próton e para o  $^{13}\text{C}$ . Portanto, pode-se inferir que a reação para a formação do Mat\_AcOleico não ocorreu. Vale ressaltar que os deslocamentos dos prótons no espectro de RMN  $^1\text{H}$ , associados às insaturações (5,3 ppm), e dos carbonos das insaturações no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (128 ppm) permanecem inalterados.



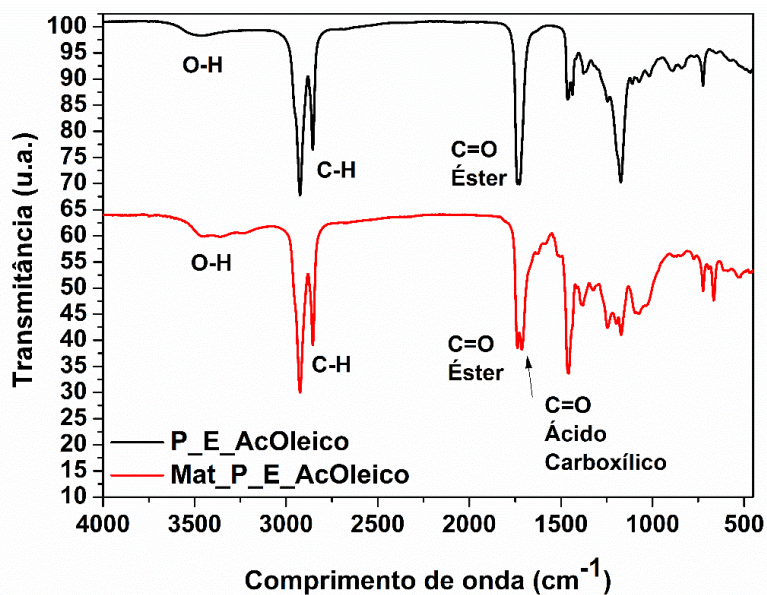
**Figura 127.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do E\_AcOleico e do Mat\_E\_AcOleico.



**Figura 128.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_AcOleico e do Mat\_E\_AcOleico.

A Figura 129 apresenta os espectros no FT-IR do P\_E\_AcOleico e do Mat\_P\_E\_AcOleico, originado da reação do P\_E\_AcOleico com a ureia, catalisada por  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ .

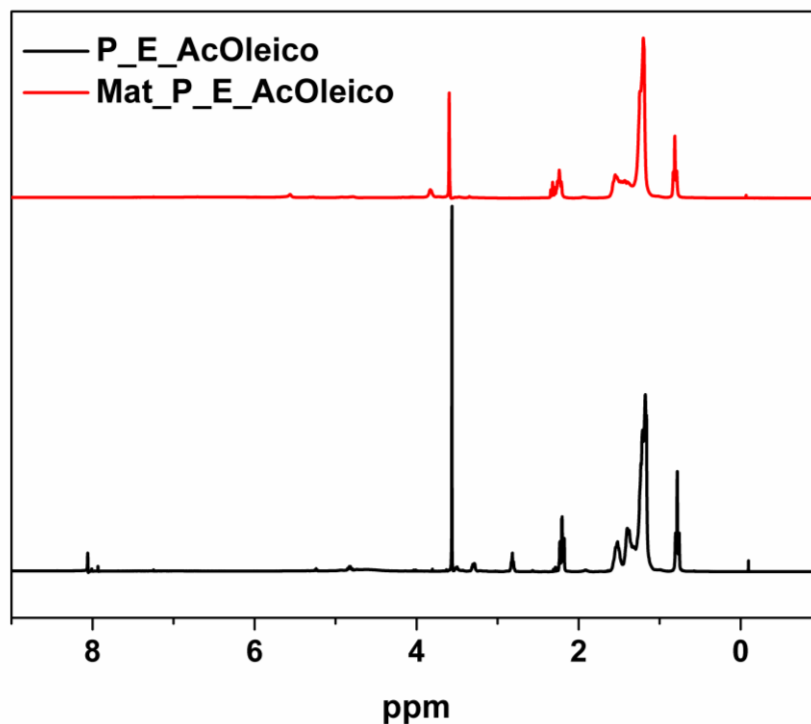




**Figura 129.** Espectros no FT-IR do P\_E\_AcOleico e do Mat\_P\_E\_AcOleico.

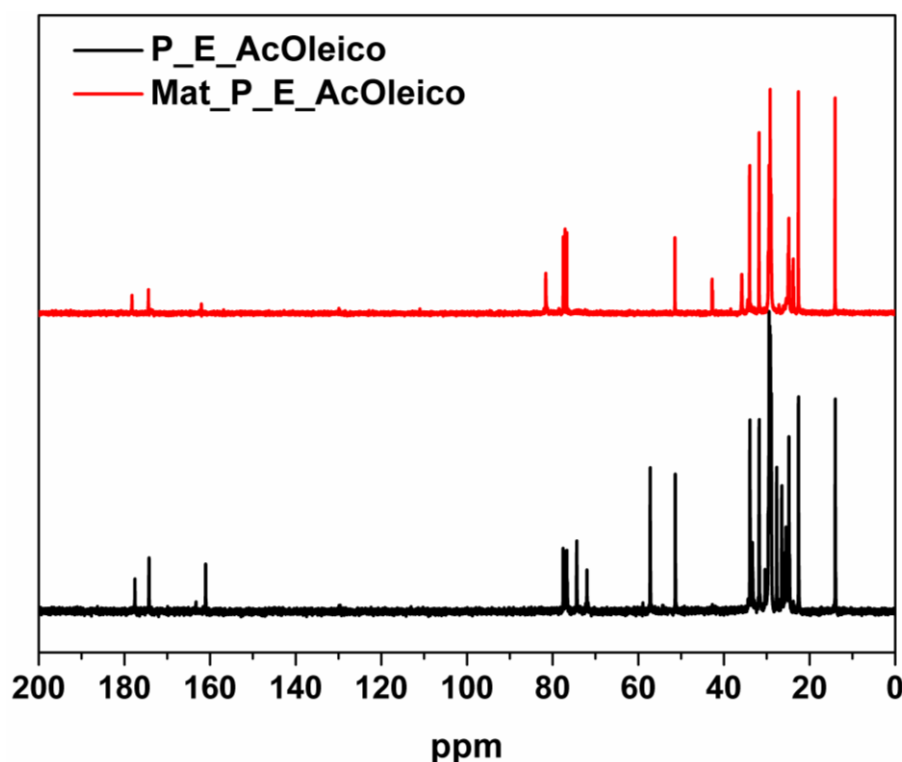
Nesses espectros FT-IR, nota-se a formação de uma carboxila de ácido carboxílico em  $1702\text{ cm}^{-1}$ , além de uma banda característica do estiramento de O-H, N-H e N-C-N na faixa entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  e  $3554\text{ cm}^{-1}$ .

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_P\_E\_AcOleico, percebe-se o aparecimento de dois sinais, em 3,3 ppm e 8 ppm, em relação ao do P\_E\_AcOleico (Figura 130).



**Figura 130.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do P\_E\_AcOleico e do Mat\_P\_E\_AcOleico.

Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do P\_E\_AcOleico e o do Mat\_P\_E\_AcOleico (Figura 131), nota-se o surgimento dos sinais em 42 ppm e 80 ppm no espectro do Mat\_P\_E\_AcOleico. O sinal em 80 ppm está associado ao carbono ligado ao oxigênio de éster (C-O) e em 42 ppm ao carbono alfa da carboxila do éster.



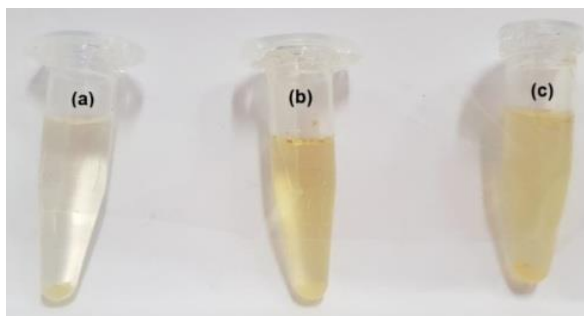
**Figura 131.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do P\_E\_AcOleico e do Mat\_P\_E\_AcOleico.

Também, no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_P\_E\_AcOleico, percebe-se a ausência dos sinais em 57 ppm, 71-73 ppm e 161 ppm. A ausência dos sinais em 71-73 ppm sugere que os carbonos ligados aos grupos hidroxilas não estão presentes no material, podendo-se inferir que as hidroxilas reagiram com a ureia.

Com os dados apresentados sobre os materiais originados do AcLinoleico e do AcOleico, pode-se deduzir que há a formação de um intermediário com carboxila de ácido carboxílico e que na metodologia utilizada o éster origina uma estrutura com o grupo funcional de ácido carboxílico.

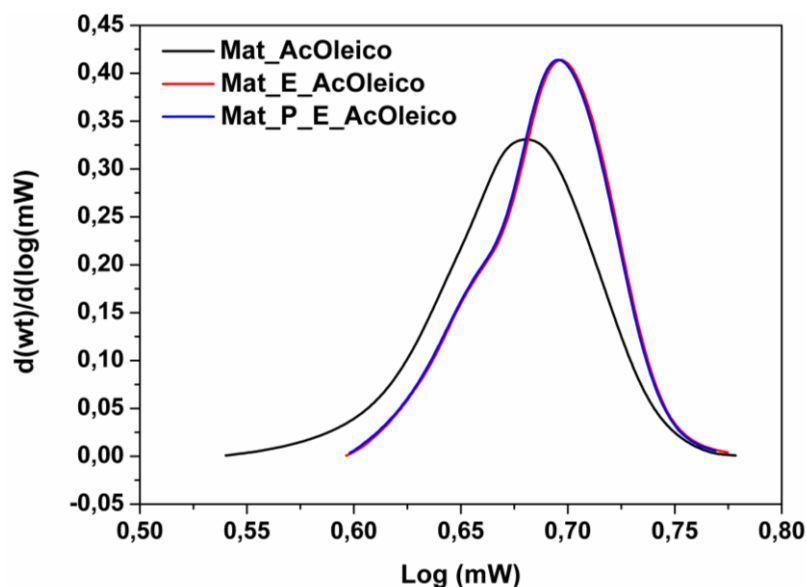
Além disso, observa-se que a hidroxila sempre está presente na estrutura, mesmo difícil de ser vista, pois os estiramentos O-H e N-H estão na mesma região do FT-IR.

Novamente, é bom lembrar que os materiais obtidos das reações possuem uma solubilidade parcial no solvente utilizado, o  $\text{CDCl}_3$ , para a obtenção dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ . A parte solúvel das amostras dos materiais obtidos, considerada representativa, está ilustrada na imagem digital da Figura 132.



**Figura 132.** Imagem digital do teste de solubilidade em  $\text{CDCl}_3$  do: (a) Mat\_P\_E\_AcOleico, (b) Mat\_E\_AcOleico, (c) Mat\_AcOleico.

Para os materiais obtidos a partir do AcOleico, foi realizada a análise de GPC. Suas curvas de distribuição de massa molar estão na Figura 133 e os dados obtidos dessas curvas na Tabela 26.



**Figura 133.** Curvas GPC do: Mat\_AcOleico, Mat\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcOleico.

**Tabela 26.** Massas molares médias e polidispersividade, obtidas das curvas GPC do Mat\_AcOleico, Mat\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcOleico.

Amostra	$\overline{MM}$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\overline{M}_n$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\overline{M}_w$ ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$(\overline{M}_w/\overline{M}_n)$
Mat_AcOleico	158.200	35.400	76.800	2,17
Mat_E_AcOleico	173.700	56.500	102.300	1,80
Mat_P_E_AcOleico	165.400	55.300	99.400	1,79

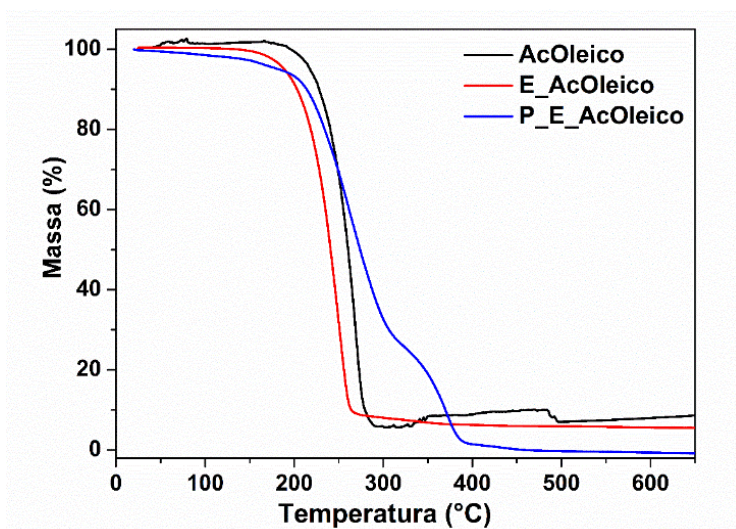
Com as curvas GPC (Figura 133) e os dados da Tabela 26 é possível dizer que todos os materiais obtidos são polímeros. As curvas podem ser classificadas como polidispersas monomodais e os polímeros possuem cadeias em diversos tamanhos distribuídas com uma razoável simetria.

Sabe-se que o valor da polidispersividade classifica o tipo de polimerização que ocorreu para a formação do material. Materiais com a polidispersividade menor que 2 são originados de polimerização catiônica e com polidispersividade entre 2 e 5 são obtidos por polimerização de condensação.<sup>3</sup>

Diante dessa classificação, sugere-se que o tipo de reação que gerou a formação do Mat\_AcOleico é diferente da reação de obtenção do Mat\_E\_AcOleico e do Mat\_P\_E\_AcOleico. Portanto, pode-se inferir que o mecanismo de reação e a estrutura química dos materiais obtidos são diferentes.

Correlacionando as constantes dielétricas dos solventes THF e  $\text{CHCl}_3$ , que são 7,8 e 4,8 respectivamente, podemos deduzir, mesmo que as solubilidades tenham sido parciais, que a fração solubilizada e usada para as análises de RMN e GPC são representativas do material.

Para verificar a estabilidade térmica do AcOleico, E\_AcOleico, P\_E\_AcOleico, Mat\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcOleico foram realizadas análises TG (Figuras de 134 a 137). A Tabela 27 apresenta as  $T_d$ s com as respectivas perdas de massa de todas as amostras.



**Figura 134.** Curvas TG do AcOleico, E\_AcOleico e P\_E\_AcOleico.

É possível observar que o AcOleico, E\_AcOleico, P\_E\_AcOleico possuem estabilidades térmicas similares, apresentam duas etapas de decomposição e  $T_{d5}$  em temperaturas semelhantes (Tabela 27).

A Figura 135 apresenta as curvas TG do AcOleico, E\_AcOleico e Mat\_E\_AcOleico. Esses materiais exibem estabilidades térmicas equivalentes em  $T_{d5}$  próximas. Isso demonstra coerência, visto que não foram observadas alterações significativas na estrutura do Mat\_E\_AcOleico.

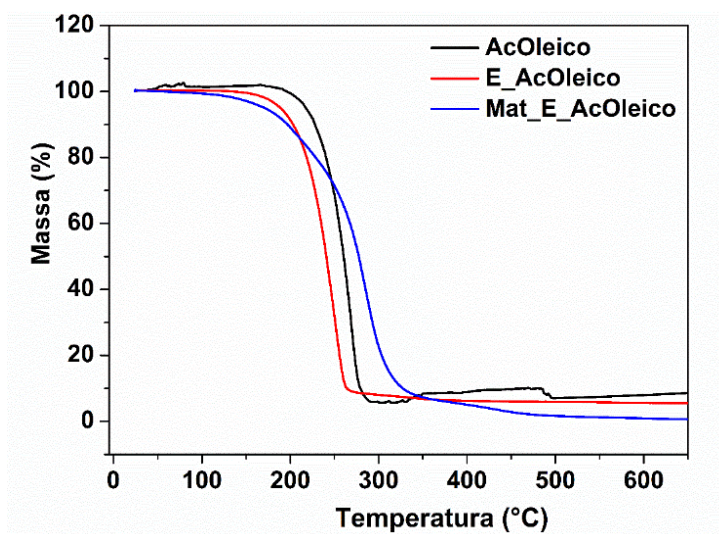


Figura 135. Curvas TG do ácido oleico, E\_AcOleico e Mat\_E\_AcOleico.

Nas curvas TG do AcOleico, P\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcOleico (Figura 136), percebe-se que suas estabilidades térmicas são equivalentes e  $T_{d5}$  com valores semelhantes.

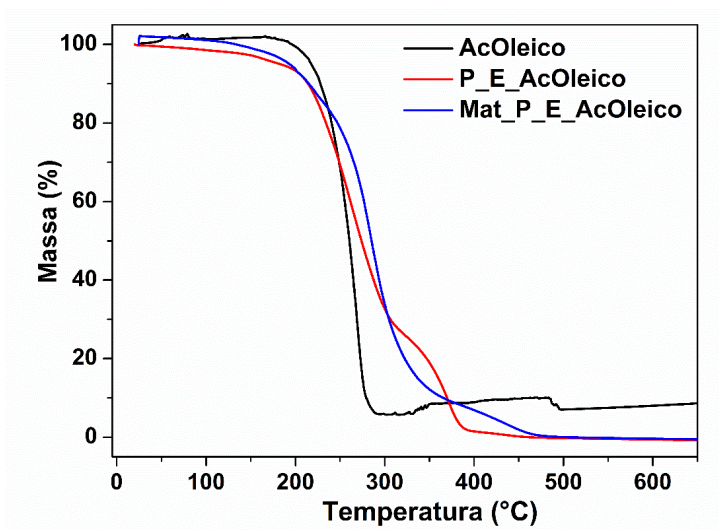


Figura 136. Curvas TG do AcOleico, P\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcOleico.

Comparando as estabilidades térmicas do Mat\_E\_AcOleico e do Mat\_P\_E\_AcOleico por meio das suas curvas TG (Figura 137), é possível notar similaridade entre elas. No entanto, o Mat\_P\_E\_AcOleico apresenta valores de  $T_d$  ligeiramente superiores aos do Mat\_E\_AcOleico (Tabela 24).

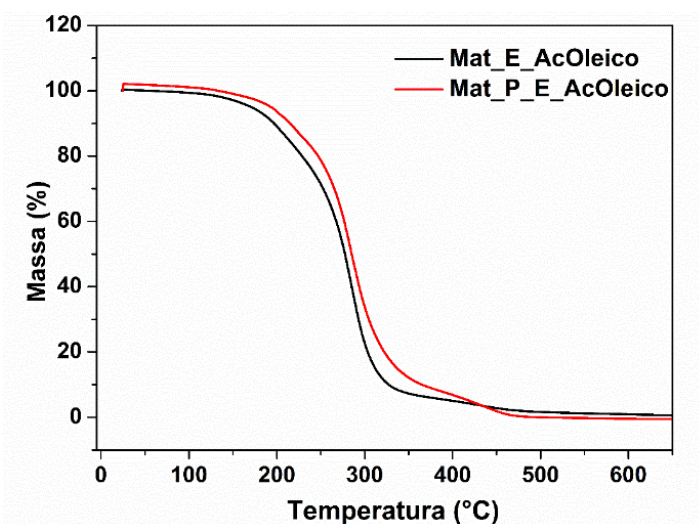


Figura 137. Curvas TG do Mat\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcOleico.

Tabela 27. Dados das  $T_{d1}$  e perda de massa do AcOleico, E\_AcOleico, P\_E\_AcOleico, Mat\_E\_AcOleico e Mat\_P\_E\_AcOleico.

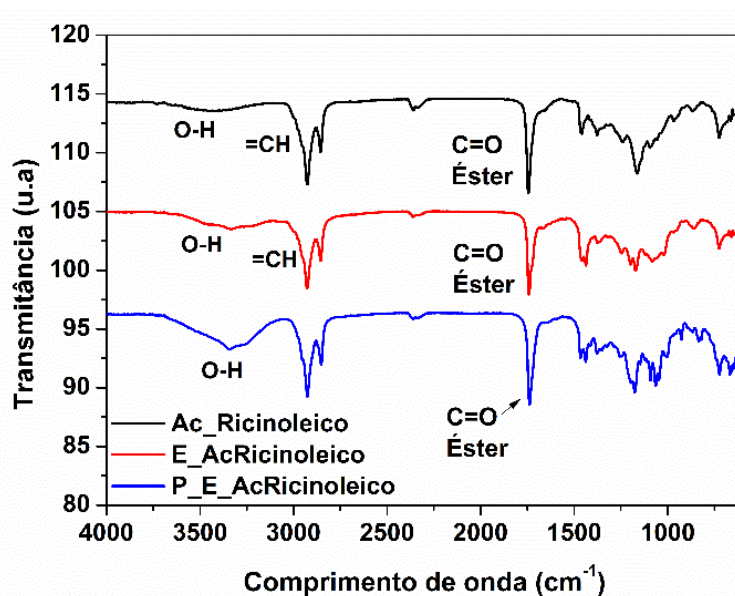
Amostra	$T_{d1}$ (°C)	$T_{d2}$ (°C)	Perda de massa 1 (%)	Perda de massa 2 (%)
AcOleico	259	489	91	3
E_AcOleico	239	-	95	-
P_E_AcOleico	255	262	71	28
Mat_E_AcOleico	273	410	93	6
Mat_P_E_AcOleico	278	420	94	11

#### 4.6.3. Ácido ricinoleico

Com intuito de avaliar uma estrutura mais complexa e semelhante à da PUAcil\_Mamona, foi realizada a transesterificação do OMa, que possui em sua composição majoritária o ácido ricinoleico (87,7%–90,4%).<sup>46</sup> Nesta etapa, o OMa foi denominado AcRicinoleico.

Então, foi realizada a reação de transesterificação do OMa para obter um éster com cadeia menor, o E\_AcRicinoleico, sendo mais fácil a sua caracterização. Também foi realizada a hidroxilação do E\_AcRicinoleico, formando o seu polioliol, P\_E\_AcRicinoleico. Os produtos citados foram

caracterizados inicialmente por FT-IR e seus espectros estão exibidos na Figura 138.

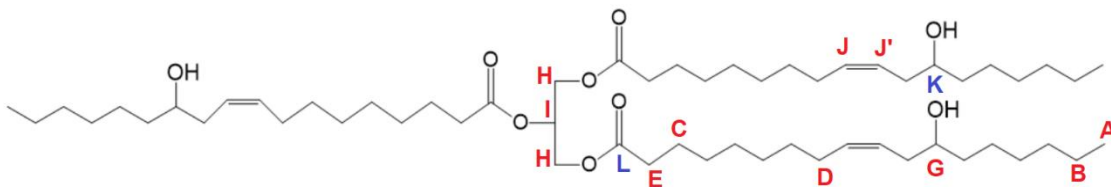


**Figura 138.** Espectros no FT-IR do AcRicinoico, E\_AcRicinoico e P\_E\_AcRicinoico.

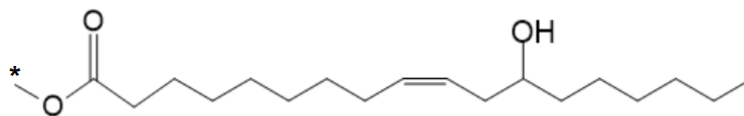
O espectro no FT-IR do AcRicinoico apresenta uma banda de estiramento OH em 3405 cm<sup>-1</sup>, estiramentos das ligações sp<sup>2</sup> (=CH) em 3010 cm<sup>-1</sup> e ligações sp<sup>3</sup> (CH), em 2920 cm<sup>-1</sup> e 2850 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A banda de estiramento característica de grupo éster C=O (1740 cm<sup>-1</sup>) é bem definida e intensa. Também há a presença do dobramento de grupos metileno (1460 cm<sup>-1</sup>) e grupos metila (1375 cm<sup>-1</sup>), bem como o movimento de rotação em 720 cm<sup>-1</sup>, que são comuns em moléculas com quatro ou mais grupos CH<sub>2</sub>.<sup>87,88</sup> Essas e outras atribuições das bandas do espectro FT-IR do AcRicinoico (OMa) estão descritas na Tabela 4.

O espectro no FT-IR do E\_AcRicinoico possui estiramentos similares ao do AcRicinoico, conforme esperado, já que a transesterificação produz um éster de cadeia simples, comparada à cadeia de um triglicerídeo. Entretanto, no espectro FT-IR do P\_E\_AcRicinoico, nota-se um aumento da banda OH em 3405 cm<sup>-1</sup>, além do desaparecimento do estiramento das ligações sp<sup>2</sup> (=CH), indicando que a hidroxilação ocorreu com sucesso.

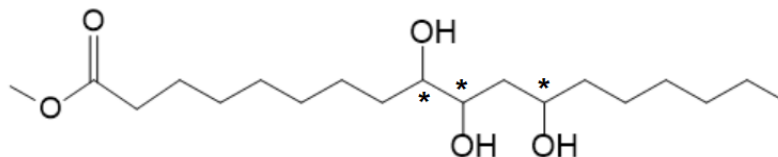
As Figuras 139, 140 e 141 apresentam as estruturas do AcRicinoico, E\_AcRicinoico e P\_E\_AcRicinoico, respectivamente, que serão utilizadas para auxiliar nas análises dos espectros de RMN <sup>1</sup>H e RMN <sup>13</sup>C exibidos nas Figuras 141 e 142.



**Figura 139.** Estrutura do AcRicinoico para a análise de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

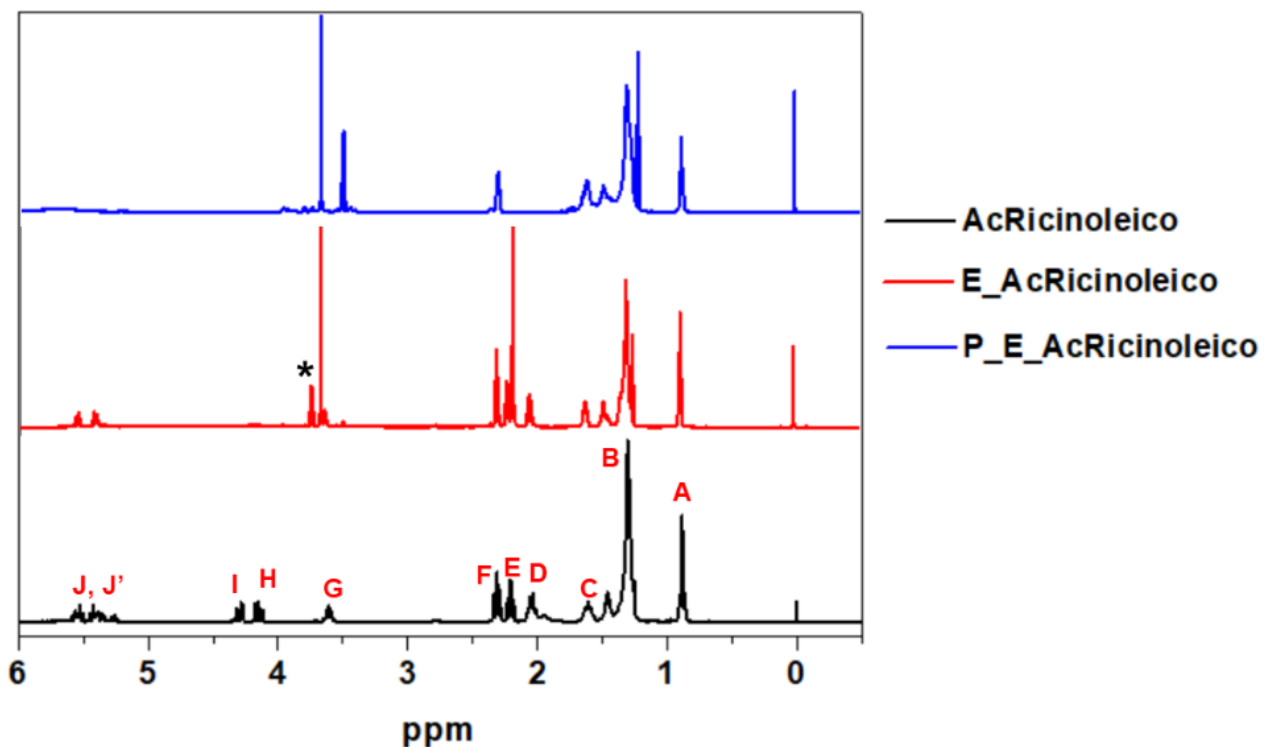


**Figura 140.** Estrutura do E\_AcRicinoico para a análise de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 141.** Estrutura do P\_E\_AcRicinoico para a análise de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

A Figura 142 apresenta os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcRicinoico, E\_AcRicinoico e P\_E\_AcRicinoico.



**Figura 142.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcRicinoico, E\_AcRicinoico e P\_E\_AcRicinoico.



A confirmação da estrutura do AcRicinoleico foi realizada com a determinação dos seus deslocamentos característicos de prótons, tendo como base a estrutura da Figura 139 e a Tabela 28.

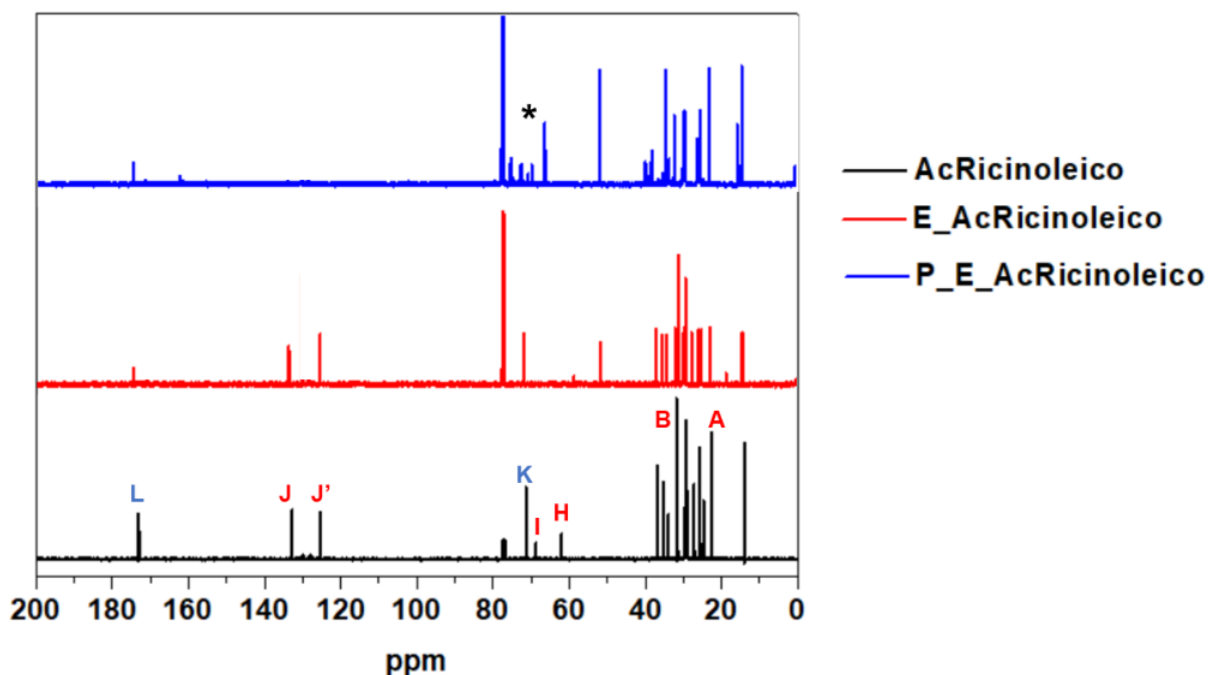
É possível observar que no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do E\_AcRicinoleico (Figura 141) ocorreu o aparecimento de um sinal em 3,72 ppm referente  $\text{CH}_3$  ligado ao oxigênio do éster de cadeia simples, como assinalado na Figura 139.

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  do P\_E\_AcRicinoleico (Figura 142), percebe-se o surgimento de sinais bem evidentes (3,5-3,6 ppm) referentes ao hidrogênio de carbono ligado à hidroxila ( $\text{CH-OH}$ ). Esses sinais estão um pouco deslocados comparados aos mesmos sinais no espectro do AcRicinoleico, pois na nova estrutura ocorreu a inserção de duas hidroxilas bem próximas, o que acaba influenciando no deslocamento. Com as análises dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 142) é possível admitir a formação do E\_AcRicinoleico e do P\_E\_AcRicinoleico.

**Tabela 28.** Deslocamentos químicos de RMN  $^1\text{H}$  característicos de um espectro do óleo de mamona.<sup>89,90</sup>

Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural da Figura 26
0,97	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	A
1,20-1,30	$\text{CH}_2$	B
1,60	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	C
2,00	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	D
2,20	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	E
2,35	$\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH-OH}$	F
3,5-3,6	$\text{CH-OH}$	G
4,10-4,30	$\text{CH}_2\text{OCOR}$ (metilênicos do glicerol)	H
5,25	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (metínico do glicerol)	I
5,30-5,40	$\text{CH}=\text{CH}$	J

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcRicinoleico, E\_AcRicinoleico e P\_E\_AcRicinoleico (Figura 143) foram realizados para confirmar mais ainda as suas estruturas.



**Figura 143.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcRicinoleico, E\_AcRicinoleico e P\_E\_AcRicinoleico.

Os deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  característicos do AcRicinoleico, a estrutura do ácido representado na Figura 144 e os valores dos deslocamentos listados na Tabela 29 validam a estrutura do ácido em questão.

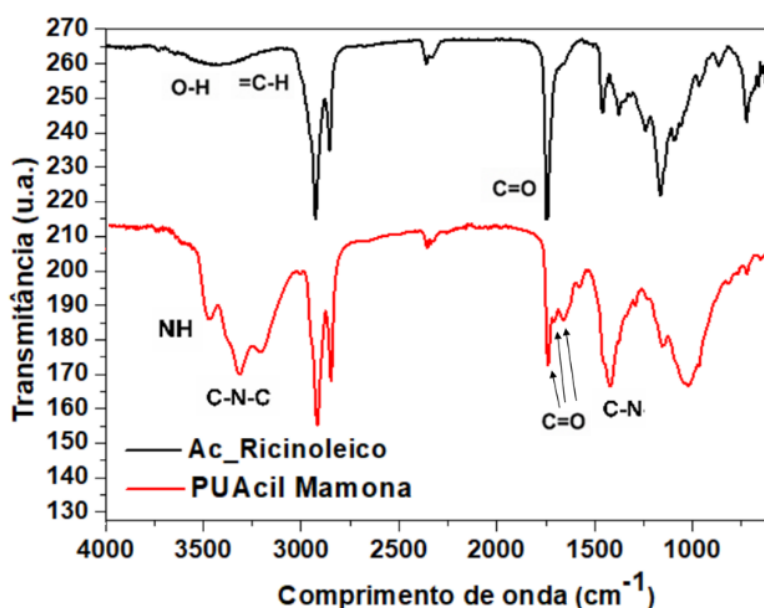
No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_AcRicinoleico (Figura 143), nota-se o desaparecimento dos sinais em 62 ppm e 69 ppm (marcados com H e I), referentes aos carbonos metilênicos e metilínicos do glicerol, confirmando a formação de um éster de cadeia simples com a quebra da cadeia de glicerol.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do P\_E\_AcRicinoleico (Figura 143) mostra o desaparecimento dos sinais em 125 ppm e 133 ppm referentes aos carbonos das insaturações. Além disso, ocorre o aparecimento de três sinais em 64 ppm, 69 ppm e 71 ppm, associados aos carbonos ligados à hidroxila ( $\text{C-OH}$ ) referentes ao processo de hidroxilação (Figura 140). Dessa forma, é possível admitir que tanto a formação do E\_AcRicinoleico quando a do P\_E\_ARicinoleido ocorreram com sucesso.

**Tabela 29.** Deslocamentos químicos de RMN  $^{13}\text{C}$  característicos de um espectro de óleo de Mamona.<sup>89,90</sup>

Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural da Figura 26
14,1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	A
29-22	$\text{CH}_2$	B
33	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	C
37	$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	D
172	$\text{R}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	E
71	$\text{CH}-\text{OH}$	G
62	$\text{CH}_2\text{OCOR}$ (metilênicos do glicerol)	H
69	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ (metínico do glicerol)	I
125-133	$\text{CH}=\text{CH}$	J e J'

A Figura 144 apresenta os espectros FT-IR do AcRicinoleico e da PUAcil\_Mamona. As caracterizações desses espectros já foram apresentadas ao longo do desse texto (item 4.2) e confirmam a formação da PUAcil\_Mamona com a utilização do OMa (AcRicinoleico).



**Figura 144.** Espectros no FT-IR do AcRicinoleico e da PUAcil\_Mamona.

A Figura 145 exibe os espectros FTIR do E\_AcRicinoleico e do Mat\_E\_AcRicinoleico. O espectro FT-IR do Mat\_E\_AcRicinoleico mostra dois estiramentos relacionados às carbonilas de éster e ácido carboxílico, em  $1740\text{ cm}^{-1}$  e  $1712\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Esses sinais podem indicar que a carbonila do éster reage quando submetida à metodologia descrita. É possível

também observar estiramentos em  $3480\text{ cm}^{-1}$  e  $3345\text{ cm}^{-1}$ , relativos à amina primária, sobrepostos ao estiramento em  $3405\text{ cm}^{-1}$  característico de OH, sugerindo que ocorreu mudanças nas cadeias do OMa.

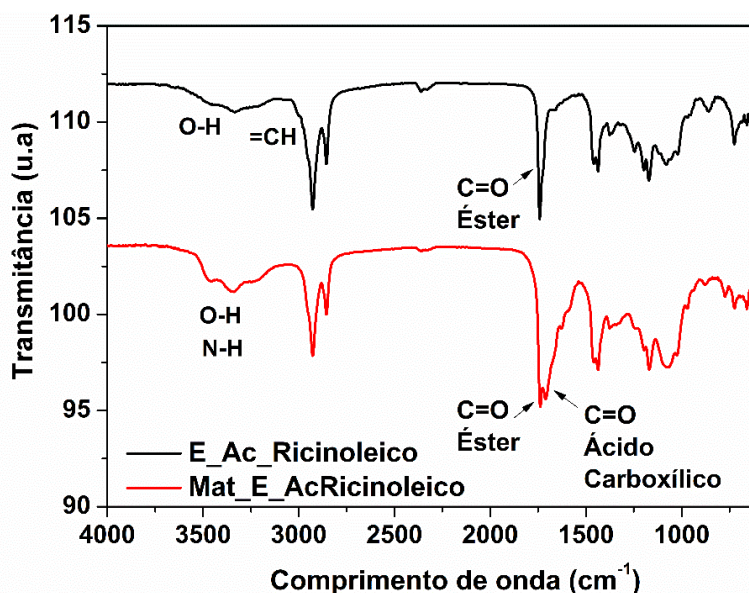
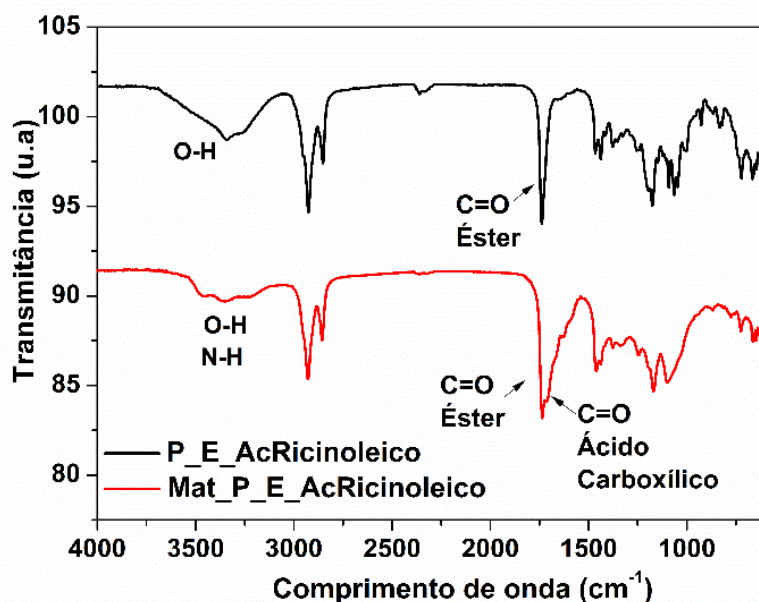


Figura 145. Espectros no FT-IR do E\_AcRicinoleico e do Mat\_E\_AcRicinoleico.

Os espectros FT-IR do P\_E\_AcRicinoleico e do Mat\_P\_E\_AcRicinoleico estão expostos na Figura 146. O espectro do Mat\_P\_E\_AcRicinoleico exibe uma sobreposição de estiramentos alargado correspondente a uma sobreposição de sinais de carbonila entre  $1640\text{ cm}^{-1}$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$  que podem estar associadas a estiramentos de éster carboxílico ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ), atribuído ao grupo éster equivalente ao da estrutura da PUAcil\_Mamona e possivelmente OMa residual, sinal relacionado ao grupo carbamato ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) e o sinal corresponde provavelmente à ureia residual ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ). Observa-se também uma sobreposição de estiramentos na região de  $3480\text{ cm}^{-1}$  a  $3345\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídos à amina primária, amina secundária e ao estiramento característico de OH. Mostrando, portanto, que o P\_E\_AcRicinoleico possibilita a formação de ligação uretana, e possivelmente a formação de uma PUAcil.



**Figura 146.** Espectros no FT-IR do P\_E\_AcRicinoleico e do Mat\_P\_E\_AcRicinoleico.

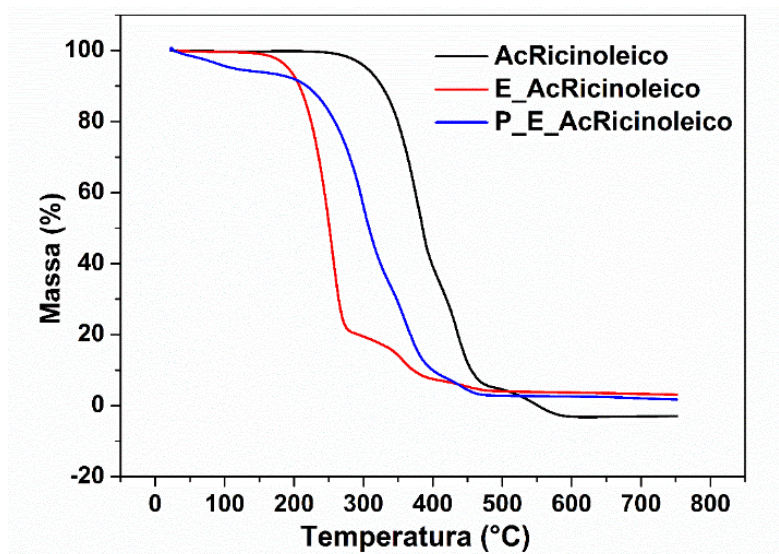
Então, pode-se concluir que a reação com o P\_E\_AcRicinoleico ocorre, embora de forma incompleta. Percebe-se ainda que a insaturação não reage e que há a formação do grupo carbamato com a presença da hidroxila na cadeia do precursor (P\_E\_AcRicinoleico).

Com a utilização de um éster de cadeia simples o material formado não é visualmente idêntico ao obtido do OMA. Isso sugere que, de alguma forma, a complexidade das cadeias dos triglicerídeos auxiliem na formação de interações intermoleculares entre as cadeias do polímero e na formação de ligações cruzadas que estabilizam a formação do material polimérico, proporcionando uma aparência mais semelhante às PUs comerciais.

A estabilidade térmica do AcRicinoleico, E\_AcRicinoleico, P\_E\_AcRicinoleico e Mat\_E\_AcRicinoleico foi verificada por TG (Figuras 147 a 150). A Tabela 30 mostra os valores das  $T_d$ s com as respectivas perdas de massa das amostras.

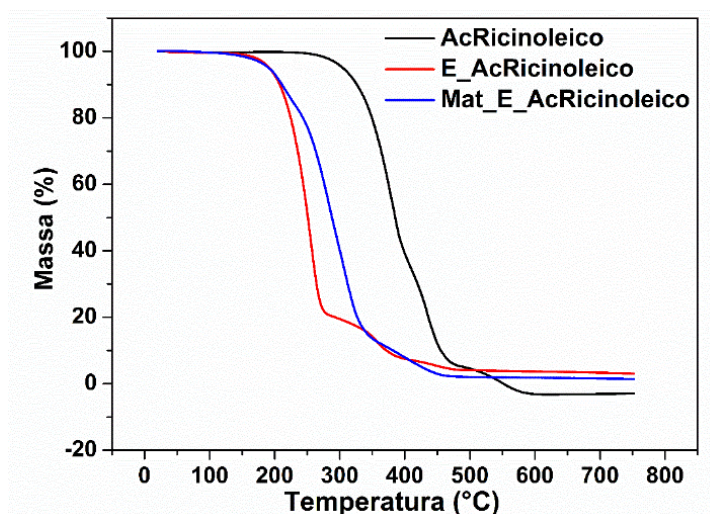
É possível observar que o AcRicinoleico possui estabilidade térmica maior do que os outros materiais a ele relacionados. Isso pode ser explicado pela dificuldade de suas cadeias de triglicerídeos serem rompidas. O E\_AcRicinoleico tem menor estabilidade térmica, pois sua estrutura é mais simples do que a do AcRicinoleico e a do P\_E\_AcRicinoleico, o qual exibe uma estabilidade térmica intermediária e que pode ser justificada com o aumento de hidroxilas na sua cadeia pela reação de hidroxilação. Desta

forma, os dados apresentados por TG corroboram as análises por FT-IR e RMN, ou seja, a formação do E\_AcRicinoleico e do P\_E\_AcRicinoleico.



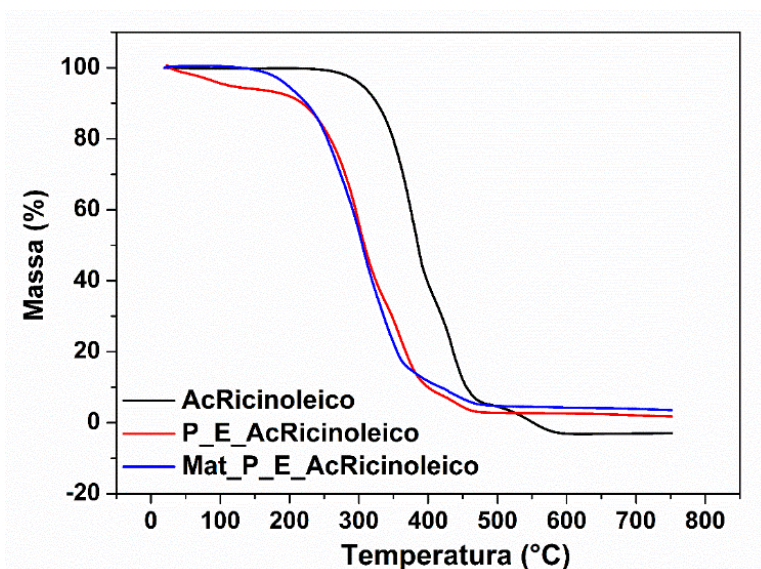
**Figura 147.** Curvas TG do AcRicinoleico, E\_AcRicinoleico e P\_E\_AcRicinoleico.

A Figura 148 apresenta as curvas TG do AcRicinoleico, E\_AcRicinoleico e Mat\_E\_AcRicinoleico, onde observa-se que o AcRicinoleico novamente possui maior estabilidade térmica e o E\_AcRicinoleico a menor, enquanto o Mat\_E\_AcRicinoleico tem estabilidade térmica intermediária, o que era esperado, tendo em vista que os dados de FT-IR e RMN indicam que não ocorreram mudanças na sua estrutura, depois da reação do E\_AcRicinoleico com a ureia.



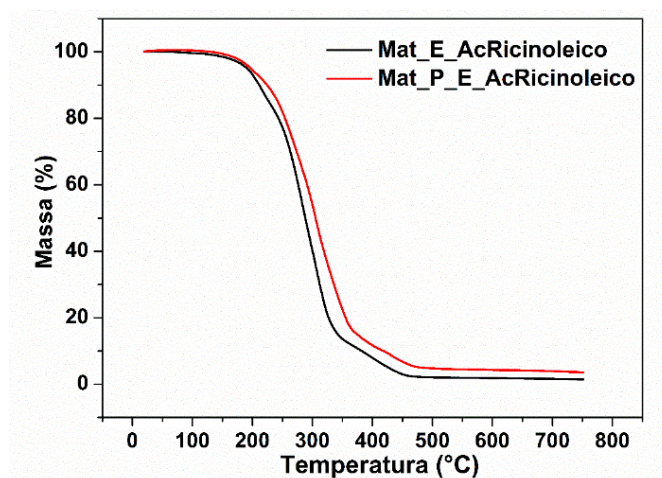
**Figura 148.** Curvas TG do AcRicinoleico, E\_AcRicinoleico e Mat\_E\_AcRicinoleico.

Verificando agora as curvas TG do AcRicinoleico, P\_E\_AcRicinoleico e Mat\_P\_E\_AcRicinoleico (Figura 149), é possível notar que o Mat\_P\_E\_AcRicinoleico possui estabilidade térmica similar à do P\_E\_AcRicinoleico e que o AcRicinoleico continua sendo o mais estável por razões já mencionadas.



**Figura 149.** Curvas TG do AcRicinoleico, P\_E\_AcRicinoleico e Mat\_P\_E\_AcRicinoleico.

Por fim, comparando a estabilidade térmica dos dois materiais formados, Mat\_E\_AcRicinoleico e Mat\_P\_E\_AcRicinoleico, na Figura 150, é possível observar que eles apresentam similaridade no perfil das curvas TG e que o Mat\_P\_E\_AcRicinoleico mostra estabilidade térmica ligeiramente maior do que a o Mat\_E\_AcRicinoleico, provavelmente por ter mais ligações de hidrogênio.



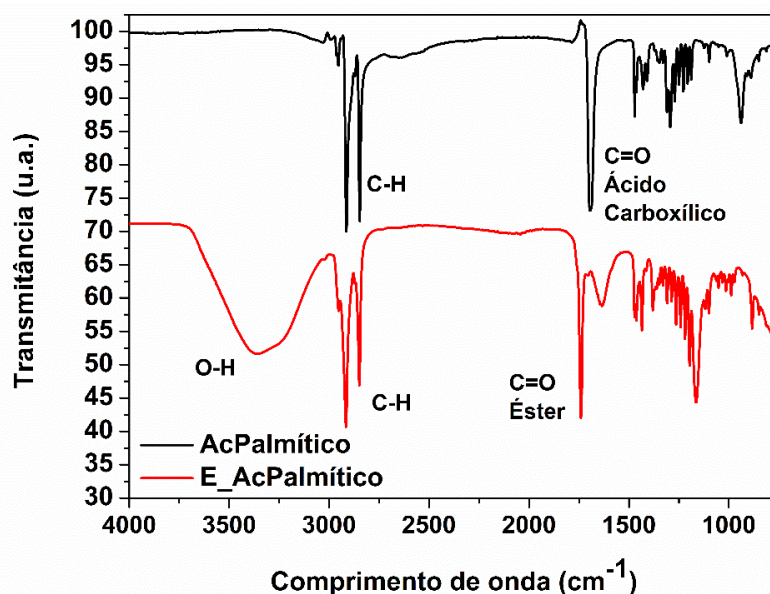
**Figura 150.** Curvas TG do Mat\_E\_AcRicinoleico e do Mat\_P\_E\_AcRicinoleico.

**Tabela 30.** Dados de  $T_d$  e perda de massa do AcRicinoleico, E\_AcRicinoleico, P\_E\_AcRicinoleico, Mat\_E\_AcRicinoleico e Mat\_P\_E\_AcRicinoleico.

	$T_d1$	$T_d2$	$T_d3$	Perda de massa 1 (%)	Perda de massa 2 (%)	Perda de massa 3 (%)
AcRicinoleico	362	428	538	60	35	10
E_AcRicinoleico	244	346	435	80	11	5
P_E_AcRicinoleico	173	287	372	8	55	32
Mat_E_AcRicinoleico	280	405	-	87	11	-
Mat_P_E_AcRicinoleico	293	430	-	86	10	-

#### 4.6.4. Ácido palmítico

Com o intuito de simplificar a estrutura do precursor e observar a importância da hidroxila na reação de polimerização, o AcPalmítico foi utilizado para os mesmos testes dos ácidos aqui estudados. Ele foi apenas esterificado, visto que não possui insaturações em sua estrutura para uma hidroxilação. A Figura 151 apresenta os espectros no FT-IR do AcPalmítico e seu respectivo éster (E\_AcPalmítico).



**Figura 151.** Espectros no FT-IR do AcPalmítico e do E\_AcPalmítico.

A esterificação desse ácido foi mais complicada que a dos outros ácidos usados, por ele se apresentar no estado sólido e pela sua cor transparente, dificultando a etapa de separação de fases.

Observa-se que a reação de esterificação ocorreu de forma satisfatória, pela formação de um estiramento C=O característico de éster, em  $1735\text{ cm}^{-1}$ , diferente do deslocamento em  $1702\text{ cm}^{-1}$  de ácido carboxílico, apresentado no



espectro FT-IR do AcPalmítico. A banda de hidroxila em  $3400\text{ cm}^{-1}$  é referente à água residual da reação.

Para confirmar que a reação de esterificação no AcPalmítico realmente aconteceu, foram realizadas análises de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do AcPalmítico e do E\_AcPalmítico.

Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 152), pode-se observar que o espectro do éster apresenta um deslocamento químico distinto dos deslocamentos do ácido, em 3,65 ppm, característico de hidrogênios terminais de carbonos ligados ao grupo éster.

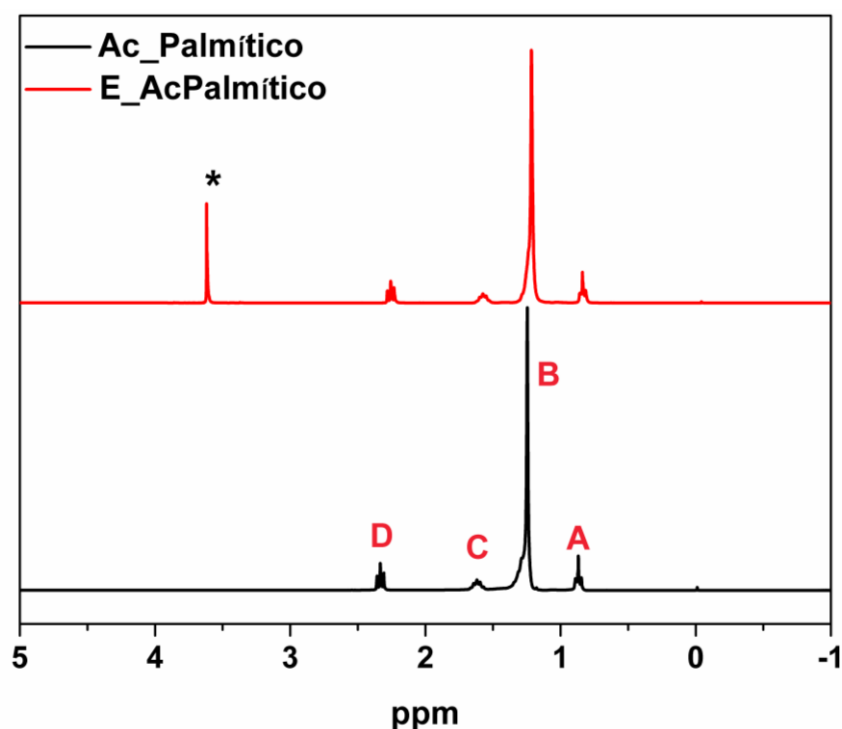
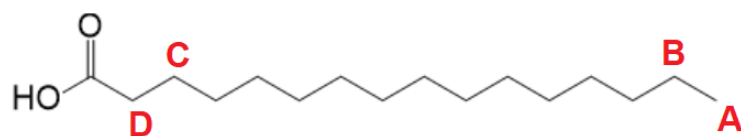


Figura 152. Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do AcPalmítico e do E\_AcPalmítico.

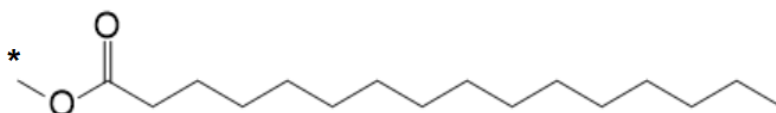
Na Tabela 31, estão elencados os deslocamentos químicos do AcPalmítico e do E\_AcPalmítico associados com às Figuras 153 e 154, que auxiliam na compreensão dos hidrogênios mencionados.

Tabela 31. Deslocamentos químicos dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , característicos do ácido palmítico e do E\_AcPalmítico.

Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural das Figuras 153 e 154
0,87	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}$	A
1,3	$\text{CH}_2$	B
1,63	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	C
2,3	$\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$	D
3,65	$\text{R-COOCH}_3$	*

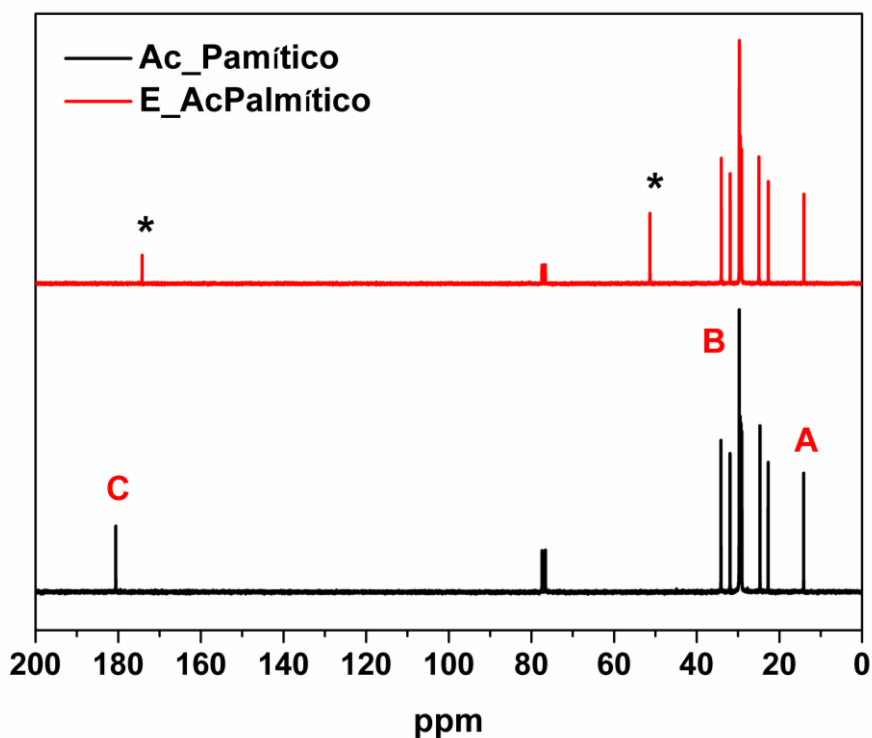


**Figura 153.** Estrutura do AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .



**Figura 154.** Estrutura do E\_AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcPalmítico e E\_AcPalmítico (Figura 155) mostram que o do E\_AcPalmítico tem dois deslocamentos químicos distintos do espectro do AcPalmítico, em 51 ppm e 174 ppm, associados ao carbono alfa ao grupo éster e ao carbono da carbonila de éster, respectivamente.

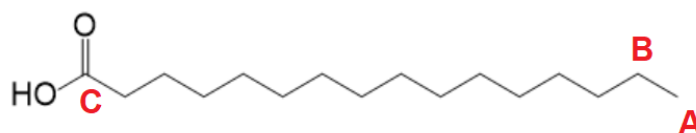


**Figura 155.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcPalmítico e do E\_AcPalmítico.

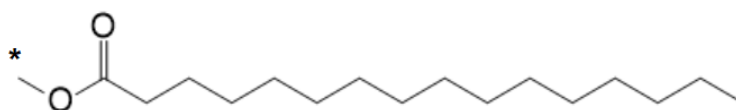
Os deslocamentos químicos do AcPalmítico e do E\_AcPalmítico, listados na Tabela 32 e relacionados com as Figuras 156 e 157, ajudam a entender os carbonos mencionados.

**Tabela 32.** Deslocamentos químicos dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , característicos do AcPalmítico e do E\_AcPalmítico.

Descolamento químico (ppm)	Próton	Referência estrutural das Figuras 156 e 157
14	$\text{CH}_3$ (Final da cadeia)	<b>A</b>
51	$\text{CH}_3\text{-O-COR}$	*
22-34	$\text{CH}_2$ $\text{sp}^3$	<b>B</b>
174	$\text{C=O}$ de éster	*
180	$\text{C=O}$ do ácido carboxílico	<b>C</b>



**Figura 156.** Estrutura do AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 157.** Estrutura do E\_AcPalmítico para análise do seu espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ .

Com as análises de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  foi confirmada a reação de esterificação do AcPalmítico.

Embora não apresente insaturações, nem hidroxilas, o AcPalmítico foi submetido à reação com ureia, à semelhança dos outros ácidos estudados, para obter o material do AcPalmítico (Mat\_AcPalmítico).

A Figura 158 exibe os espectros no FT-IR do AcPalmítico e do Mat\_AcPalmítico. No espectro do Mat\_AcPalmítico, a banda de  $\text{C=O}$  do ácido carboxílico é mantida, em  $1702\text{ cm}^{-1}$ , e há o aparecimento de uma banda dos estiramentos  $\text{N-H}$  e  $\text{O-H}$  sobrepostos, entre  $3020\text{ cm}^{-1}$  e  $3680\text{ cm}^{-1}$ . Considerando que o aspecto físico do material é muito semelhante ao do ácido puro, acredita-se que essa banda representa ureia residual na amostra. Sendo assim, nenhuma modificação estrutural ocorreu com a reação.

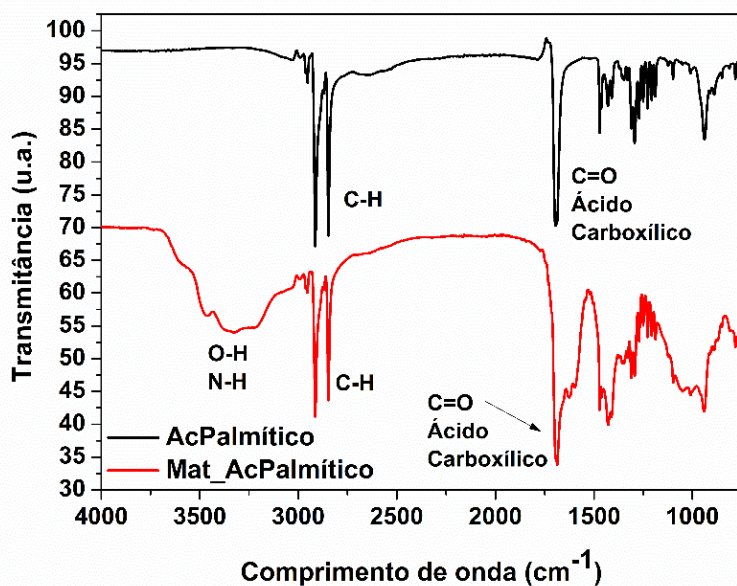


Figura 158. Espectros no FT-IR do AcPalmítico e do Mat\_AcPalmítico.

Para ratificar os dados por FT-IR, foram obtidos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  (Figuras 159 e 160, respectivamente) do AcPalmítico e Mat\_AcPalmítico. Conforme esperado, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  das duas substâncias são semelhantes, validando os dados do FT-IR de que a reação do AcPalmítico com a ureia não ocorreu.

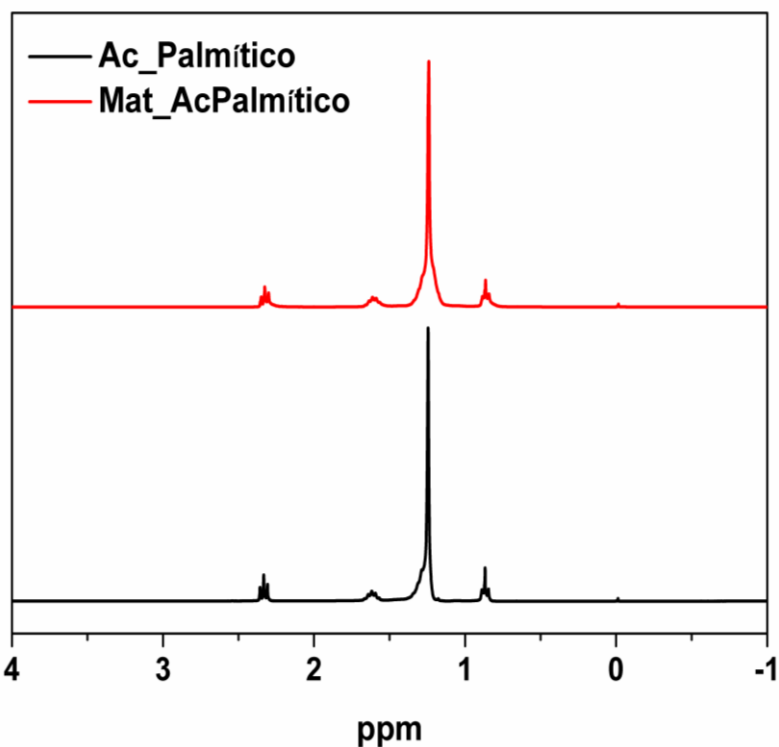


Figura 159. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do AcPalmítico e do Mat\_AcPalmítico.

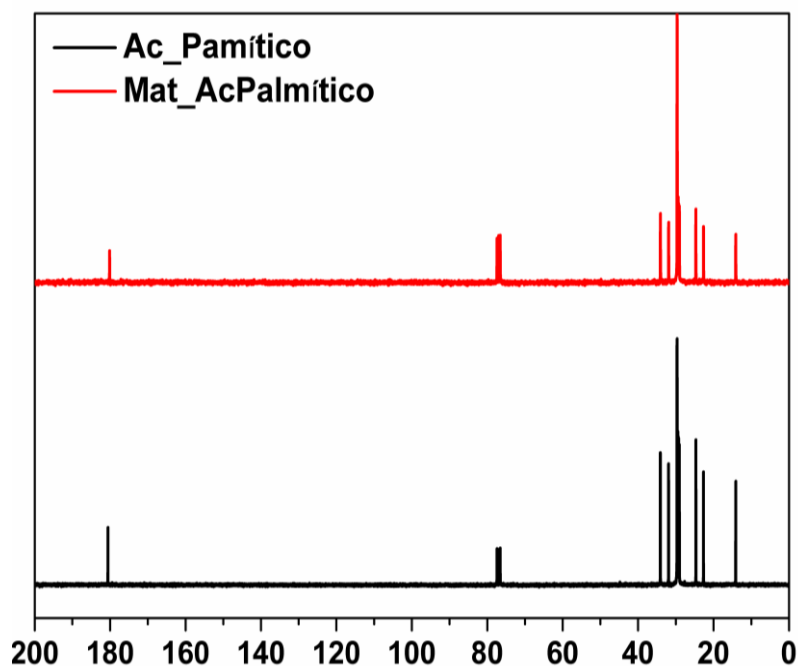


Figura 160. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do AcPalmítico e do Mat\_AcPalmítico

A Figura 161 apresenta os espectros no FT-IR do E\_AcPalmítico e do material produzido da sua reação com a ureia, denominado Mat\_E\_AcPalmítico. No espectro FT-IR do Mat\_E\_AcPalmítico, ocorre o aparecimento de um estiramento de carboxila, em  $1740\text{ cm}^{-1}$ , característico de ácido carboxílico, além do estiramento C-N-C, em  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

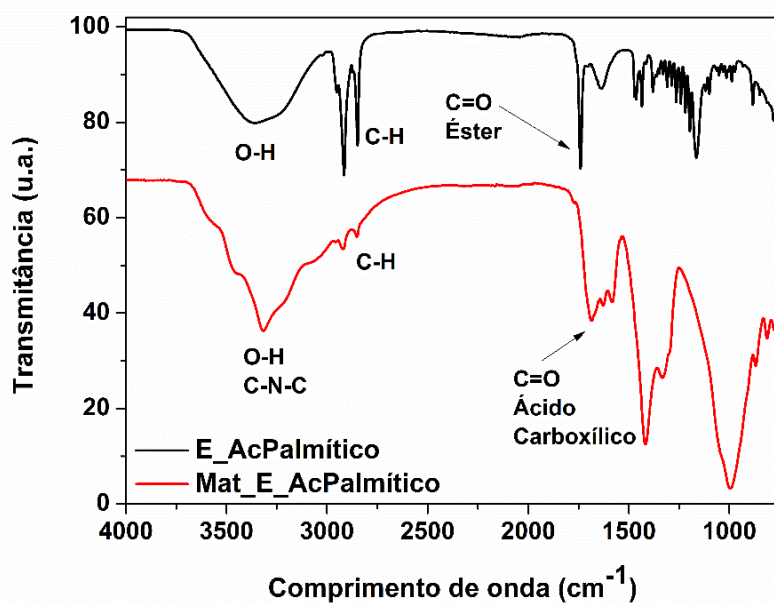
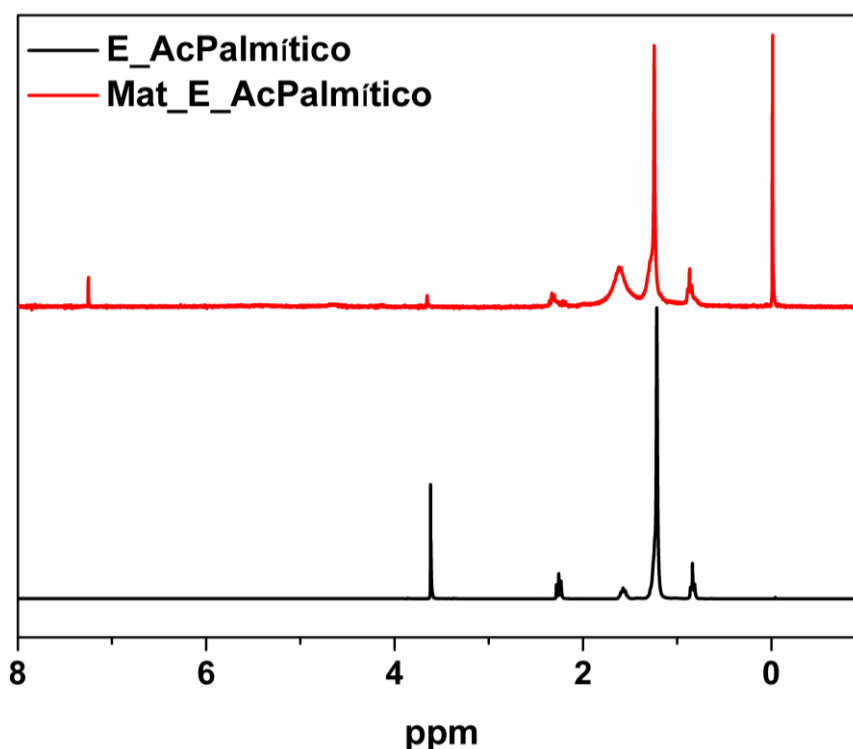


Figura 161. Espectros no FT-IR do E\_AcPalmítico e do Mat\_E\_AcPalmítico.

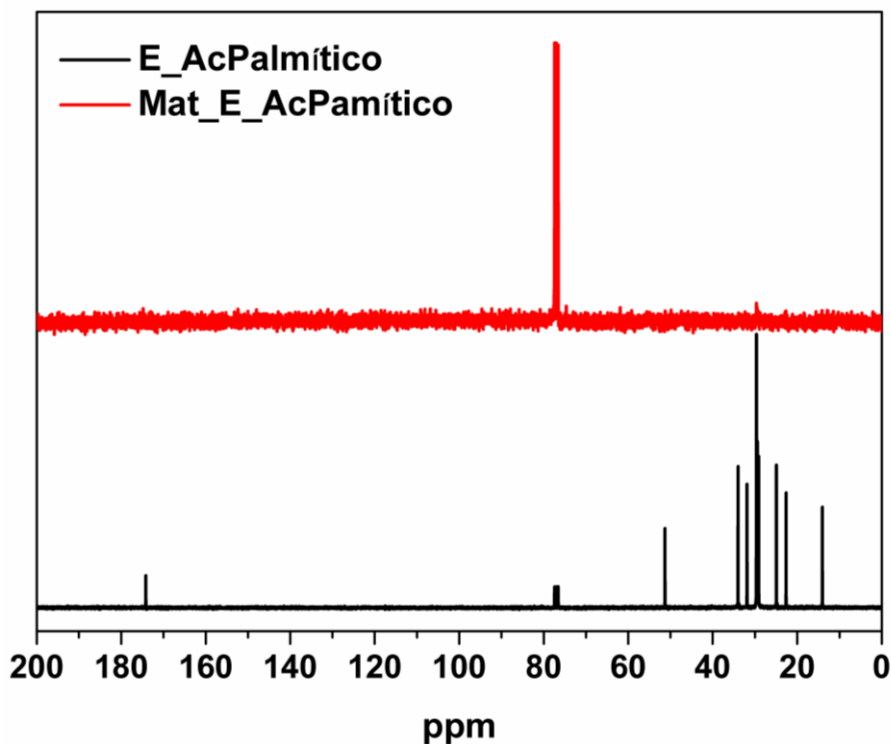
Os dados confirmam que a carboxila de éster, sob as condições que foram submetidas, é reativa, formando uma cadeia carbônica, na qual há uma carboxila de ácido carboxílico, confirmando que o início do mecanismo de reação sugerido está correto, partindo do pressuposto que o  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ , no meio reacional, orienta a carboxila de éster para um ataque nucleofílico.

A formação da ligação C-N-C, em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , mostra a importância de existir uma hidroxila no meio reacional, mesmo que ela não esteja na estrutura carbônica, como ativadora, e mesmo em pequenas quantidades.

As Figuras 162 e 163 apresentam, respectivamente, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_APamítico e do Mat\_E\_AcPalmítico. A semelhança dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  é visível, exceto pela diferença apenas nas intensidades dos sinais.



**Figura 162.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  do E\_AcPalmítico e do Mat\_E\_AcPalmítico.

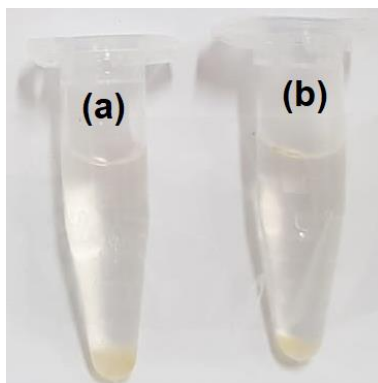


**Figura 163.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_AcPalmítico e do Mat\_E\_AcPamítico.

Enquanto isso, o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_E\_AcPalmítico não apresentou sinais, o que não é surpreendente, pois esse material é pouco solúvel no  $\text{CDCl}_3$ , sendo impossível caracterizá-lo por RMN com o uso deste solvente (Figura 163).

A mudança de solubilidade do Mat\_E\_AcPalmítico, em relação à do E\_AcPamítico, que é bem mais solúvel no  $\text{CDCl}_3$ , dá indícios que a estrutura química do Mat\_E\_AcPalmítico é distinta da do E\_AcPamítico. Considerando que o único ponto de reatividade do E\_AcPamítico é a carboxila, confirma-se sua reatividade no meio reacional utilizado, corroborando com os dados desses materiais apresentados por FTIR (Figura 161).

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$  foram obtidos da parte solúvel destes materiais em  $\text{CDCl}_3$ . As imagens ilustrativas do teste de solubilidade do E\_AcPamítico e do Mat\_E\_AcPalmítico estão apresentadas na Figura 164 e a parte solúvel da amostra não foi considerada representativa.



**Figura 164.** Imagem digital do teste de solubilidade em  $\text{CDCl}_3$  do: (a) Mat\_E\_AcPalmítico, (b) Mat\_AcPalmítico.

Por fim, as reações com os ácidos graxos linoleico, oleico, ricinoleico e palmítico foram essenciais para a melhor compreensão sobre a importância de hidroxila na proposta metodológica da síntese da PUAcil\_Mamona. Além disso, foi possível perceber que a insaturação das cadeias carbônicas, quando presentes nos ácidos graxos, não reagem, logo não são orientadas pelo  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ .



**Capítulo 5**  
***CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS***

## 5. CONCLUSÕES PRELIMINARES E TRABALHOS FUTUROS

### 5.1. CONCLUSÕES

Antes de escrever as conclusões, é importante salientar que algumas análises foram impossibilitadas de serem feitas, devido à pandemia de Covid-19. Durante quase todo o ano de 2020, a UnB e o IQ ficaram fechados para as pesquisas não relacionadas ao Covid-19. Com o retorno gradativo em 2021, alguns dos equipamentos se encontravam com defeitos e precisando de manutenção, o que impossibilitou que fossem realizadas muitas análises, tais como GPC e RMN, pois a logística de manutenção dos equipamentos e a possibilidade de realização das análises não coincidiram.

Mesmo assim, supõe-se que a não apresentação dos resultados de GPC do Mat\_E\_AcLinoleico, Mat\_P\_E\_AcLinoleico, Mat\_E\_AcRicinoleico e Mat\_P\_E\_AcRicinoleico, além dos RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_E\_AcRicinoleico e do Mat\_P\_E\_AcRicinoleico, não inviabilizaram as conclusões desse trabalho. Evidente que as análises que não puderam ser feitas iriam complementar a sua discussão, mas não impediram a definição exata do mecanismo para a reação de formação da PUAcil\_Mamona, um material inédito da classe das poli(acil uretanas), inclusive com a publicação de um artigo em revista relevante no meio acadêmico.

Então, o objetivo de se obter poliuretanas a partir de recursos renováveis e livres de isocianatos foi atingido. E, dos materiais obtidos nesse trabalho, destaca-se a PUAcil\_Mamona, originada do óleo de mamona, ureia e o catalisador de  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$ , com uma síntese simples e rápida sem a utilização de solventes. Tais características metodológicas são desejadas na indústria, visto que há uma logística simples de produção e um custo baixo associado à sua polimerização.

As análises da PUAcil\_Mamona realizadas por várias técnicas indicaram que ela tem propriedades competitivas em relação às PUs comerciais. O polímero obtido apresentou boa estabilidade térmica com decomposição acima de  $300^\circ\text{C}$ , baixa absorção de umidade de no máximo 10% em relação à sua massa,  $T_g$  com valor próximo a  $-12^\circ\text{C}$  e comportamento viscoelástico. Adicionalmente, o novo material tem um valor de  $\tan \delta > 0,3$ , na faixa de temperatura de  $-30^\circ\text{C}$  a  $20^\circ\text{C}$ , bom amortecimento, sugerindo que ele pode

ser potencialmente empregado como revestimento acústico e térmico na faixa de temperatura onde  $\tan \delta$  é superior a 0,3, substituindo as PUs comerciais, atualmente preparadas a partir de substâncias petroquímicas.

Além disso, a metodologia de polimerização se mostrou viável para utilização com outros óleos vegetais e compostos químicos, desde que possuam em sua estrutura grupos ésteres e hidroxilas. Foi possível observar que, com o uso do poliálcool do óleo de maracujá (P\_OMaracujá), a síntese do Mat\_P\_OMaracujá formou um polímero com massa molar maior do que a da PUAcil\_Mamona, em torno de  $300.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Pode-se concluir também que as reações e resultados apresentados dos ácidos graxos puros e seus respectivos ésteres e polióis proporcionaram informações suficientes para a confirmação do mecanismo apresentado para a reação de obtenção da PUAcil\_Mamona. A compreensão do mecanismo gera possibilidades de alterações de precursores, catalisadores e amplia a gama de PUAcil que podem ser produzidas.

Por fim, a pesquisa mostrou o sucesso da síntese de uma nova classe de polímeros originado de fontes renováveis, com promissoras possibilidades de aplicações na indústria. Considerando que sua síntese é rápida, fácil e barata, vislumbra-se a possibilidade de um real interesse industrial na produção desse polímero. Isso seria comercialmente, economicamente e ambientalmente favorável para a geração atual e, principalmente, as futuras gerações.

## 5.2. TRABALHOS FUTUROS

Otimizar os parâmetros utilizados na metodologia de polimerização, testando as proporções de catalisador, ureia e óleos vegetais, assim como as temperaturas e tempo de síntese de cura dos polímeros.

Testar a viabilidade de substituição do  $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})$  por outro catalisador que seja mais favorável ao meio ambiente.

Tentar comprovar a formação de amônia ( $\text{NH}_3$ ) como subproduto gerado na formação da PUAcil\_Mamona. Uma possibilidade seria a realização da reação em um sistema parcialmente fechado com a captação do gás.

Caracterizar o Mat\_P\_OMaracujá da mesma forma como foi caracterizada a PUAcil\_Mamona, visto que se apresentou como um material polimérico que pode ser equivalente a PUAcil\_Mamona.

Utilizar outras técnicas de caracterização nos materiais já obtidos e nos que serão produzidos posteriormente como GPC, DMA, citotoxicidade, reômetria e ângulo de contato.

Realizar testes biológicos na PUAcil\_Mamona e nos materiais já obtidos com uma lavagem, utilizando um extrator *soxhlet* antes da neutralização.

Determinar algumas possibilidades de aplicação dos materiais produzidos utilizando análises térmicas, mecânicas, reológicas e testes biológicos para aplicações em materiais antifúngicos.

## 6. REFERÊNCIAS

1. Brito, G. F., Agrawal, P., Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. 127–139 (2011).
2. PlasticsEurope. *Plastics-the Facts 2020 An analysis of European plastics production, demand and waste data*.
3. Syberg, K. *et al.* Regulation of plastic from a circular economy perspective. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* vol. 29 (2021).
4. Klemeš, J. J., Fan, Y. van & Jiang, P. Plastics: friends or foes? The circularity and plastic waste footprint. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* **43**, 1549–1565 (2021).
5. Mtibe, A., Motloug, M. P., Bandyopadhyay, J. & Ray, S. S. Synthetic Biopolymers and Their Composites: Advantages and Limitations—An Overview. *Macromolecular Rapid Communications* vol. 42 (2021).
6. *Global production capacities of bioplastics 2019-2025 Global production capacities of bioplastics 2020 (by material type) Global production capacities of bioplastics 2025 (by material type)*. <http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>.
7. Khatoon, H., Iqbal, S., Irfan, M., Darda, A. & Rawat, N. K. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Progress in Organic Coatings* vol. 154 (2021).
8. Santamaria-Echart, A., Fernandes, I., Barreiro, F., Corcuera, M. A. & Eceiza, A. Advances in waterborne polyurethane and polyurethane-urea dispersions and their eco-friendly derivatives: A review. *Polymers* vol. 13 1–32 (2021).
9. Paraskar, P. M., Prabhudesai, M. S., Hatkar, V. M. & Kulkarni, R. D. Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. *Progress in Organic Coatings* vol. 156 (2021).
10. Akindoyo, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Advances* vol. 6 114453–114482 (2016).
11. *Diversificação da Indústria Química Brasileira Sumário do Estudo*. [www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes\\_pt/Institucional/Apoio\\_Fina](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Apoio_Fina)

nheiro/Apoio\_a\_estudos\_e\_pesquisas/BNDES\_FEP/prospeccao/chama\_da\_industria\_quimica.html.

12. Brain and Company. *Potencial de diversificação da indústria brasileira. Relatório 4 - Poliuretanas a seus intermediários.*
13. Kunal Ahuja, K. M. Polyurethane Market Size, Share and Industry Outlook Report by Product (Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings, Adhesives & Sealants, Elastomers), and Application (Furniture and Interiors, Construction, Electronics & Appliances, Automotive, Footwear, Packaging), Regional Analysis, Application Potential, Competitive Market Share & Forecast, 2019 – 2026.
14. Grand View Report. Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Flexible Foam, Rigid Foam), By End Use (Construction, Electronics & Appliances), By Region (APAC, North America), And Segment Forecasts, 2021 - 2028.
15. Rokicki, G., Parzuchowski, P. G. & Mazurek, M. Non-isocyanate polyurethanes: Synthesis, properties, and applications. *Polymers for Advanced Technologies* vol. 26 707–761 (2015).
16. Błażek, K. & Datta, J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **49**, 173–211 (2019).
17. Suryawanshi, Y., Sanap, P. & Wani, V. Advances in the synthesis of non-isocyanate polyurethanes. *Polymer Bulletin* vol. 76 3233–3246 (2019).
18. Canevarolo J. R. S. V. *Ciência dos polímeros - Canevarolo Jr., Sebastião V.* (2006).
19. Odian, G. *PRINCIPLES OF POLYMERIZATION Fourth Edition.*
20. Bayer, O. E. Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angew. Chem.* **59**, 257–271 (1947).
21. Bayer O, M. E. The structure of vulkollan urethan elastomers. *Angew. Chem.* **72**, 934–939 (1960).
22. Das, A. & Mahanwar, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* vol. 3 93–101 (2020).

23. Rafiee, Z. & Keshavarz, V. Synthesis and characterization of polyurethane/microcrystalline cellulose bionanocomposites. *Progress in Organic Coatings* **86**, 190–193 (2015).
24. Prisacariu, C. *Polyurethane Elastomers*. (Springer Vienna, 2011). doi:10.1007/978-3-7091-0514-6.
25. Petrovic, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews* **48**, 109–155 (2008).
26. v. Chevali, E. K. *Biopolymers and Biotech Admixtures for Eco-Efficient Construction Materials*. (2016).
27. James N. BeMiller. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*. (2019).
28. Zia-ud-Din *et al.* Effects of sucrose fatty acid esters on the stability and bonding performance of high amylose starch-based wood adhesive. *International Journal of Biological Macromolecules* **104**, 846–853 (2017).
29. Bailosky, L. C. *et al.* Synthesis of polyether polyols with epoxidized soy bean oil. *Progress in Organic Coatings* **76**, 1712–1719 (2013).
30. Barikani, M. & Barmar, M. *Thermoplastic Polyurethane Elastomers: Synthesis, and Study of Effective Structural Parameters*. *Iranian Polymer Journal* vol. 5.
31. Akindoyo, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications-a review. *RSC Advances* vol. 6 114453–114482 (2016).
32. Thébault, M., Pizzi, A., Essawy, H. A., Barhoum, A. & van Assche, G. Isocyanate free condensed tannin-based polyurethanes. *European Polymer Journal* **67**, 513–526 (2015).
33. Pathak, R., Kathalewar, M., Wazarkar, K. & Sabnis, A. Non-isocyanate polyurethane (NIPU) from tris-2-hydroxy ethyl isocyanurate modified fatty acid for coating applications. in *Progress in Organic Coatings* vol. 89 160–169 (Elsevier, 2015).
34. <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Cross-linking>. <http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Cross-linking>.
35. Richard D. O'Brien. *Fats and Oils Formulating and Processing for Applications*. (2003).
36. Gandini, A., Lacerda, T. M., Carvalho, A. J. F. & Trovatti, E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews* vol. 116 1637–1669 (2016).

37. Tremblay-Parrado, K. K., García-Astrain, C. & Avérous, L. Click chemistry for the synthesis of biobased polymers and networks derived from vegetable oils. *Green Chemistry* vol. 23 4296–4327 (2021).
38. Ronda, J. C., Lligadas, G., Galià, M. & Cádiz, V. Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis. *European Journal of Lipid Science and Technology* vol. 113 46–58 (2011).
39. 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* vol. 91 25–32 (2016).
40. Paraskar, P. M., Prabhudesai, M. S., Hatkar, V. M. & Kulkarni, R. D. Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. *Progress in Organic Coatings* vol. 156 (2021).
41. Ren, F. Y. *et al.* Oligomeric ricinoleic acid synthesis with a recyclable catalyst and application to preparing non-isocyanate polyhydroxyurethane. *European Polymer Journal* **153**, (2021).
42. Sardari, A., Sabbagh Alvani, A. A. & Ghaffarian, S. R. Castor oil-derived water-based polyurethane coatings: Structure manipulation for property enhancement. *Progress in Organic Coatings* **133**, 198–205 (2019).
43. Bresolin, D. *et al.* Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. *Journal of Polymers and the Environment* **26**, 2467–2475 (2018).
44. Ibrahim, S., Ahmad, A. & Mohamed, N. S. *Synthesis and characterization of castor oil-based polyurethane for potential application as host in polymer electrolytes.* *Bull. Mater. Sci* vol. 38 (2015).
45. Petrović, Z. S. *et al.* Polyester polyols and polyurethanes from ricinoleic acid. *Journal of Applied Polymer Science* **108**, 1184–1190 (2008).
46. Mutlu, H. & Meier, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *European Journal of Lipid Science and Technology* vol. 112 10–30 (2010).
47. Barros, M. A. L. & Ramos, G. A. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>.
48. da Agricultura, M. & Abastecimento -Mapa, P. *Projeções de Longo Prazo.*
49. Ogunniyi, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology* vol. 97 1086–1091 (2006).



50. Scarpa, A. & Guerci, A. *VARIOUS USES OF THE CASTOR OIL PLANT (RICINUS COMMUNIS L.) A REVIEW\**. *Journal of Ethnopharmacology* vol. 5 (1982).
51. Gandini, A., Lacerda, T. M., Carvalho, A. J. F. & Trovatti, E. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chemical Reviews* vol. 116 1637–1669 (2016).
52. Tremblay-Parrado, K. K., García-Astrain, C. & Avérous, L. Click chemistry for the synthesis of biobased polymers and networks derived from vegetable oils. *Green Chemistry* vol. 23 4296–4327 (2021).
53. Cifarelli, A. *et al.* Flexible polyurethane foams from epoxidized vegetable oils and a bio-based diisocyanate. *Polymers* **13**, 1–21 (2021).
54. Gandini, A. & Lacerda, T. M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances. *Progress in Polymer Science* vol. 48 1–39 (2015).
55. Cifarelli, A. *et al.* Flexible polyurethane foams from epoxidized vegetable oils and a bio-based diisocyanate. *Polymers* **13**, 1–21 (2021).
56. Malani, R. S., Malshe, V. C. & Narayan Thorat, B. Polyols and polyurethanes from renewable sources: past, present and future-part 1: vegetable oils and lignocellulosic biomass. *Journal of Coatings Technology and Research* (1998) doi:10.1007/s11998.
57. Sharma, V. & Kundu, P. P. Condensation polymers from natural oils. *Progress in Polymer Science (Oxford)* vol. 33 1199–1215 (2008).
58. Cifarelli, A. *et al.* Flexible polyurethane foams from epoxidized vegetable oils and a bio-based diisocyanate. *Polymers* **13**, 1–21 (2021).
59. Hai, T. A. P. *et al.* Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors. *Biomacromolecules* vol. 22 1770–1794 (2021).
60. Malani, R. S., Malshe, V. C. & Narayan Thorat, B. Polyols and polyurethanes from renewable sources: past, present and future-part 1: vegetable oils and lignocellulosic biomass. *Journal of Coatings Technology and Research* (1998) doi:10.1007/s11998.
61. Khatoun, H., Iqbal, S., Irfan, M., Darda, A. & Rawat, N. K. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Progress in Organic Coatings* vol. 154 (2021).

62. Błażek, K. & Datta, J. Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **49**, 173–211 (2019).
63. Cornille, A., Auvergne, R., Figovsky, O., Boutevin, B. & Caillol, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal* vol. 87 535–552 (2017).
64. Wu, S. *et al.* Non-Isocyanate and Catalyst-Free Synthesis of a Recyclable Polythiourethane with Cyclic Structure. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **8**, 5693–5703 (2020).
65. Wu, Z., Tang, L., Dai, J. & Qu, J. Synthesis and properties of aqueous cyclic carbonate dispersion and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure. *Progress in Organic Coatings* **136**, (2019).
66. Ye, S. *et al.* Nonisocyanate CO<sub>2</sub>-Based Poly(ester- co-urethane)s with Tunable Performances: A Potential Alternative to Improve the Biodegradability of PBAT. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **8**, 1923–1932 (2020).
67. Leonard Bernstein, I. *Isocyanate-induced pulmonary diseases: a current perspective.*
68. Elizabeth Dyer, B. & Scott, H. *The Preparation of Polymeric and Cyclic Urethans and Ureas from Ethylene Carbonate and Amines.* vol. 11.
69. Decostanzi, M., Bonneaud, C. & Caillol, S. From hydroxyurethane methacrylates to hybrid nonisocyanate polyurethanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **57**, 1224–1232 (2019).
70. Xi, X., Pizzi, A., Gerardin, C. & Du, G. Glucose-biobased non-isocyanate polyurethane rigid foams. *Journal of Renewable Materials* **7**, 301–312 (2019).
71. Asemani, H., Zareanshahraki, F. & Mannari, V. Design of hybrid nonisocyanate polyurethane coatings for advanced ambient temperature curing applications. *Journal of Applied Polymer Science* **136**, (2019).
72. Mokhtari, C., Malek, F., Manseri, A., Caillol, S. & Negrell, C. Reactive jojoba and castor oils-based cyclic carbonates for biobased polyhydroxyurethanes. *European Polymer Journal* **113**, 18–28 (2019).

73. Zhang, D. *et al.* Polymerization of Cyclic Carbamates: A Practical Route to Aliphatic Polyurethanes. *Macromolecules* **52**, 2719–2724 (2019).
74. Elizabeth Dyer, B. & Scott, H. *The Preparation of Polymeric and Cyclic Urethans and Ureas from Ethylene Carbonate and Amines*. vol. 11.
75. Gennen, S., Grignard, B., Jérôme, C. & Detrembleur, C. CO<sub>2</sub>-Sourced Non-Isocyanate Poly(Urethane)s with pH-Sensitive Imine Linkages. *Advanced Synthesis and Catalysis* **361**, 355–365 (2019).
76. Malik, M. & Kaur, R. Synthesis of NIPU by the carbonation of canola oil using highly efficient 5,10,15-tris(pentafluorophenyl)corrolato-manganese(III) complex as novel catalyst. *Polymers for Advanced Technologies* **29**, 1078–1085 (2018).
77. Rix, E., Grau, E., Chollet, G. & Cramail, H. Synthesis of fatty acid-based non-isocyanate polyurethanes, NIPUs, in bulk and mini-emulsion. *European Polymer Journal* **84**, 863–872 (2016).
78. Yuen, A. *et al.* Room temperature synthesis of non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) using highly reactive N-substituted 8-membered cyclic carbonates. *Polymer Chemistry* **7**, 2105–2111 (2016).
79. Farhadian, A. *et al.* Synthesis of fully bio-based and solvent free non-isocyanate poly (ester amide/urethane) networks with improved thermal stability on the basis of vegetable oils. *Polymer Degradation and Stability* **155**, 111–121 (2018).
80. Rokicki, G., Parzuchowski, P. G. & Mazurek, M. Non-isocyanate polyurethanes: Synthesis, properties, and applications. *Polymers for Advanced Technologies* vol. 26 707–761 (2015).
81. Kathalewar, M. S., Joshi, P. B., Sabnis, A. S. & Malshe, V. C. Non-isocyanate polyurethanes: From chemistry to applications. *RSC Advances* vol. 3 4110–4129 (2013).
82. Yuen, A. *et al.* Room temperature synthesis of non-isocyanate polyurethanes (NIPUs) using highly reactive N-substituted 8-membered cyclic carbonates. *Polymer Chemistry* **7**, 2105–2111 (2016).
83. Zhang, D. *et al.* Polymerization of Cyclic Carbamates: A Practical Route to Aliphatic Polyurethanes. *Macromolecules* **52**, 2719–2724 (2019).

84. Mokhtari, C., Malek, F., Manseri, A., Caillol, S. & Negrell, C. Reactive jojoba and castor oils-based cyclic carbonates for biobased polyhydroxyurethanes. *European Polymer Journal* **113**, 18–28 (2019).
85. Doley, S. & Dolui, S. K. Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties. *European Polymer Journal* **102**, 161–168 (2018).
86. ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces. Interscience.* (1997).
87. Stanzione, M. *et al.* Synthesis and characterization of sustainable polyurethane foams based on polyhydroxyls with different terminal groups. *Polymer* **149**, 134–145 (2018).
88. Janvier, M., Ducrot, P. H. & Allais, F. Isocyanate-Free Synthesis and Characterization of Renewable Poly(hydroxy)urethanes from Syringaresinol. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **5**, 8648–8656 (2017).
89. Kriz, G. S., Pavia, D. L., Lampman, G. & Vyvyan, J. R. *Introdução à espectroscopia*. (2010).
90. Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J. *Identificação Espectrométrica De Compostos Orgânicos.* (Editora LTC, 2006).
91. Gangopadhyay, D. *et al.* Spectroscopic and structural study of the newly synthesized heteroligand complex of copper with creatinine and urea. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **154**, 200–206 (2016).
92. Product Specification UREA.
93. Rodrigues, J. D. O., Andrade, C. K. Z., Quirino, R. L. & Sales, M. J. A. Non-isocyanate poly(acyl-urethane) obtained from urea and castor (*Ricinus communis* L.) oil. *Progress in Organic Coatings* **162**, (2022).
94. Ye, S. *et al.* Nonisocyanate CO<sub>2</sub>-Based Poly(ester- co-urethane)s with Tunable Performances: A Potential Alternative to Improve the Biodegradability of PBAT. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **8**, 1923–1932 (2020).
95. Asemani, H. R. & Mannari, V. Synthesis and evaluation of non-isocyanate polyurethane polyols for heat-cured thermoset coatings. *Progress in Organic Coatings* **131**, 247–258 (2019).

96. Wu, Z., Tang, L., Dai, J. & Qu, J. Synthesis and properties of aqueous cyclic carbonate dispersion and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure. *Progress in Organic Coatings* **136**, (2019).
97. Chen, Z., Hadjichristidis, N., Feng, X. & Gnanou, Y. Poly(urethane-carbonate)s from Carbon Dioxide. *Macromolecules* **50**, 2320–2328 (2017).
98. Xu, Y., Luo, J., Liu, X. & Liu, R. Polyurethane modified epoxy acrylate resins containing  $\epsilon$ -caprolactone unit. *Progress in Organic Coatings* **141**, (2020).
99. Jiang, H. *et al.* Synthesis and Characterization of Polypropylene-Based Polyurethanes. *Macromolecules* **53**, 3349–3357 (2020).
100. Wu, S. *et al.* Non-Isocyanate and Catalyst-Free Synthesis of a Recyclable Polythiourethane with Cyclic Structure. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **8**, 5693–5703 (2020).
101. Allauddin, S., Narayan, R. & Raju, K. V. S. N. Synthesis and properties of alkoxy silane castor oil and their polyurethane/urea-silica hybrid coating films. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **1**, 910–918 (2013).
102. Bourguignon, M., Thomassin, J. M., Grignard, B., Jerome, C. & Detrembleur, C. Fast and facile one-pot one-step preparation of nonisocyanate polyurethane hydrogels in water at room temperature. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **7**, 12601–12610 (2019).
103. Abdul-Karim, R., Hameed, A. & Malik, M. I. Ring-opening polymerization of ethylene carbonate: comprehensive structural elucidation by 1D & 2D-NMR techniques, and selectivity analysis. *RSC Advances* **7**, 11786–11795 (2017).
104. Wu, Z., Cai, W., Chen, R. & Qu, J. Synthesis and properties of ambient-curable non-isocyanate polyurethanes. *Progress in Organic Coatings* **119**, 116–122 (2018).
105. Chen, Z., Hadjichristidis, N., Feng, X. & Gnanou, Y. Poly(urethane-carbonate)s from Carbon Dioxide. *Macromolecules* **50**, 2320–2328 (2017).
106. Ye, S. *et al.* Nonisocyanate CO<sub>2</sub>-Based Poly(ester- co-urethane)s with Tunable Performances: A Potential Alternative to Improve the

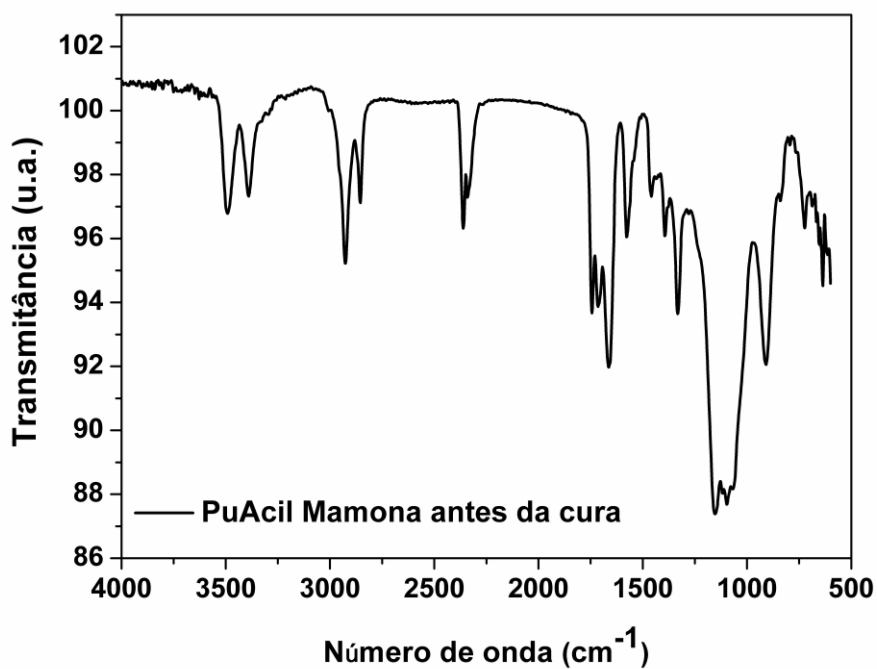
- Biodegradability of PBAT. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **8**, 1923–1932 (2020).
107. Xu, Y., Luo, J., Liu, X. & Liu, R. Polyurethane modified epoxy acrylate resins containing  $\epsilon$ -caprolactone unit. *Progress in Organic Coatings* **141**, (2020).
  108. Wang, C., Wu, Z., Tang, L. & Qu, J. Synthesis and properties of cyclic carbonates and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure. *Progress in Organic Coatings* **127**, 359–365 (2019).
  109. ASTM E-104-85. Standard practice for maintaining constant humidity by means of aqueous solutions. (1996).
  110. Bae, Y. M. *et al.* Polyimide-polyurethane/urea block copolymers for highly sensitive humidity sensor with low hysteresis. *Journal of Applied Polymer Science* **134**, (2017).
  111. Crank, J. *The mathematics of diffusion*. (1975).
  112. Abbasnezhad, N. *et al.* Controlled release from polyurethane films: Drug release mechanisms. *Journal of Applied Polymer Science* **138**, (2021).
  113. Mandal, B. B., Kapoor, S. & Kundu, S. C. Silk fibroin/polyacrylamide semi-interpenetrating network hydrogels for controlled drug release. *Biomaterials* **30**, 2826–2836 (2009).
  114. Fregolente, P. B. L., Gonçalves, H. L., Maciel, M. R. W. & Fregolente, L. v. Swelling degree and diffusion parameters of Poly(Sodium acrylate-Co-Acrylamide) hydrogel for removal of water content from biodiesel. *Chemical Engineering Transactions* **65**, 445–450 (2018).
  115. Tas, B., Kayaman-Apohan, N., Güven, O. & Baysal, B. M. *Swelling and Diffusion Studies of Poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) Copolymeric Hydrogels in Water and Aqueous Solutions of Drugs*. (2003).
  116. Dall Agnol, L., Ornaghi, H. L., Monticeli, F., Dias, F. T. G. & Bianchi, O. Polyurethanes synthesized with polyols of distinct molar masses: Use of the artificial neural network for prediction of degree of polymerization. *Polymer Engineering and Science* **61**, 1810–1818 (2021).
  117. Besse, V. *et al.* How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *European Polymer Journal* **71**, 1–11 (2015).

118. Cornille, A., Dworakowska, S., Bogdal, D., Boutevin, B. & Caillol, S. A new way of creating cellular polyurethane materials: NIPU foams. *European Polymer Journal* **66**, 129–138 (2015).
119. Carré, C., Bonnet, L. & Avérous, L. Original biobased nonisocyanate polyurethanes: Solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour. *RSC Advances* **4**, 54018–54025 (2014).
120. Rooj, S. *et al.* “Expanded organoclay” assisted dispersion and simultaneous structural alterations of multiwall carbon nanotube (MWCNT) clusters in natural rubber. *Composites Science and Technology* **107**, 36–43 (2015).
121. Saleem, H. *et al.* Mechanical and Thermal Properties of Thermoset-Graphene Nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* vol. 301 231–259 (2016).
122. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. (1986).
123. Wunderlich, B. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. (2005).
124. Pielichowski, K. & Njuguna, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. (Rapra Technology, 2005).
125. Li, F. & Larock, R. C. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers-IV. Good damping properties. *Polymers for Advanced Technologies* **13**, 436–449 (2002).
126. B. Wunderlich. *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. (2005).
127. Trovati, G. *et al.* Rigid and semi rigid polyurethane resins: A structural investigation using DMA, SAXS and le Bail method. *Journal of Molecular Structure* **1075**, 589–593 (2014).
128. Liu, R. *et al.* Castor oil-based polyurethane networks containing diselenide bonds: Self-healing, shape memory, and high flexibility. *Progress in Organic Coatings* **163**, (2022).
129. Uscátegui, Y. L., Díaz, L. E. & Valero, M. F. In vitro and in vivo biocompatibility of polyurethanes synthesized with castor oil polyols for biomedical devices. *Journal of Materials Research* **34**, 519–531 (2019).
130. Khadivi, P., Salami-Kalajahi, M. & Roghani-Mamaqani, H. Evaluation of in vitro cytotoxicity and properties of polydimethylsiloxane-based polyurethane/crystalline nanocellulose bionanocomposites. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* **107**, 1771–1778 (2019).

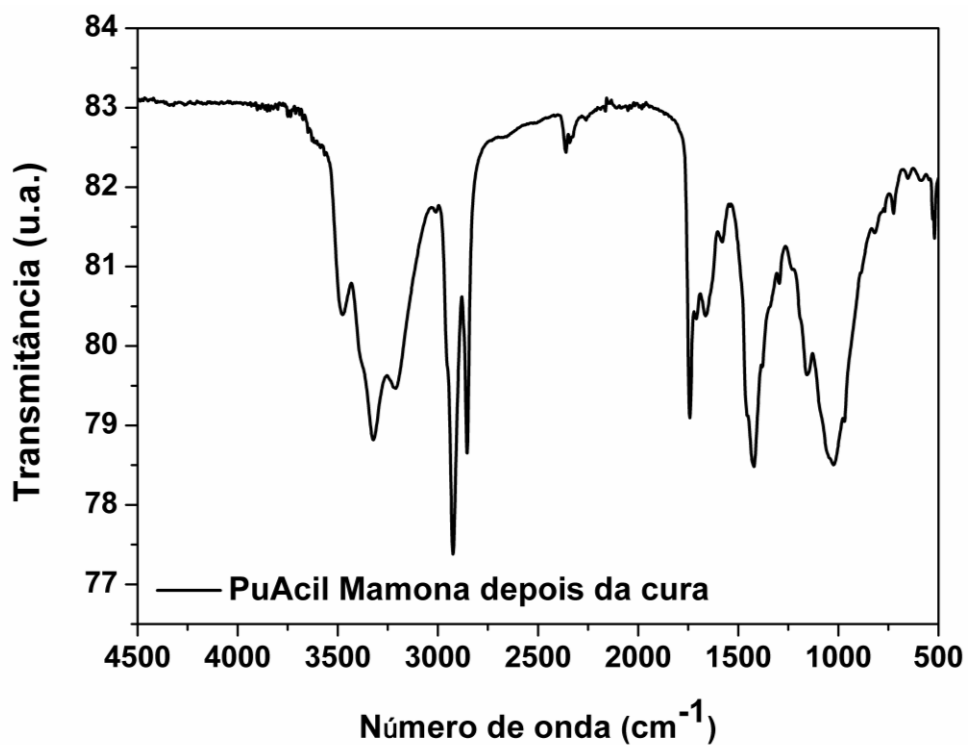
131. Yücedag, F. *et al.* Antibacterial oil-based polyurethane films for wound dressing applications. *Journal of Applied Polymer Science* **115**, 1347–1357 (2010).
132. Vogels, R. R. M. *et al.* Biocompatibility and biomechanical analysis of elastic TPU threads as new suture material. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* **105**, 99–106 (2017).
133. Uscategui, Y. L., Díaz, L. E. & Valero, M. F. Biomedical applications of polyurethanes. *Quimica Nova* vol. 41 434–445 (2018).
134. Clayden J. & Greeves, N. *Organic chemistry* . (2012).
135. Patil, A. M., Jirimali, H. D., Gite, V. v. & Jagtap, R. N. Synthesis and performance of bio-based hyperbranched polyol in polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* **149**, (2020).
136. Jiang, H. *et al.* Synthesis and Characterization of Polypropylene-Based Polyurethanes. *Macromolecules* **53**, 3349–3357 (2020).
137. Sigma-Aldrich. FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO. Amônia.
138. *SAFETY DATA SHEET GHS product identifier.*
139. Williams, C. K. & Hillmyer, M. A. Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews. *Polymer Reviews* **48**, 1–10 (2008).
140. Sreekala, M. S., Kumaran, M. G. & Thomas, S. *Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties.* *J Appl Polym Sci* vol. 66 (1997).
141. Serra, J. L. *et al.* Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocopherols, total carotenoids and chemical composition. *Food Research International* **116**, 12–19 (2019).



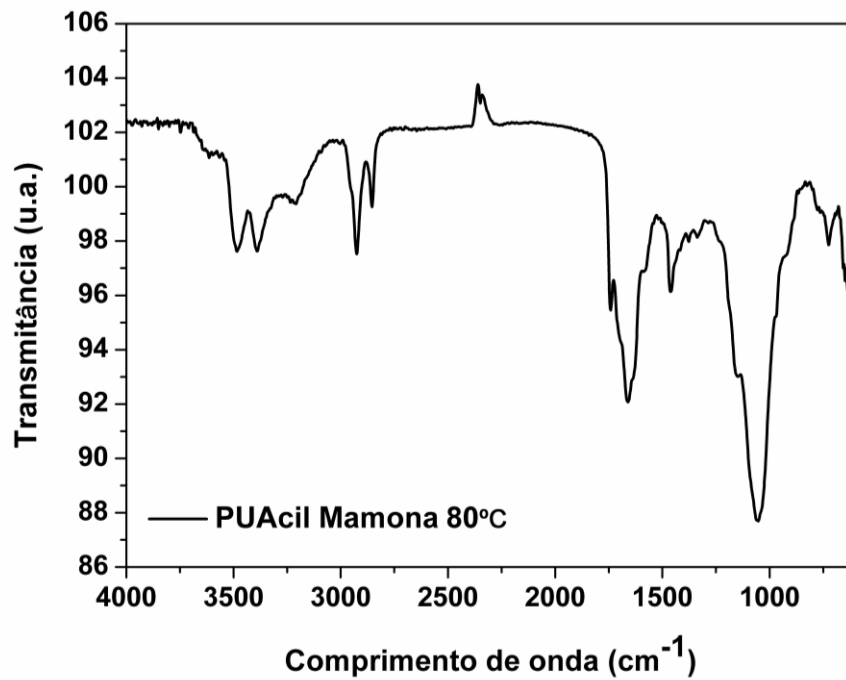
## 7. ANEXOS



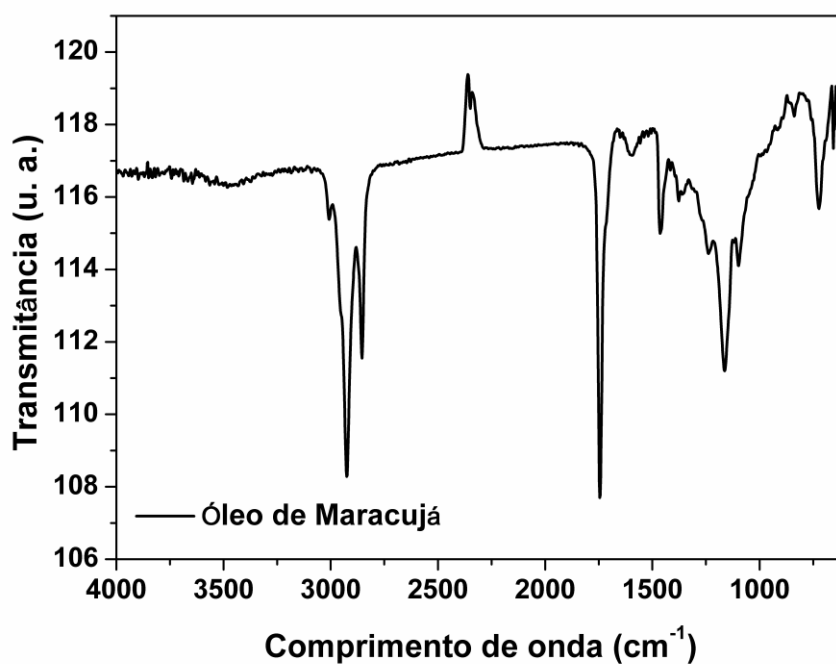
Espectro no FT-IR PUAcil\_Mamona antes da cura.



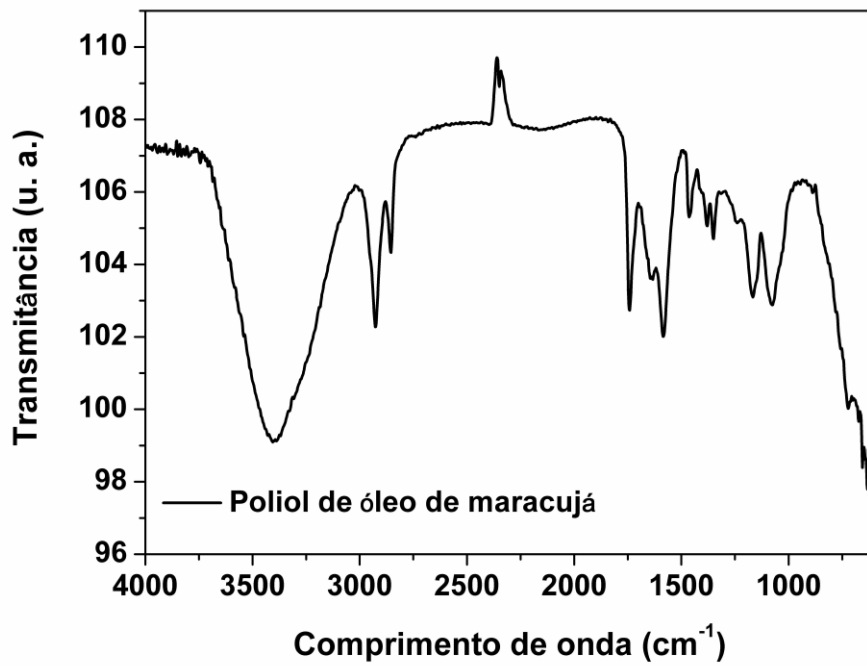
Espectro no FT-IR PUAcil\_Mamona depois da cura.



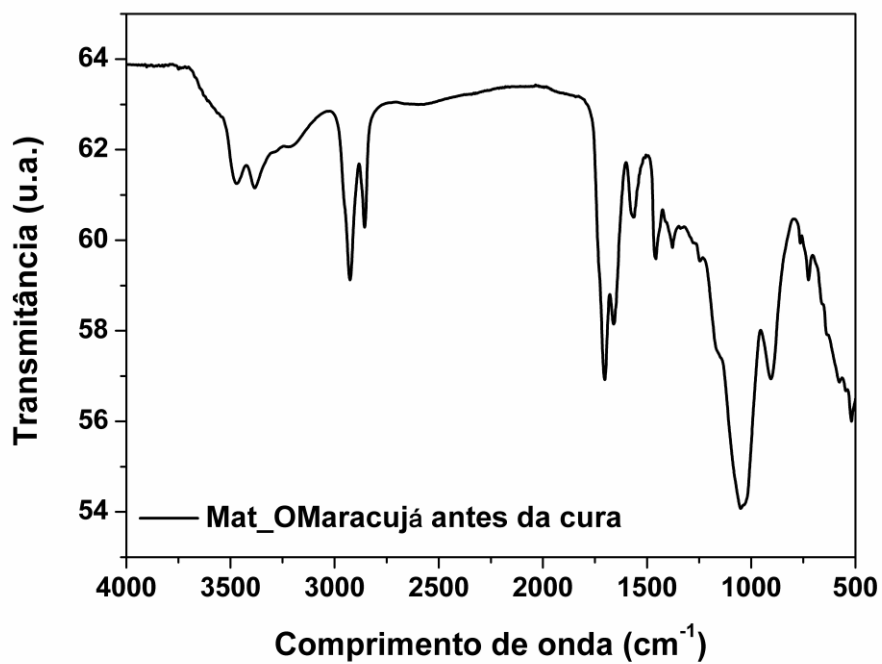
Espectro no FT-IR PUAcil\_Mamona com cura a 80°C.



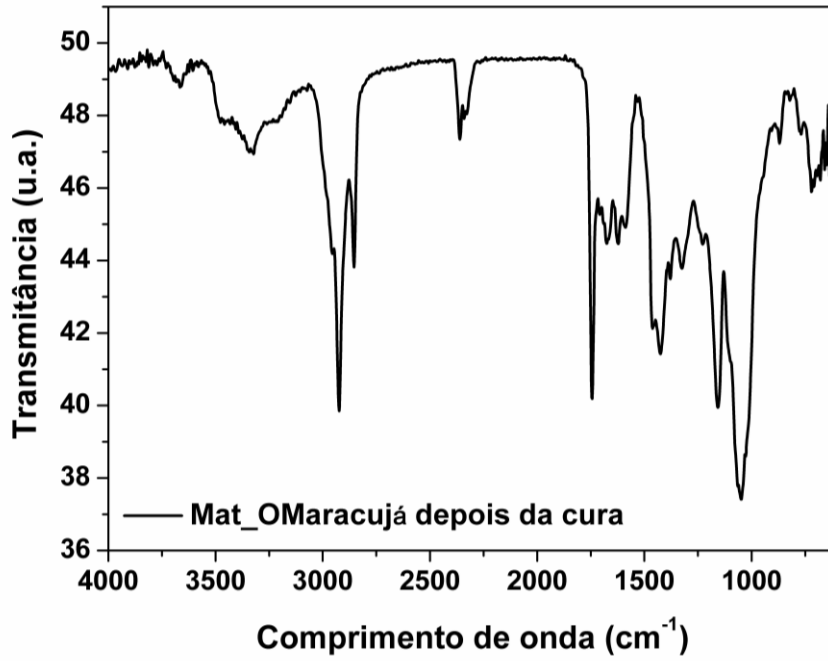
Espectro no FT-IR do óleo de maracujá.



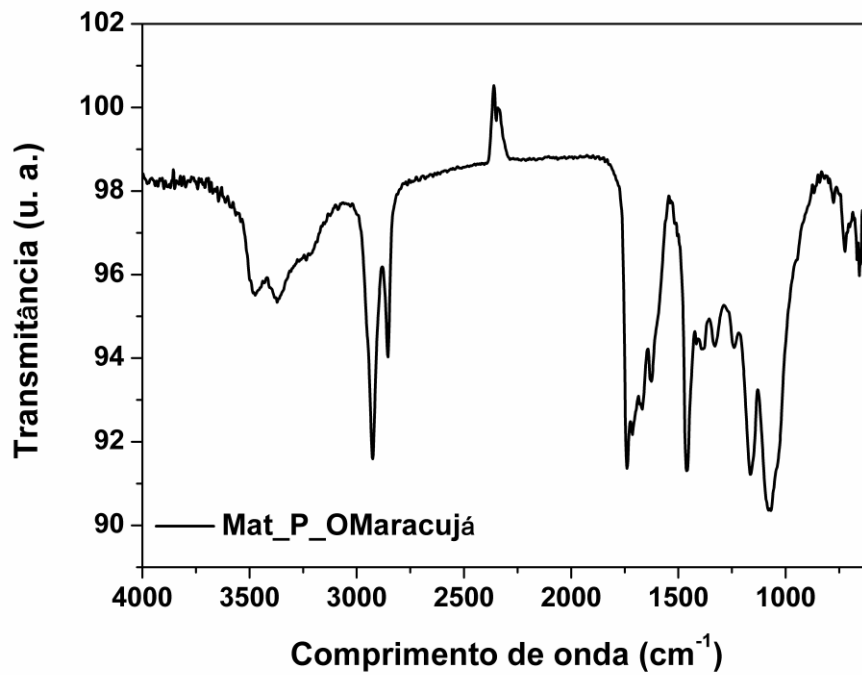
Espectro no FT-IR do poliol do óleo de maracujá.



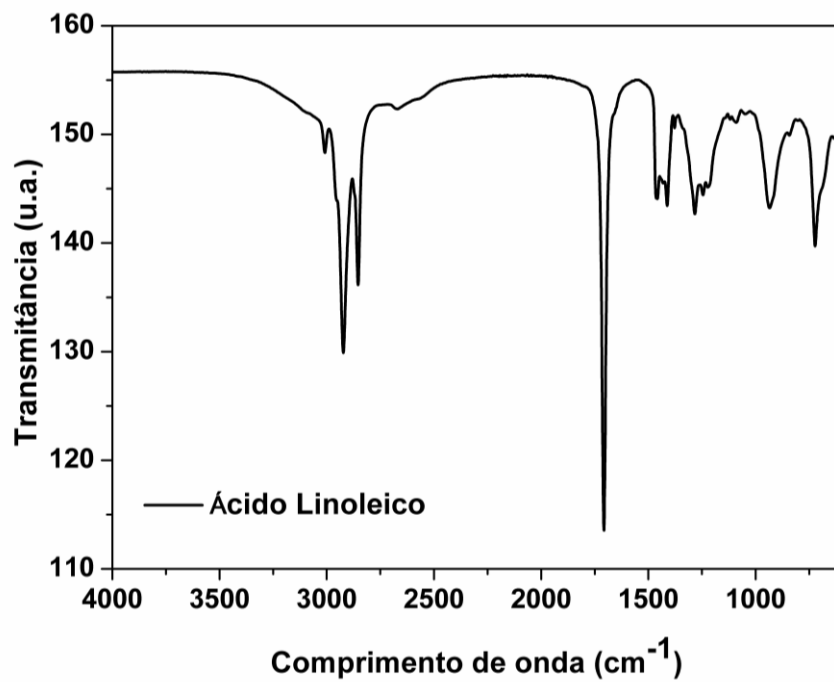
Espectro no FT-IR do Mat\_OMaracujá antes da cura.



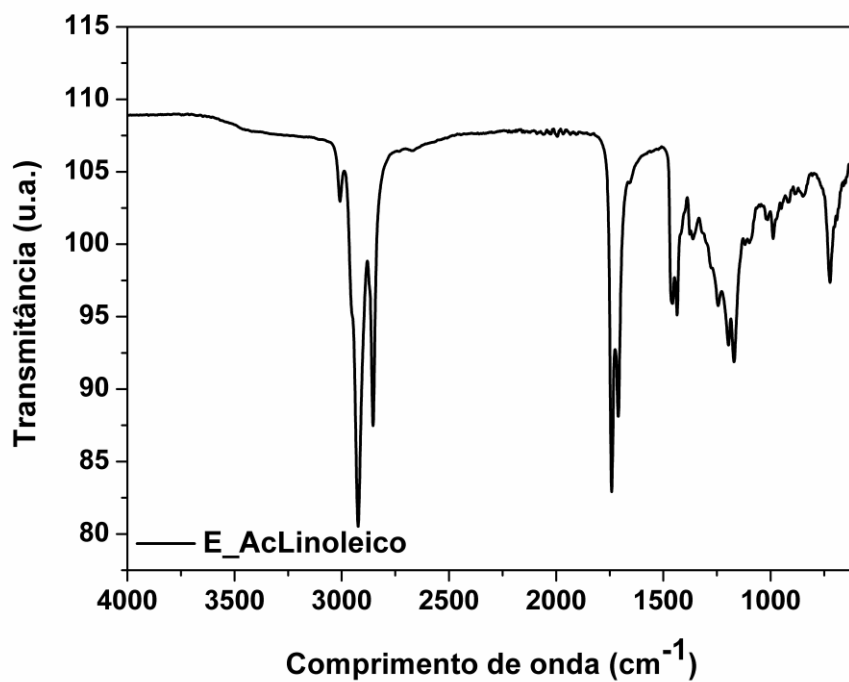
Espectro no FT-IR do Mat\_OMaracujá depois da cura.



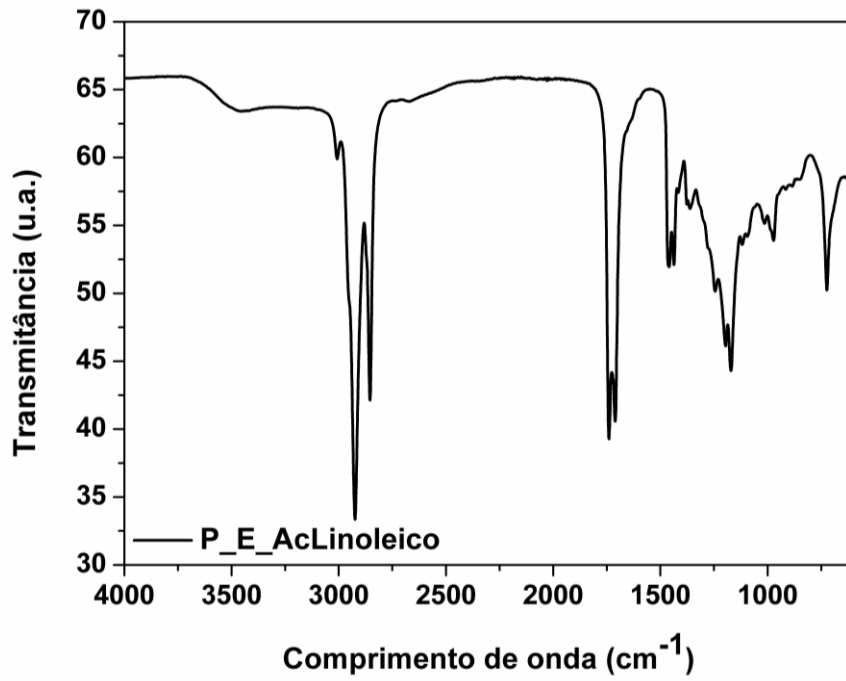
Espectro no FT-IR do Mat\_P\_OMaracujá.



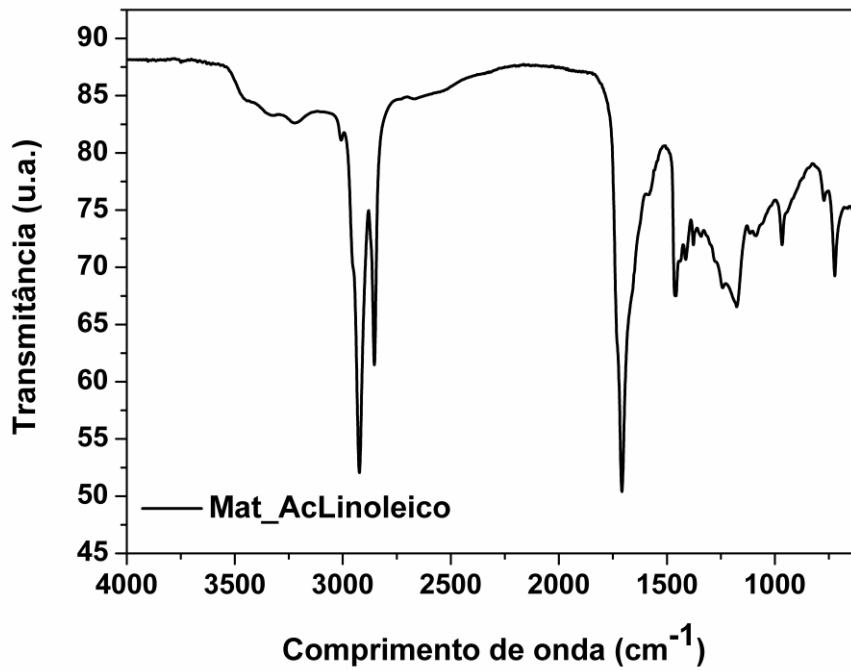
Espectro no FT-IR do Ac\_Linoleico.



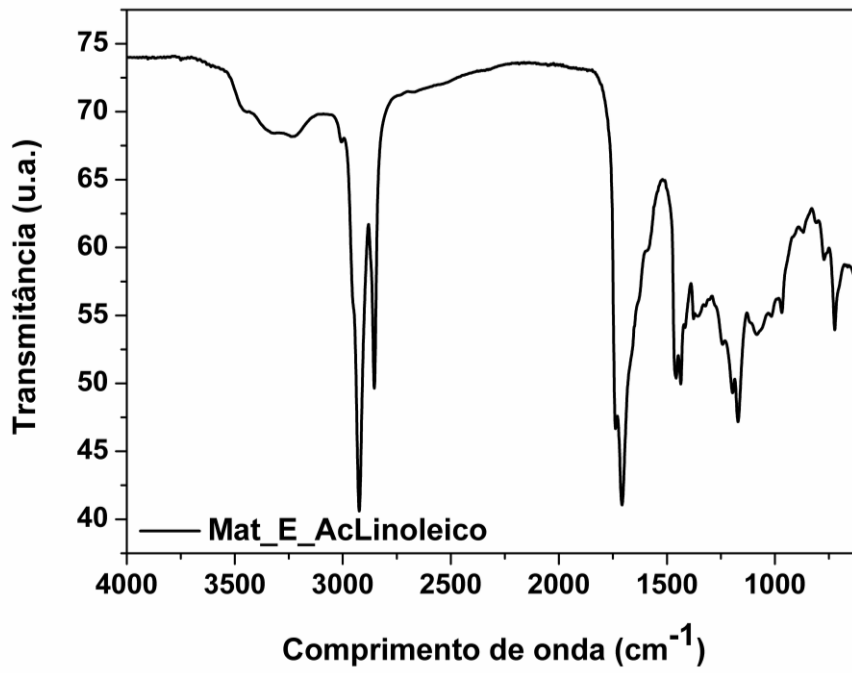
Espectro no FT-IR do E\_AcLinoleico.



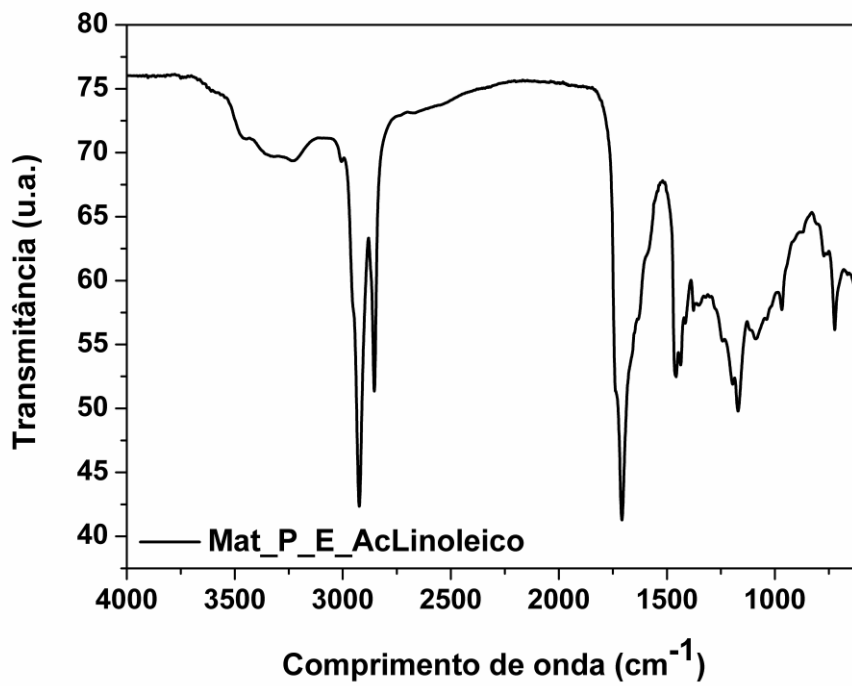
Espectro no FT-IR do P\_E\_AcLinoleico.



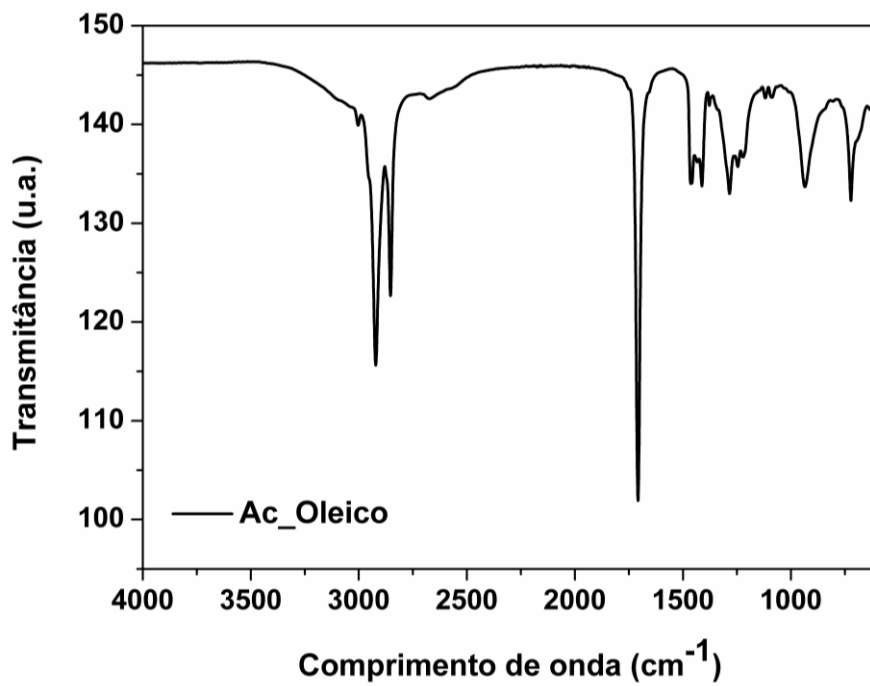
Espectro no FT-IR do Mat\_ALinoleico.



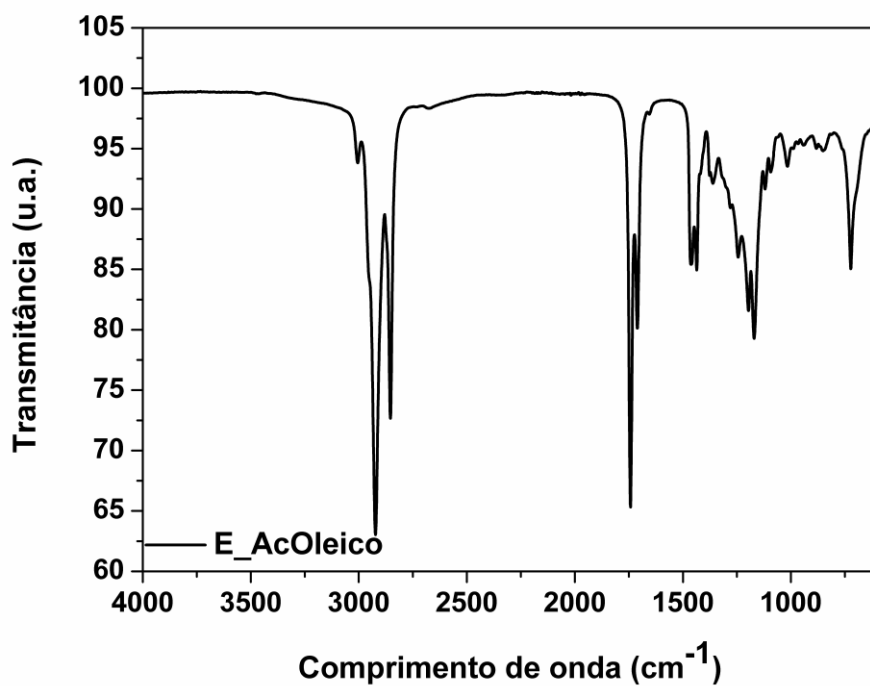
Espectro no FT-IR do Mat\_E\_AcLinoleico.



Espectro no FT-IR do Mat\_P\_E\_AcLinoleico.

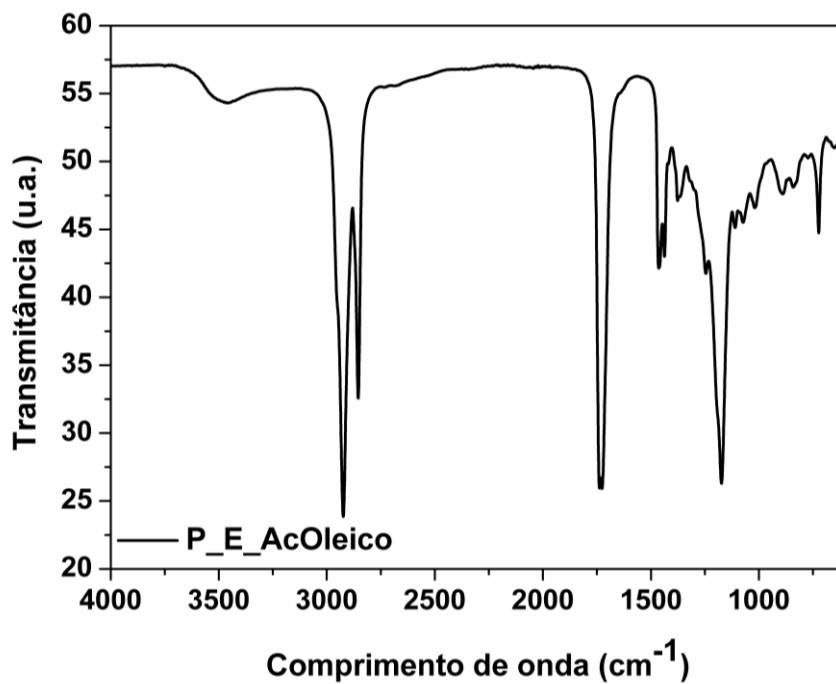


Espectro no FT-IR do ácido oleico.

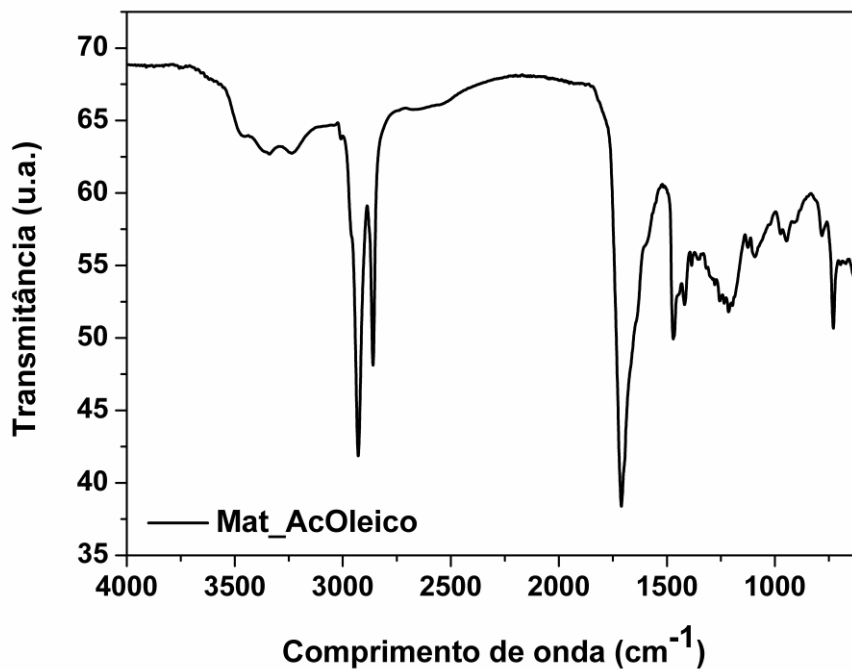


Espectro no FT-IR do E\_AcOleico.

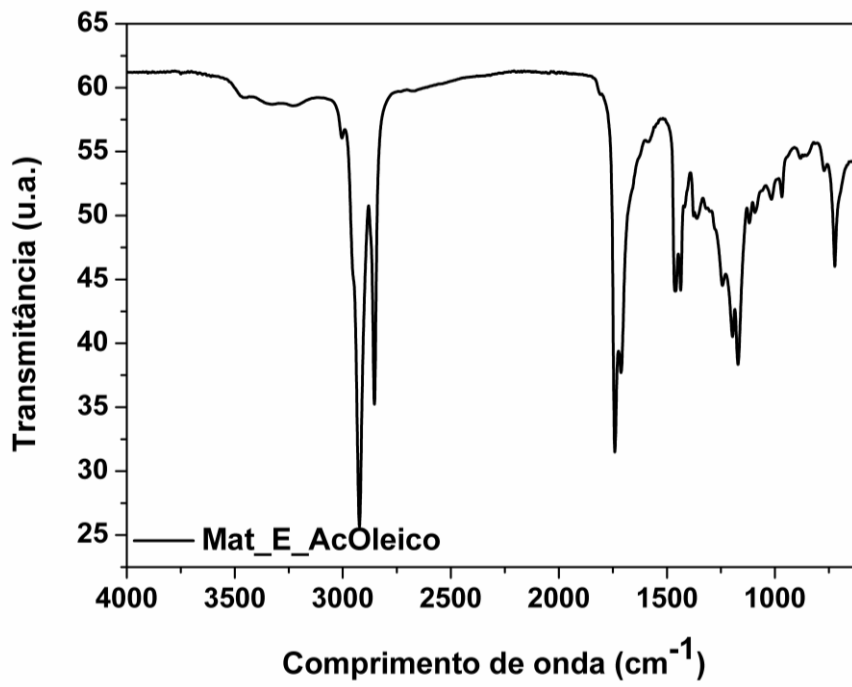




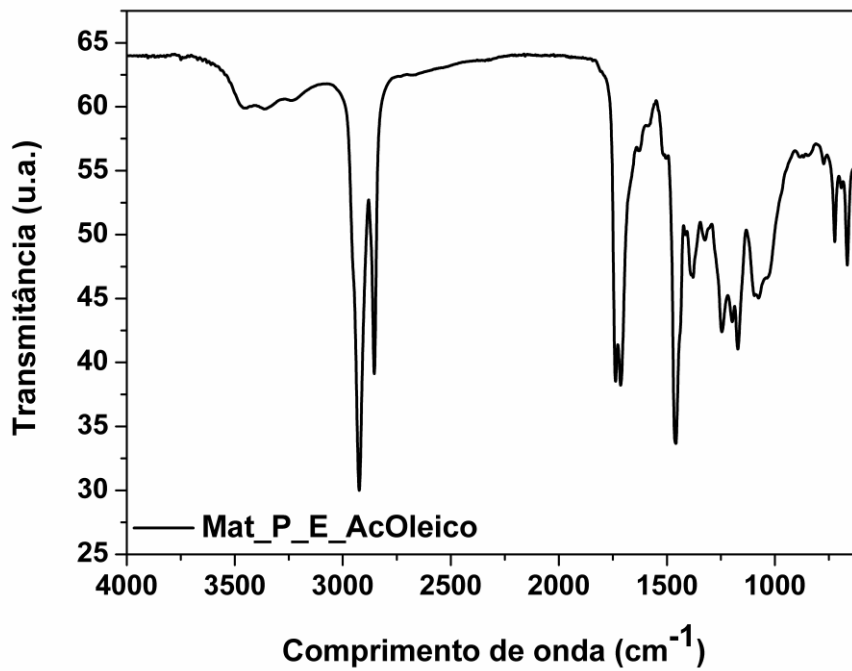
Espectro no FT-IR do P\_E\_AcOleico.



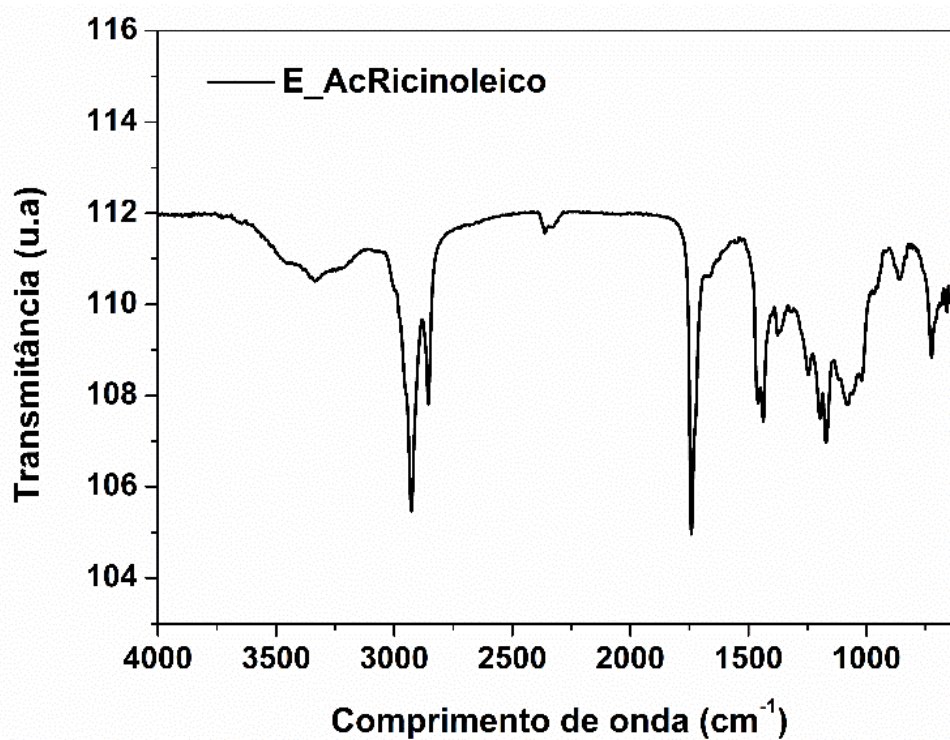
Espectro no FT-IR do Mat\_AcOleico.



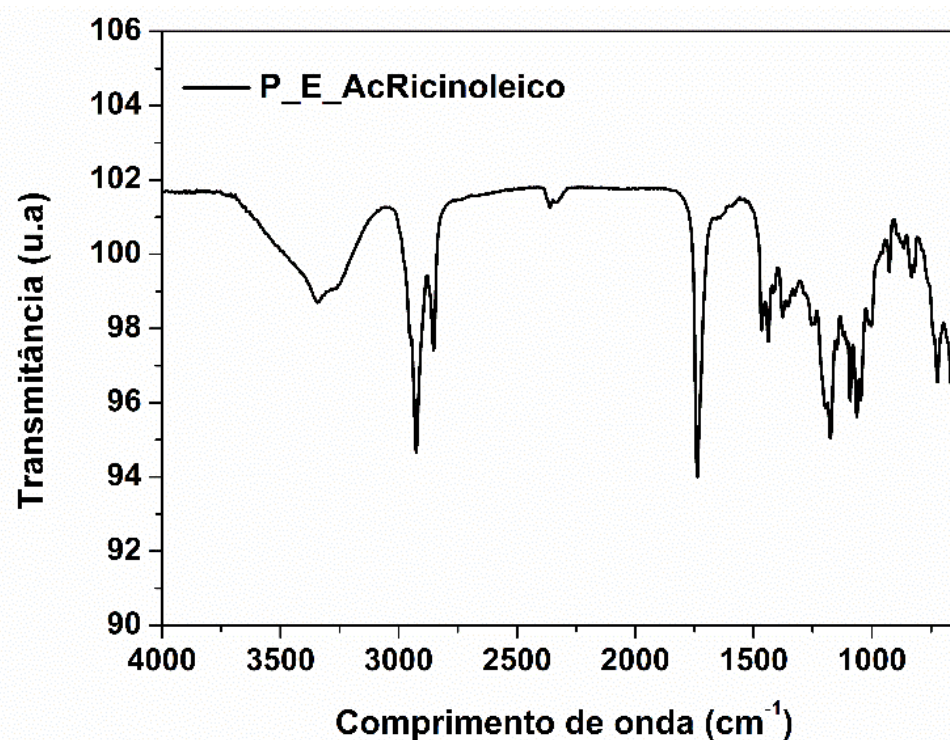
Espectro no FT-IR do Mat\_E\_AcOleico.



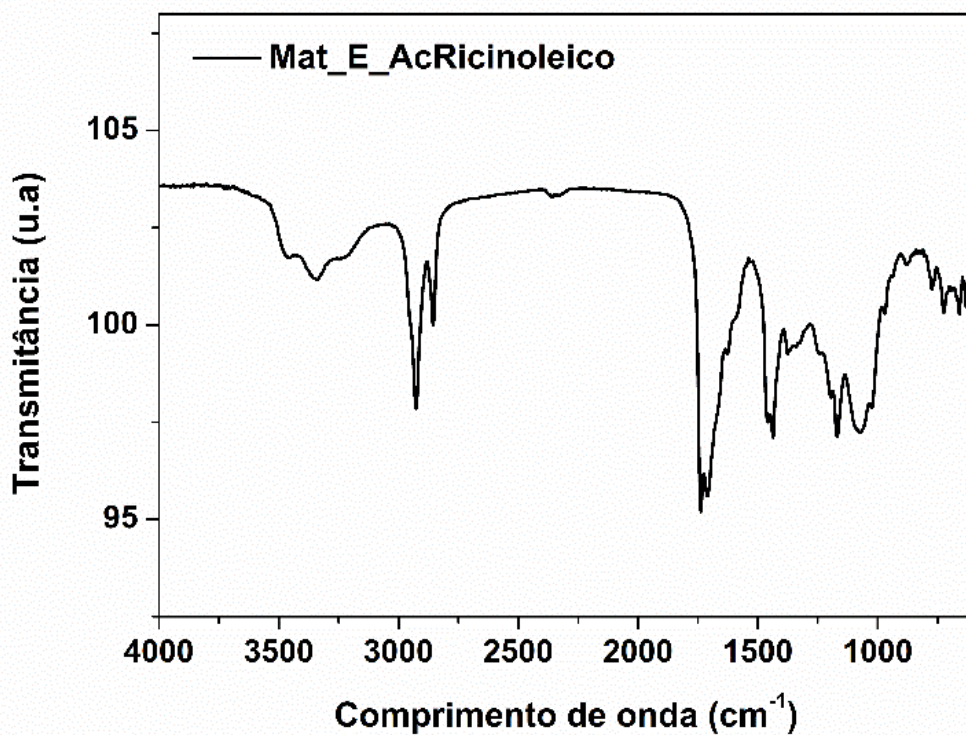
Espectro no FT-IR do Mat\_P\_E\_AcOleico.



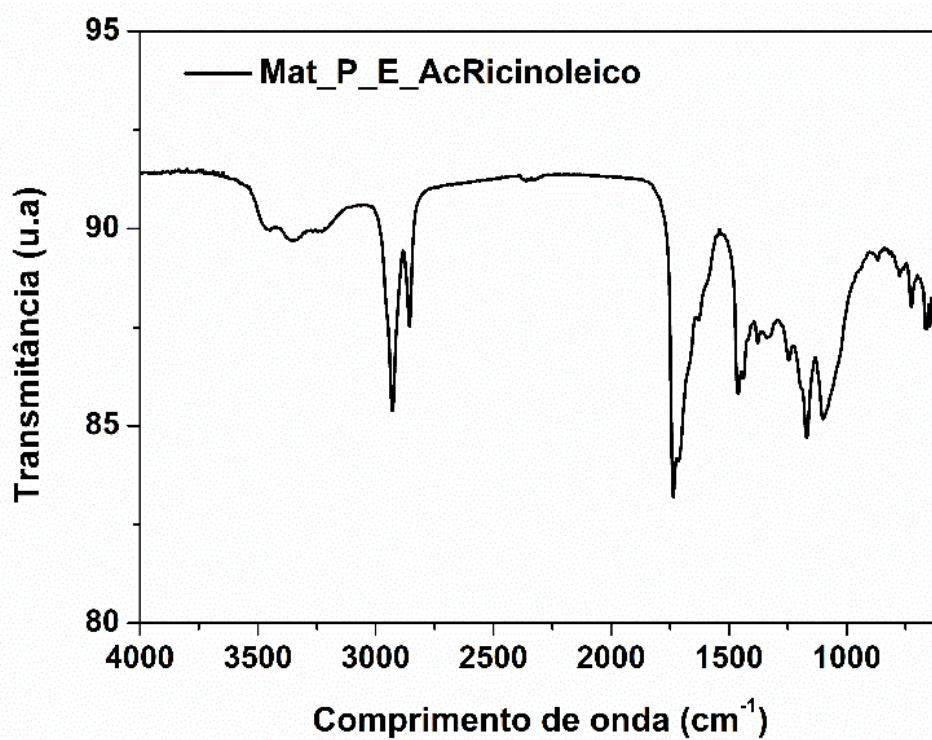
Espectro no FT-IR do E\_AcRicinoleico.



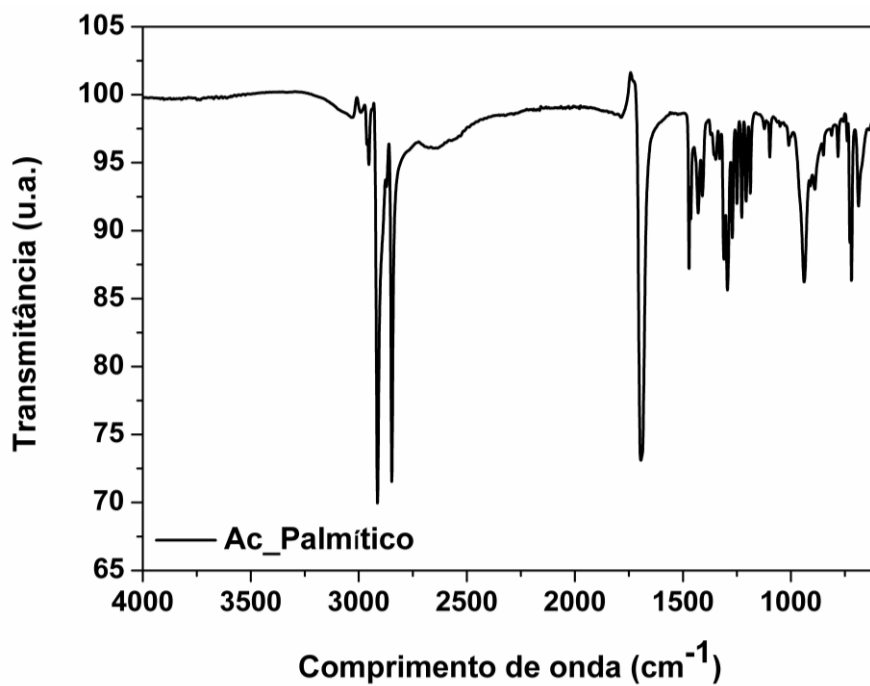
Espectro no FT-IR do P\_E\_AcRicinoleico.



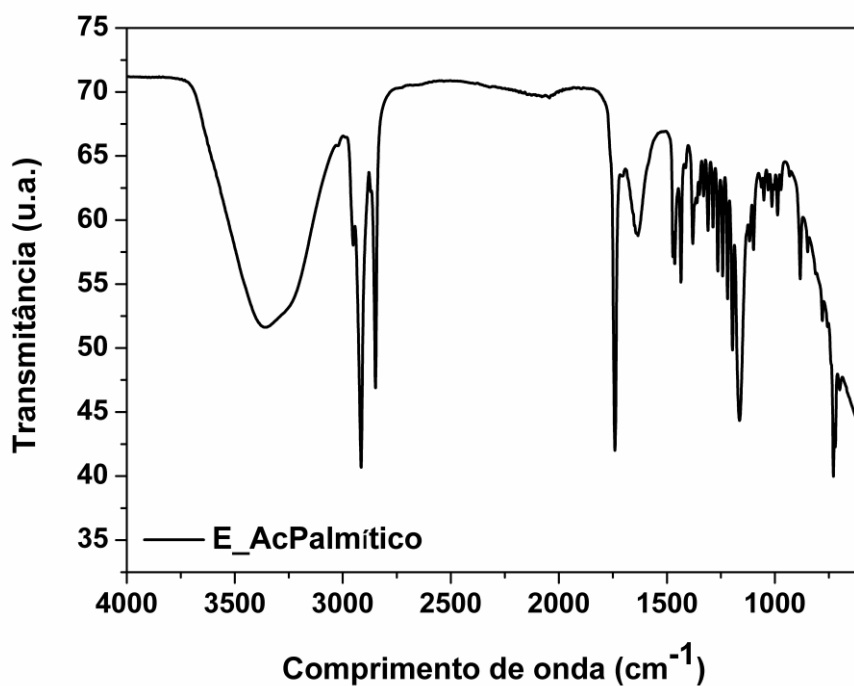
Espectro no FT-IR do Mat\_E\_AcRicinoleico.



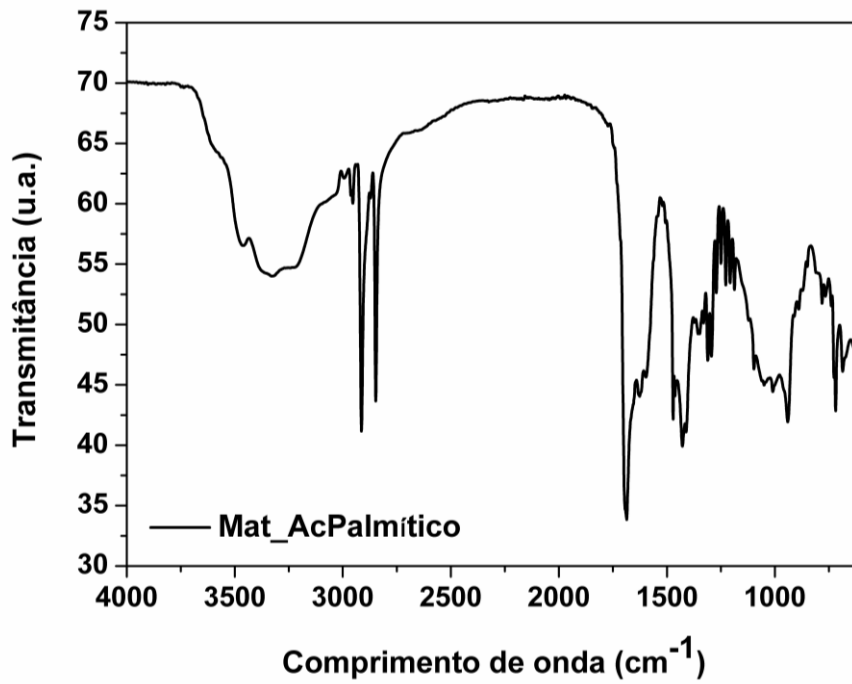
Espectro no FT-IR do Mat\_P\_E\_AcRicinoleico.



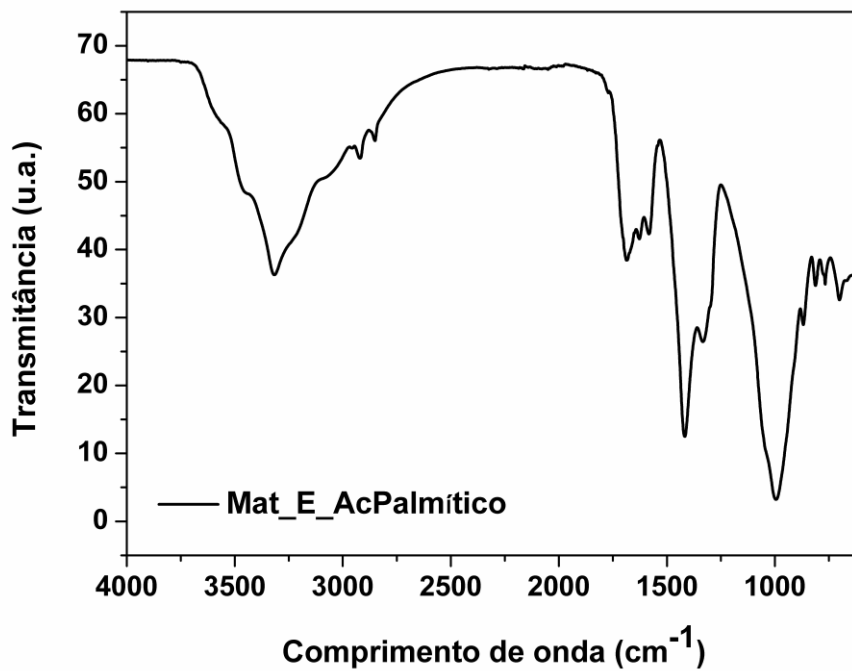
Espectro no FT-IR do ácido palmítico.



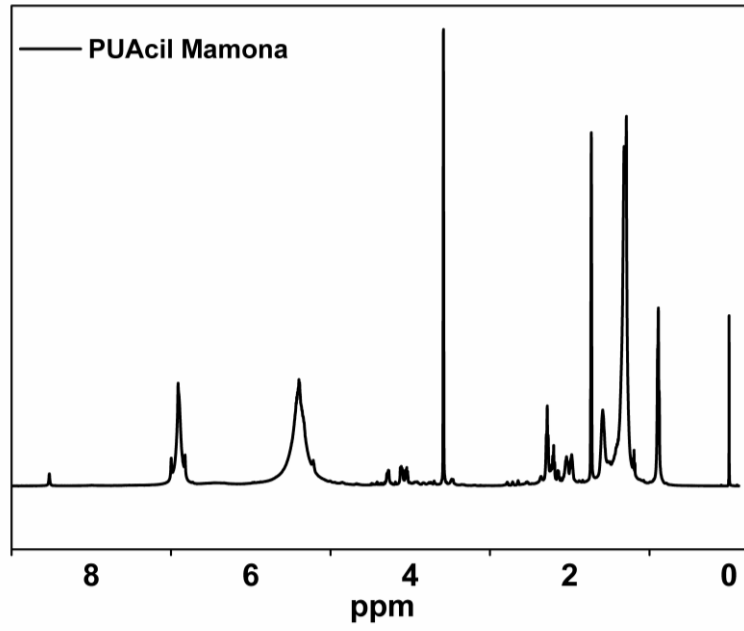
Espectro no FT-IR do E\_APamítico.



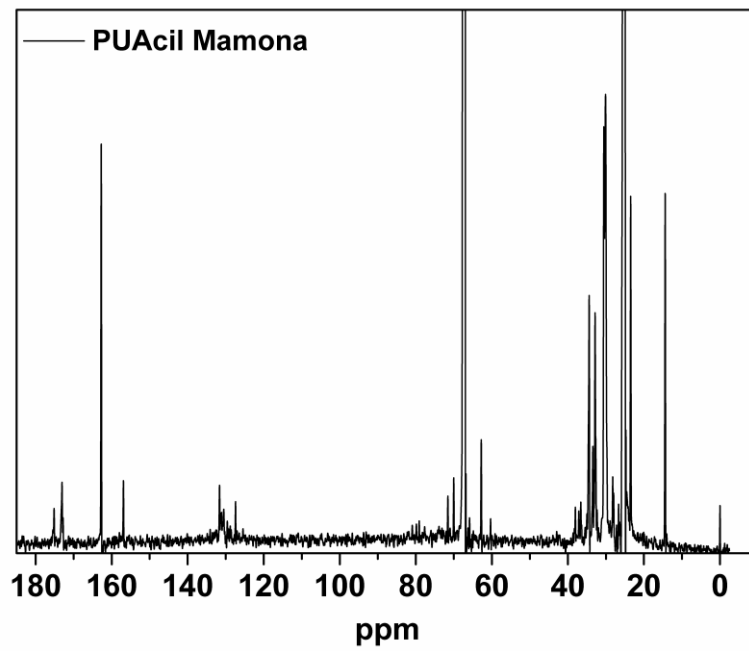
Espectro no FT-IR do Mat\_APamítico.



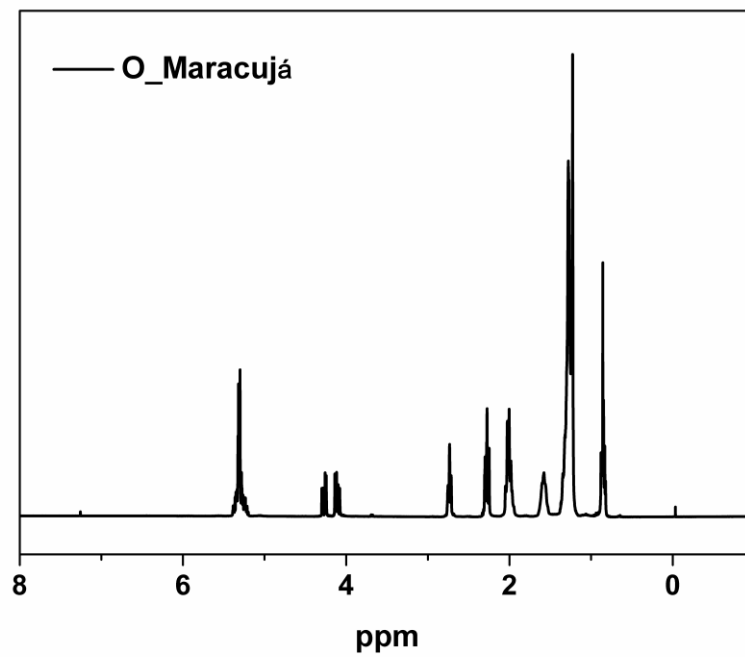
Espectro no FT-IR do Mat\_E\_APamítico.



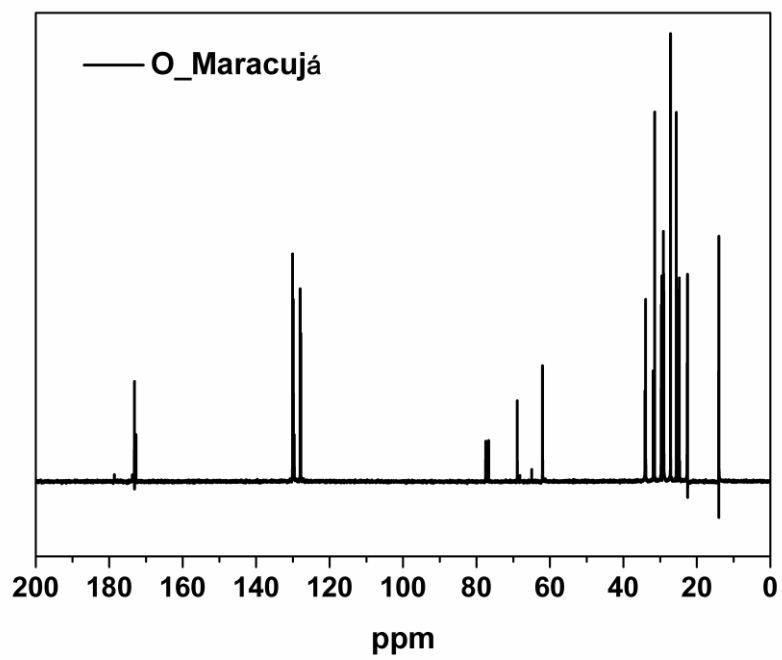
Espectro no RMN  $^1\text{H}$  da PUAcil\_Mamona.



Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  da PUAcil\_Mamona.

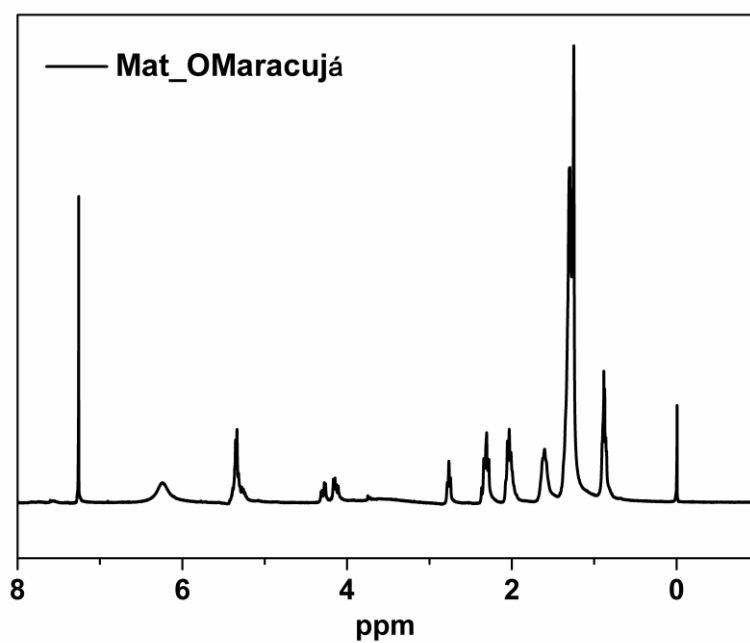


Espectro no RMN <sup>1</sup>H do óleo de maracujá.

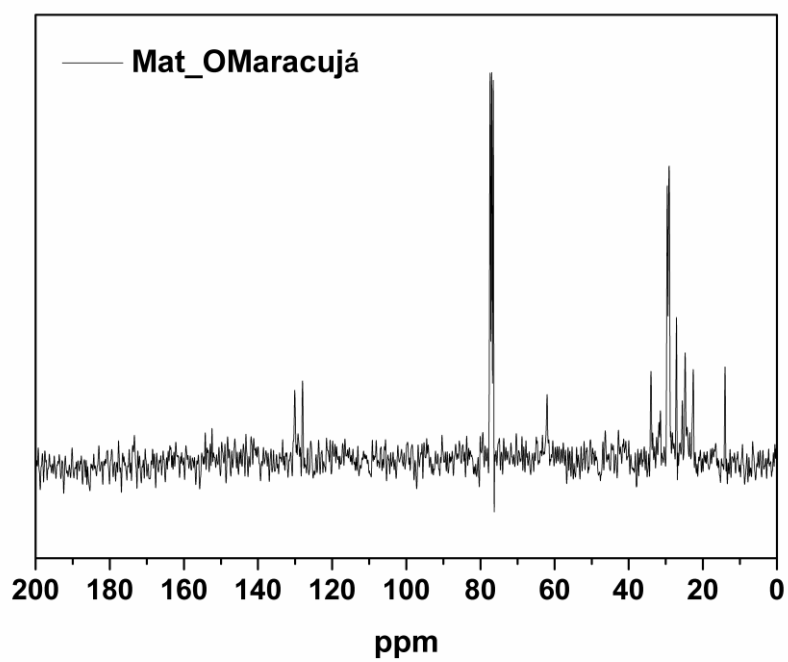


Espectro no RMN <sup>13</sup>C do óleo de maracujá.

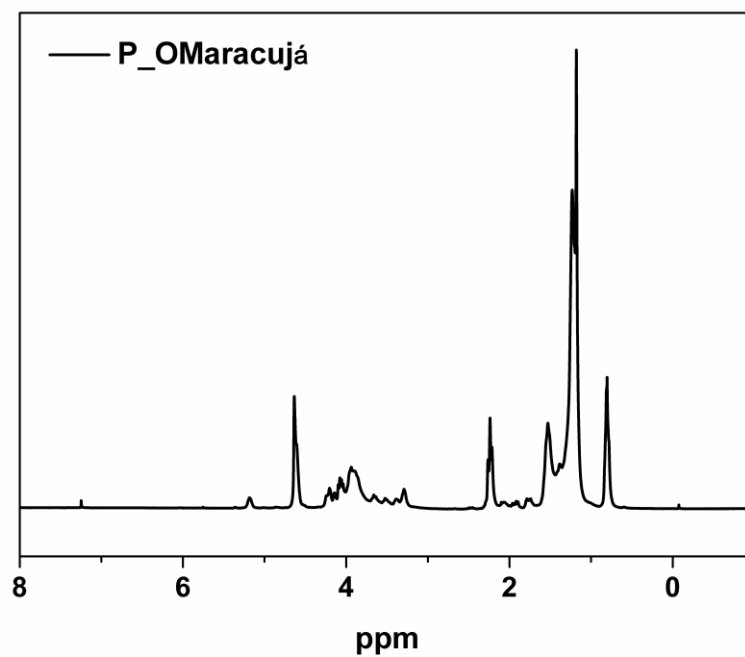




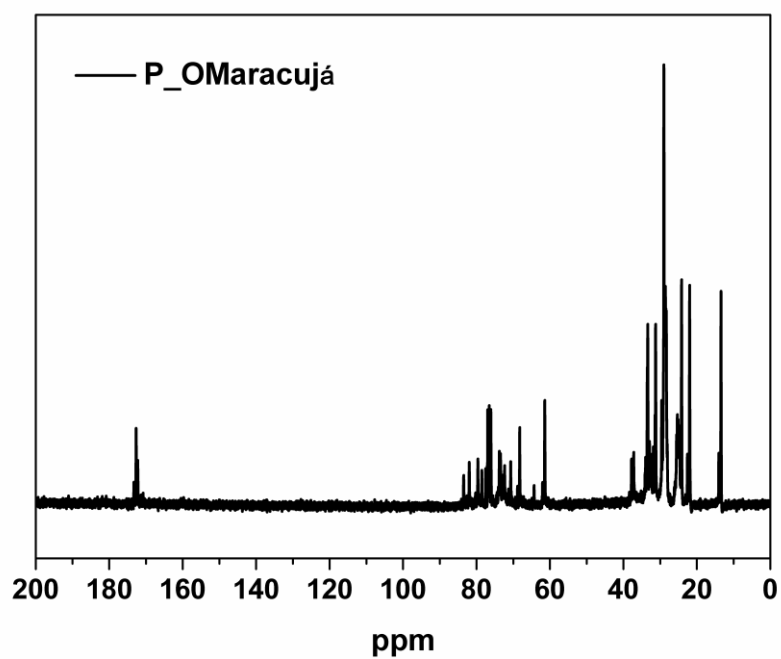
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do Mat\_OMaracujá.



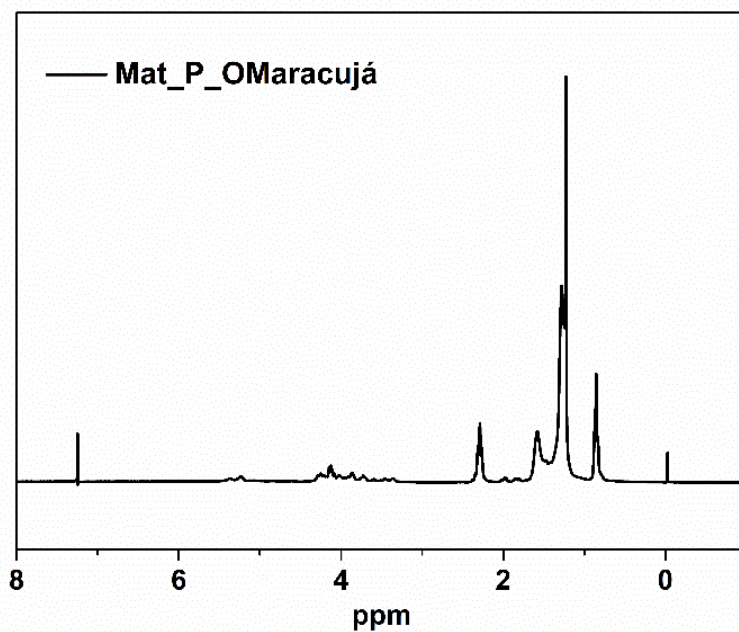
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do Mat\_OMaracujá.



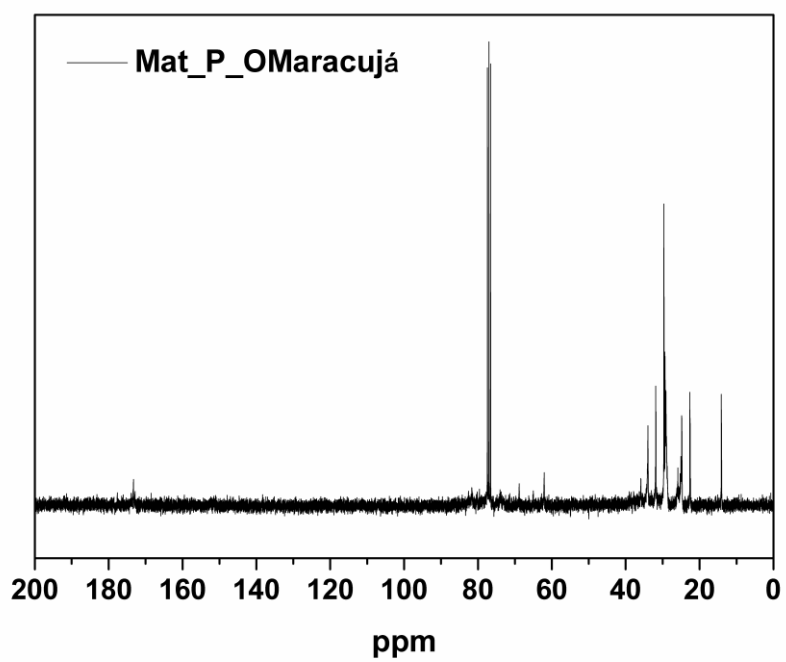
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do P\_OMaracujá.



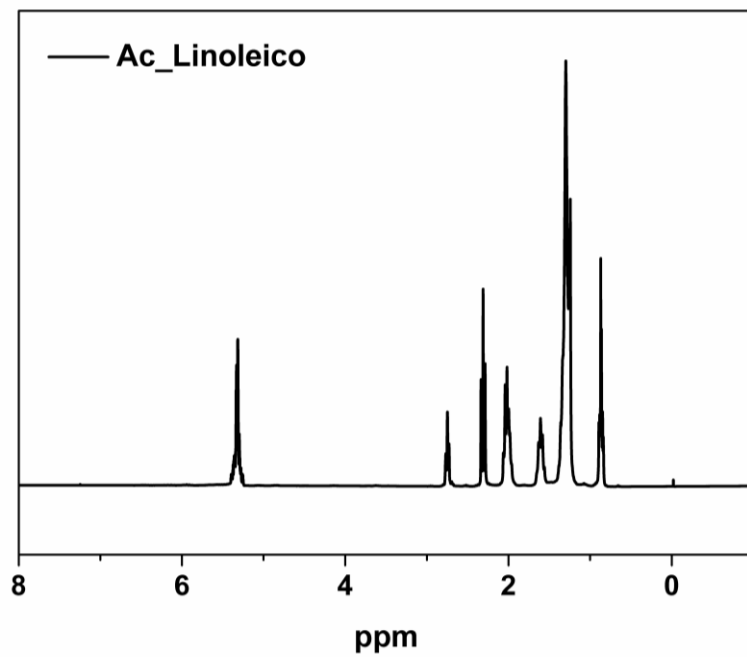
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do P\_OMaracujá.



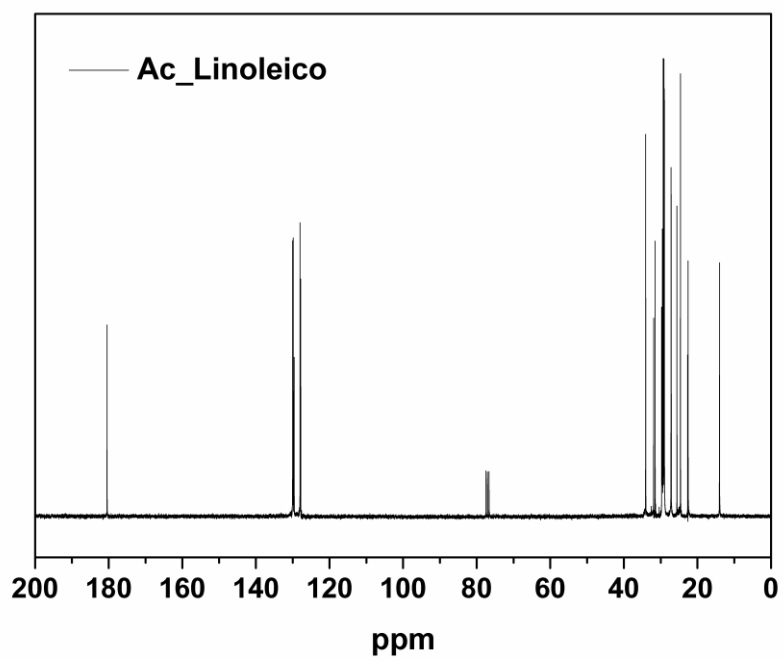
Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_P\_OMaracujá.



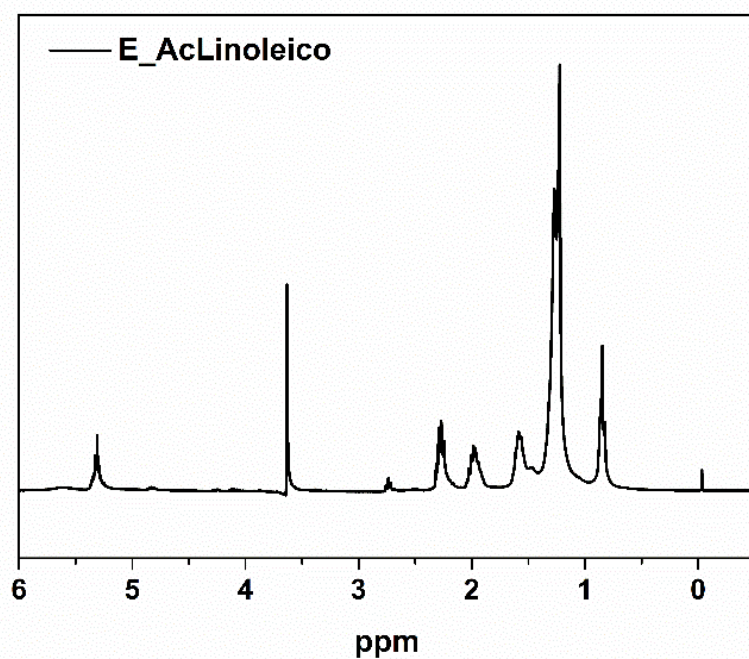
Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_P\_OMaracujá.



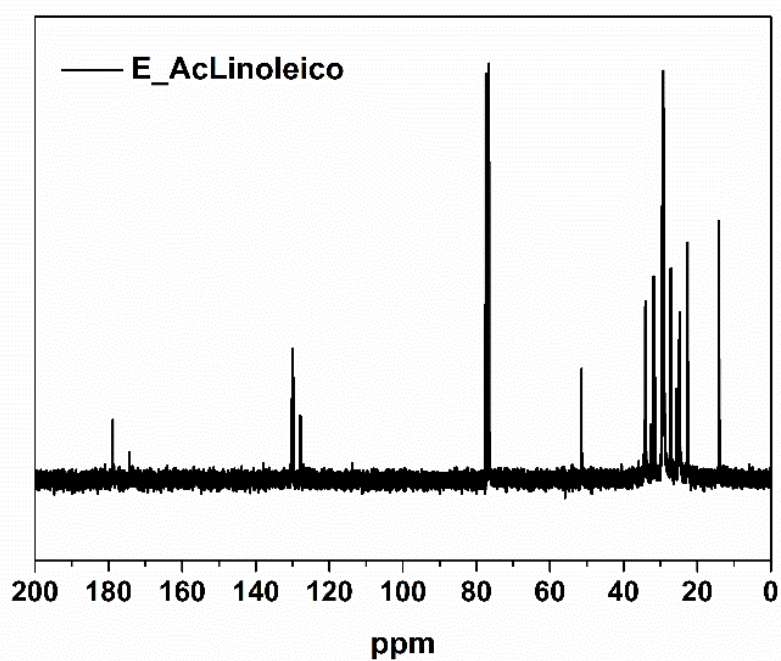
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do Ac\_Linoleico.



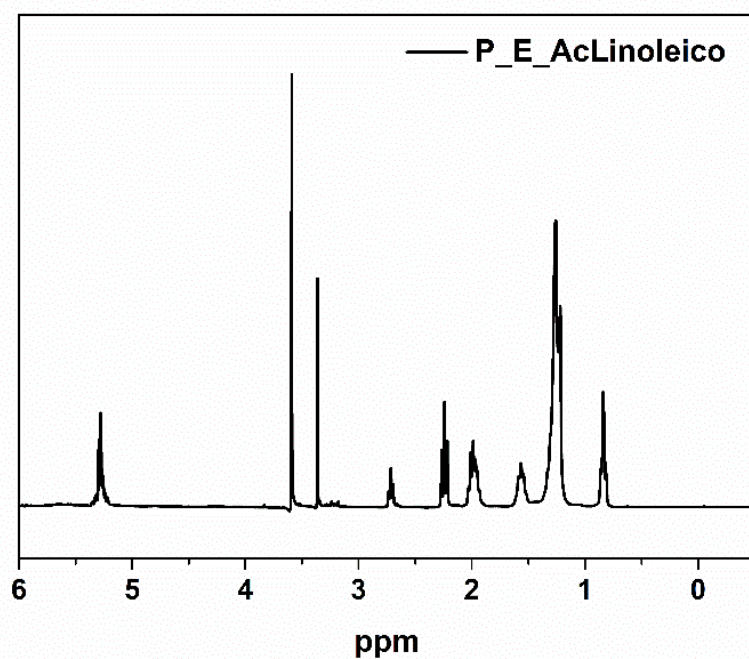
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do Ac\_Linoleico.



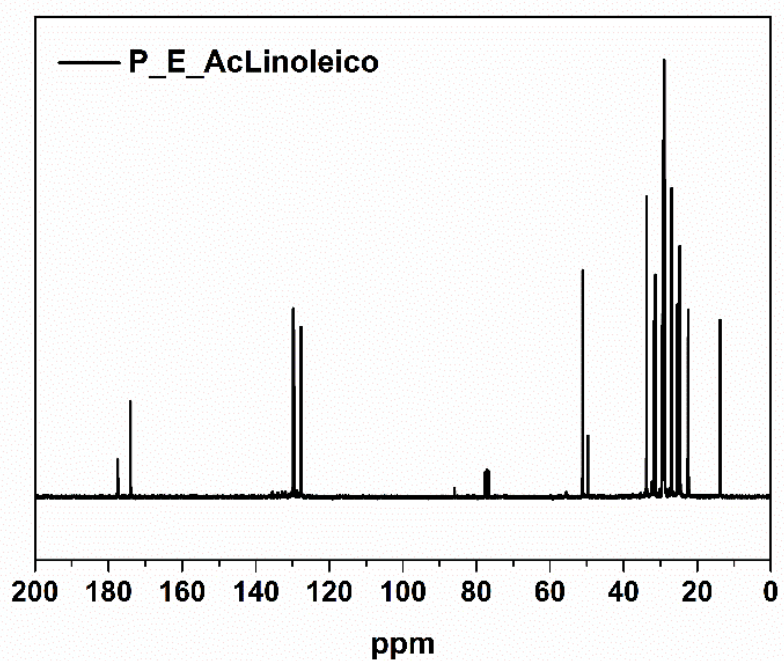
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do E\_AcLinoleico.



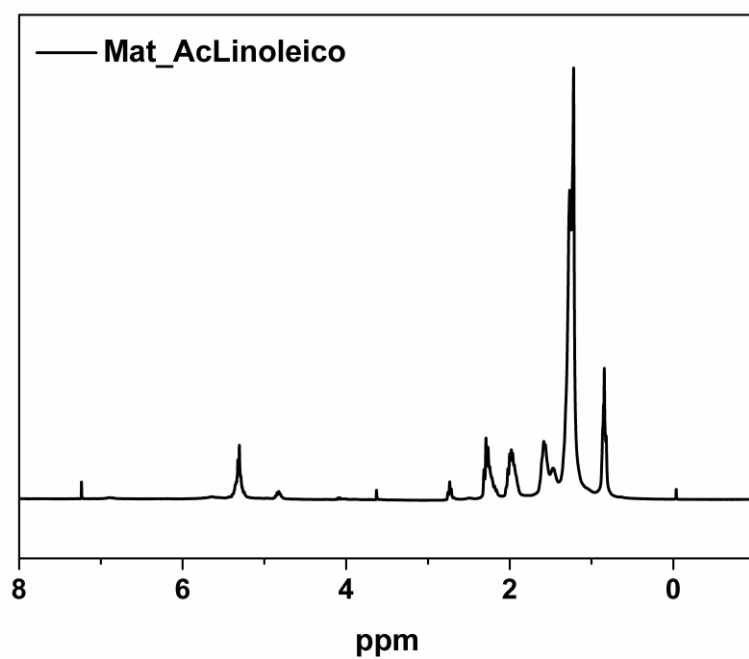
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do E\_AcLinoleico.



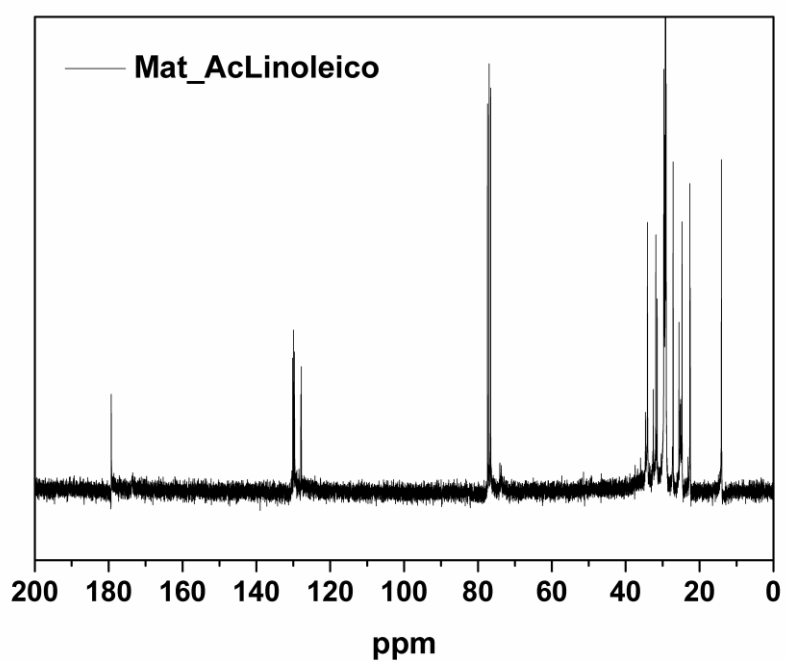
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do P\_E\_AcLinoleico.



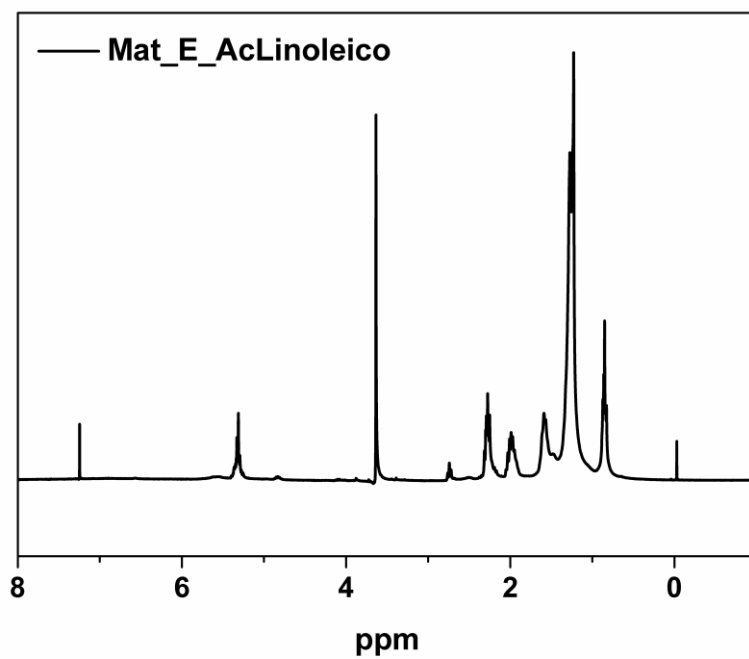
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do P\_E\_AcLinoleico.



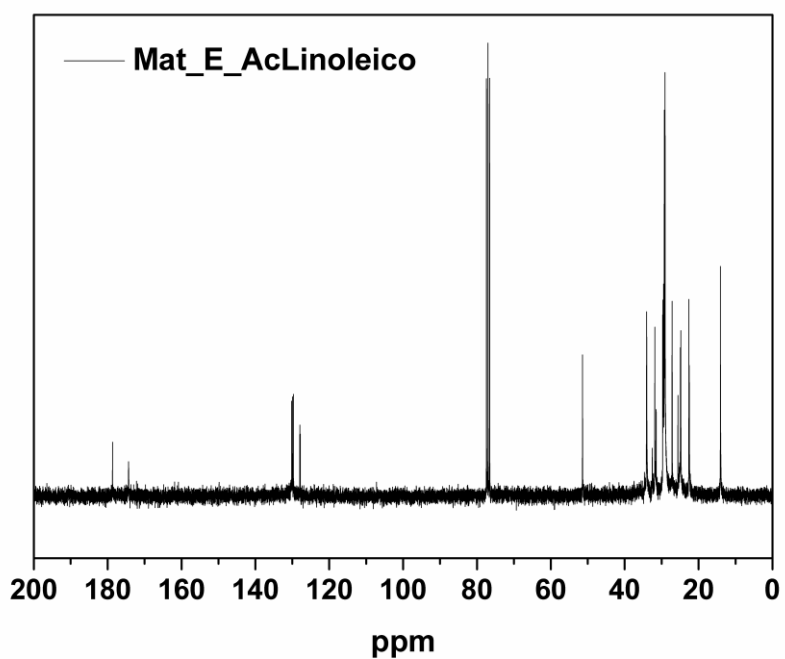
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do Mat\_AcLinoleico.



Espectro no RMN <sup>13</sup>C do Mat\_AcLinoleico.

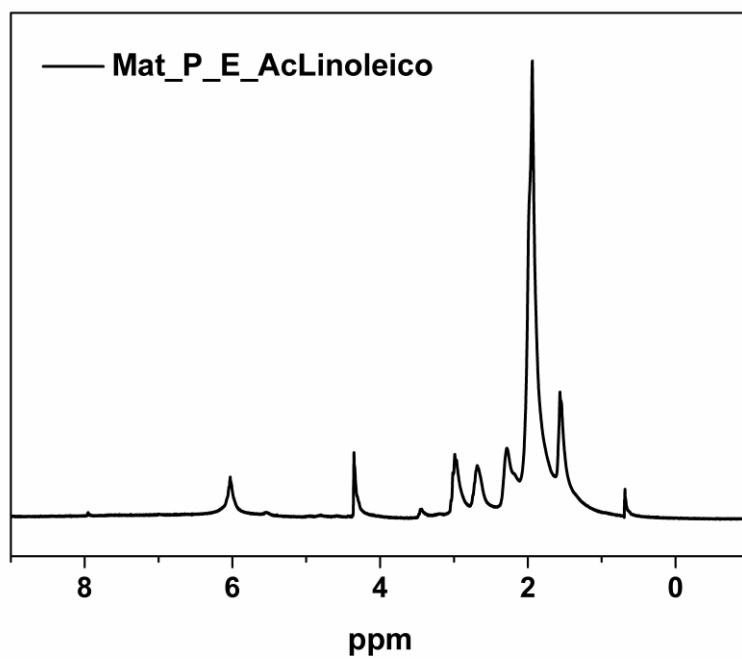


Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_E\_AcLinoleico.

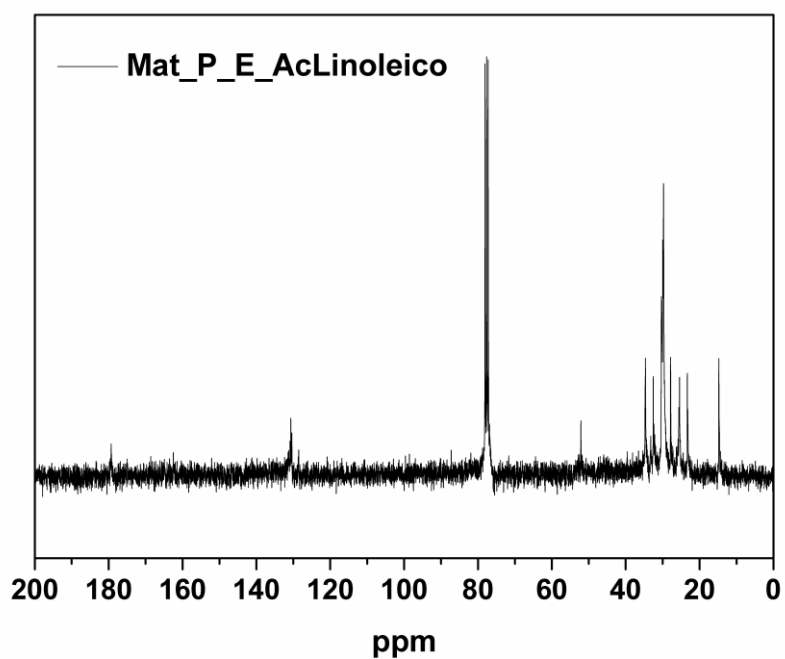


Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_E\_AcLinoleico.

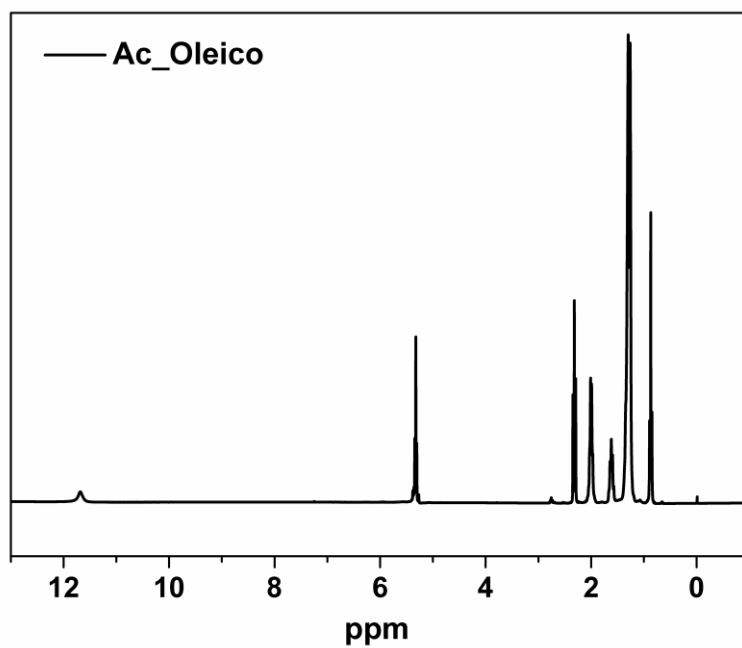




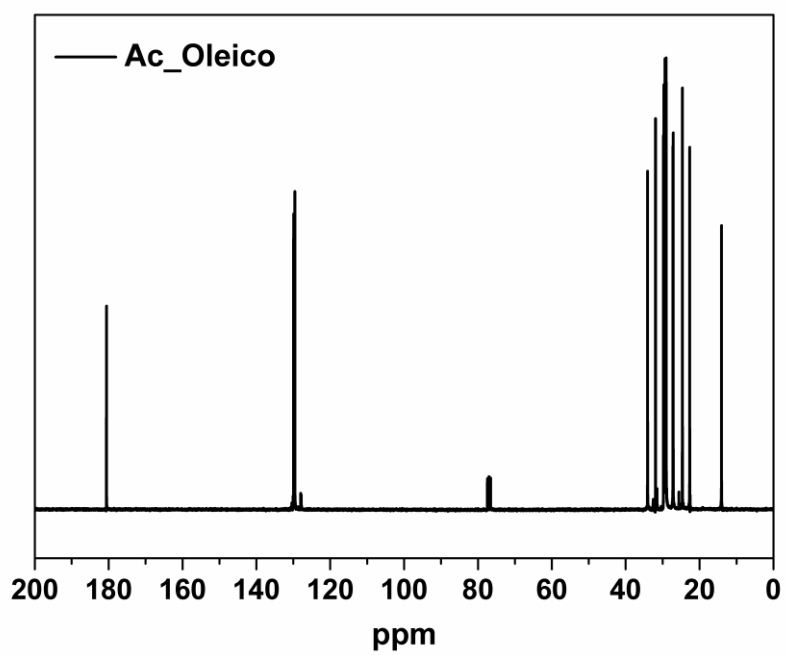
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do Mat\_P\_E\_AcLinoleico.



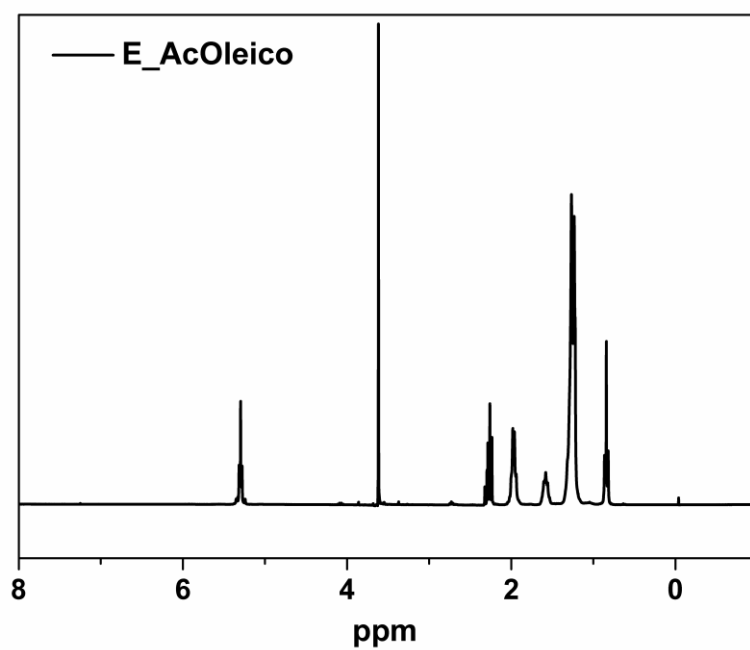
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do Mat\_P\_E\_AcLinoleico.



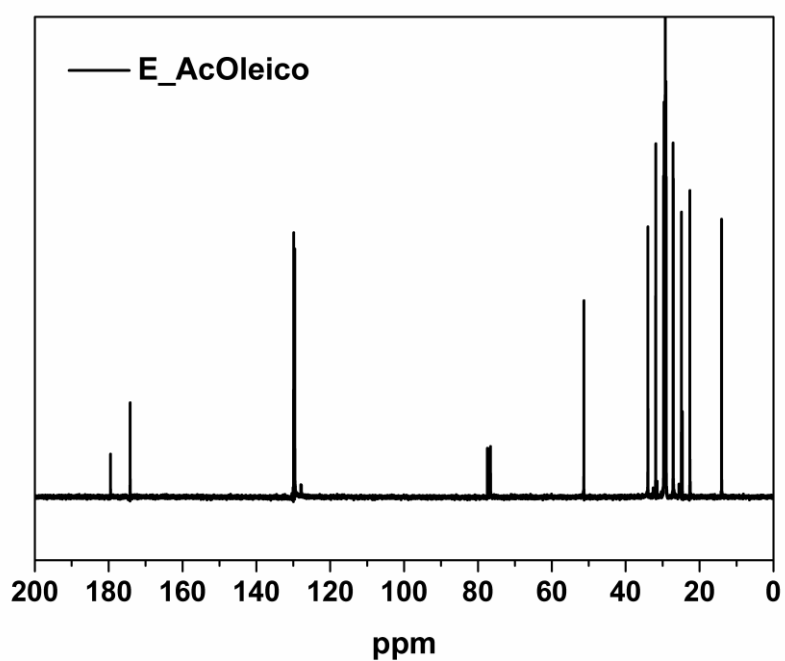
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do Ac\_Oleico.



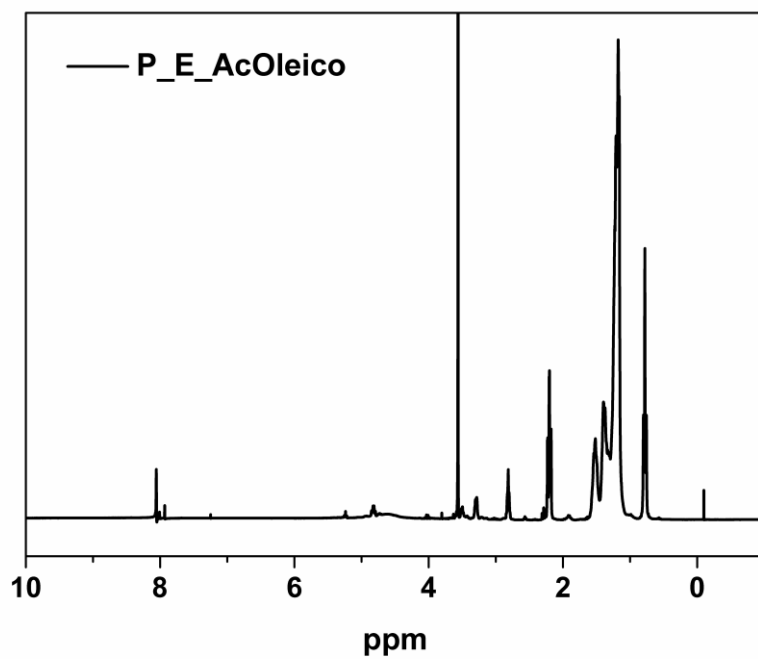
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do Ac\_Oleico.



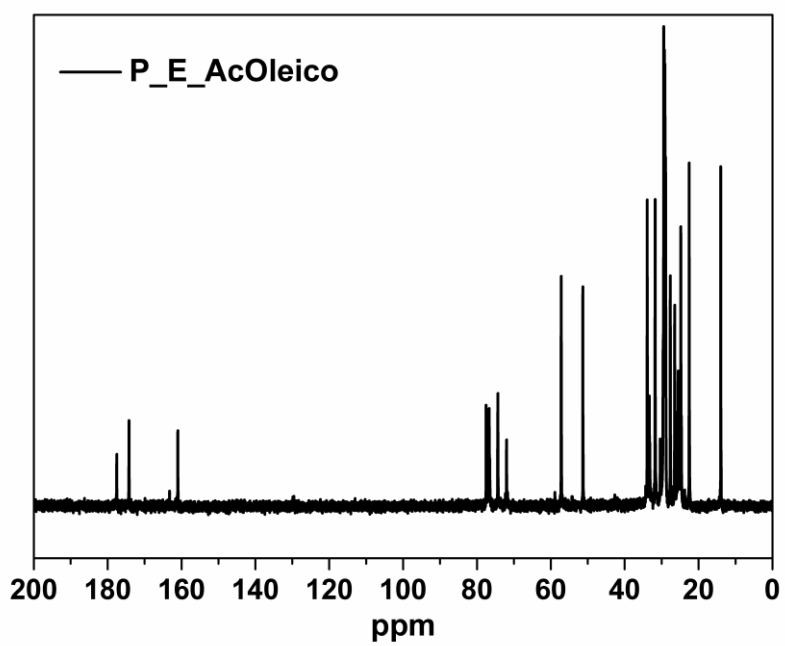
Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do E\_AcOleico.



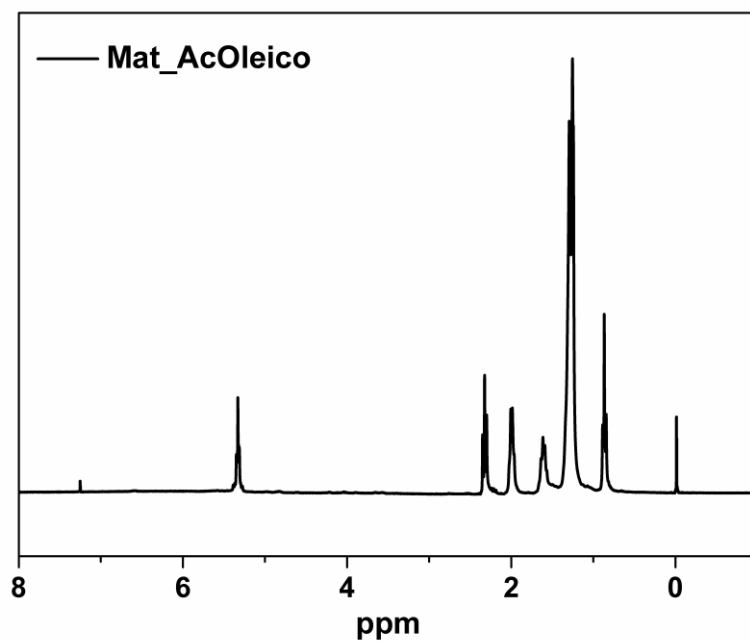
Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_AcOleico.



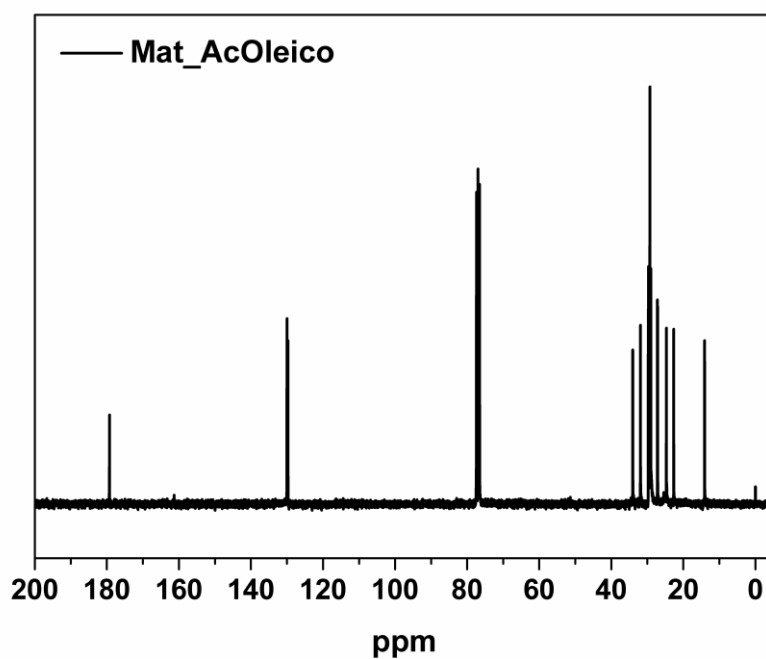
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do P\_E\_AcOleico.



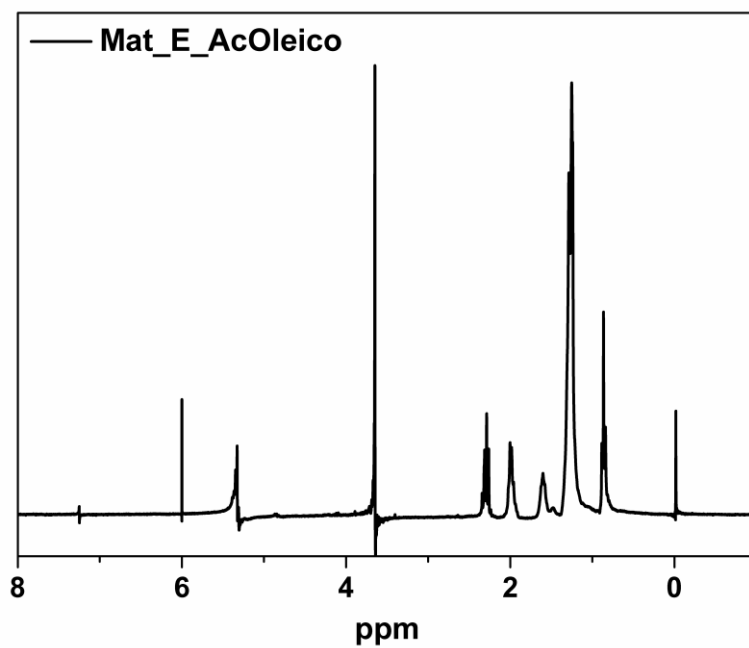
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do P\_E\_AcOleico.



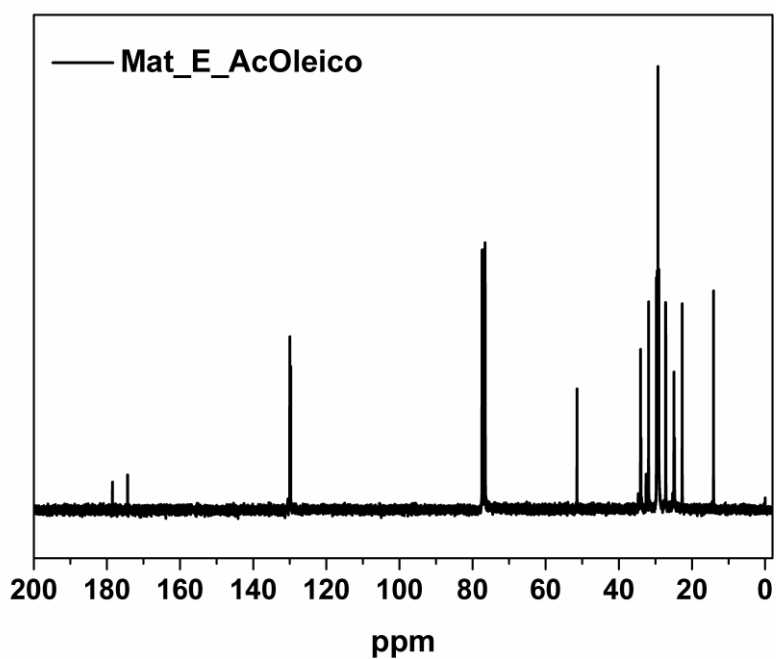
Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_AcOleico.



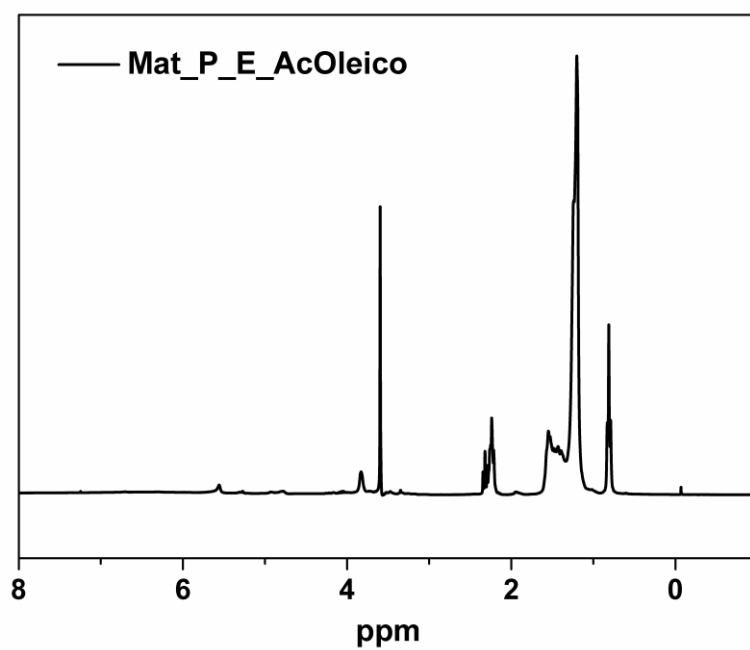
Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_AcOleico.



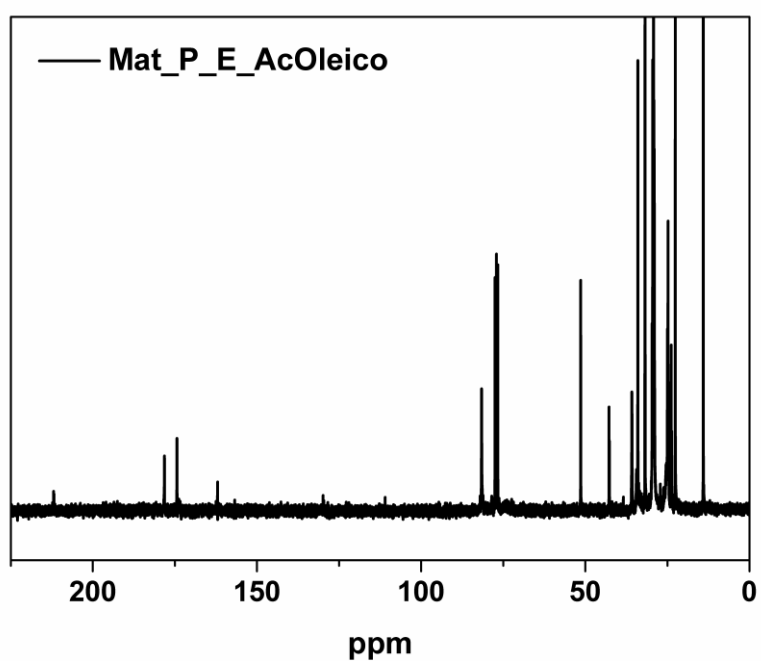
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do Mat\_E\_AcOleico.



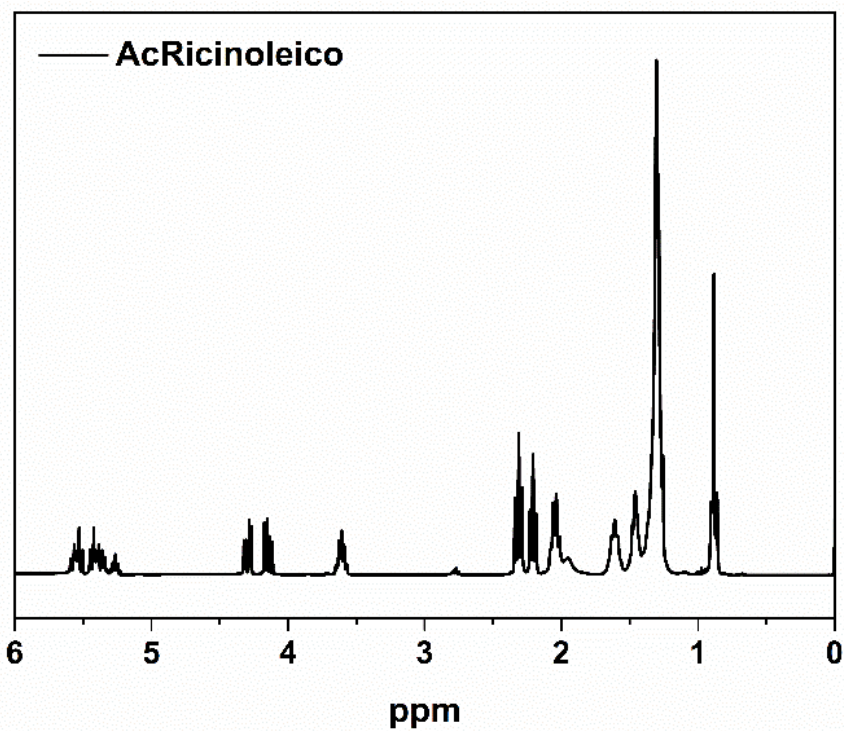
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do Mat\_E\_AcOleico.



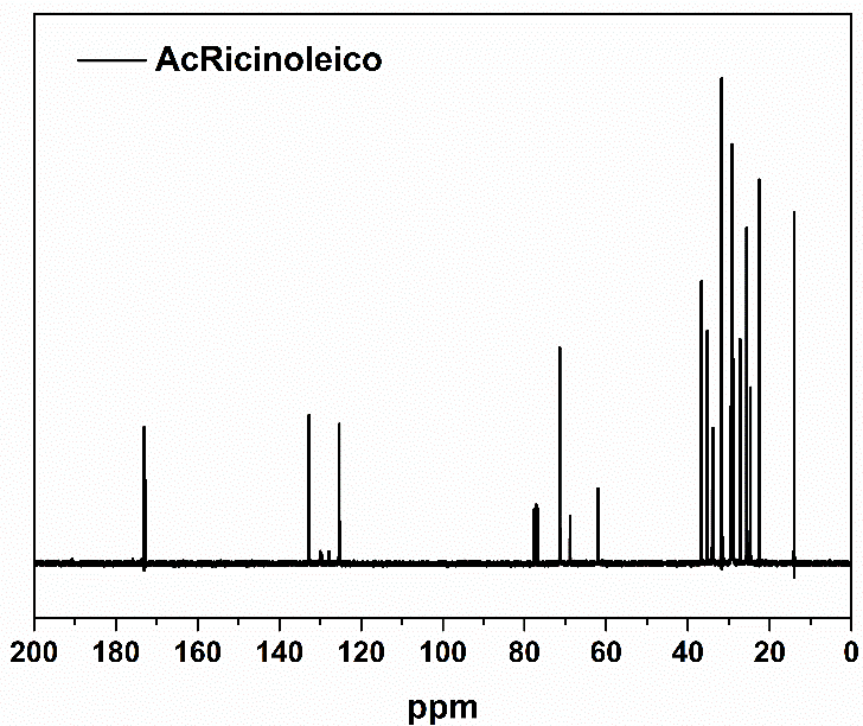
Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_P\_E\_AcOleico.



Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_P\_E\_AcOleico.

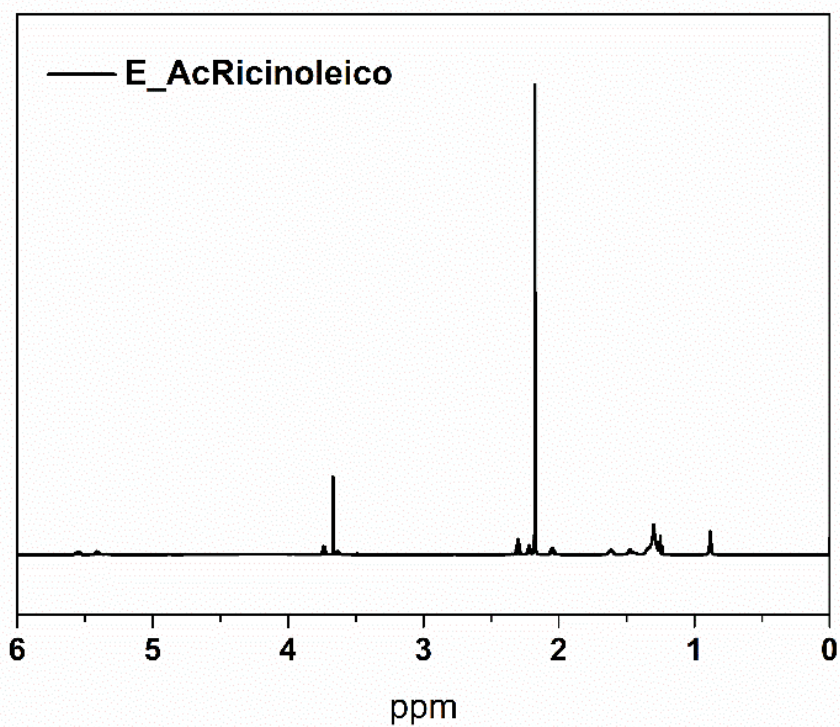


Espectro no RMN <sup>1</sup>H do AcRicinoico.

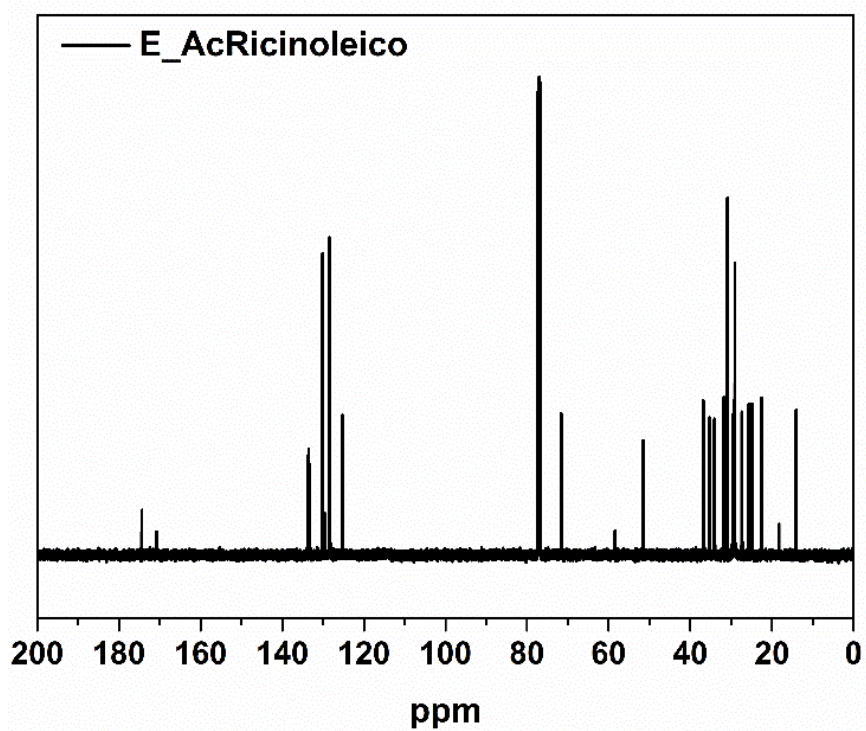


Espectro no RMN <sup>13</sup>C do AcRicinoico.

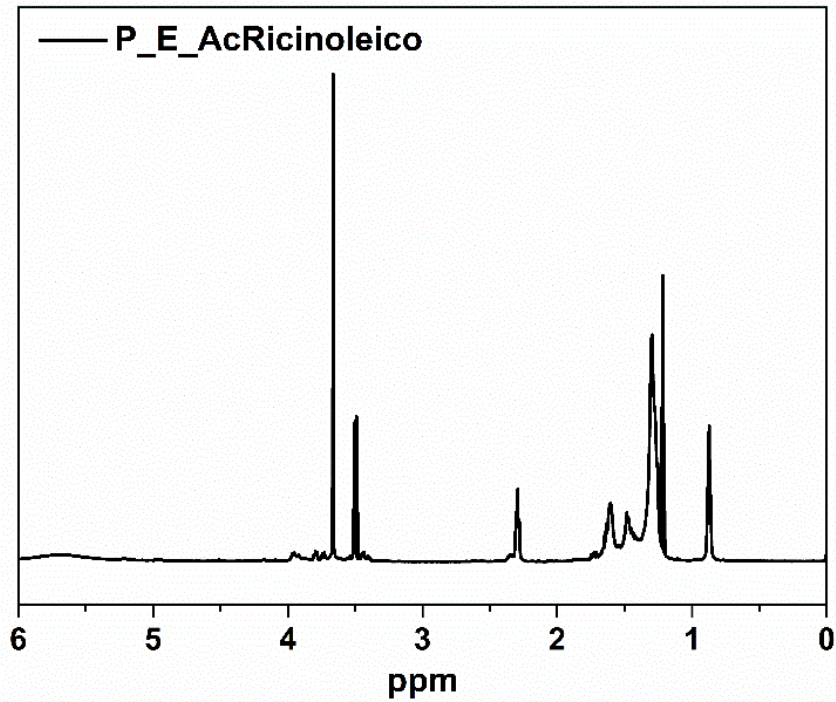




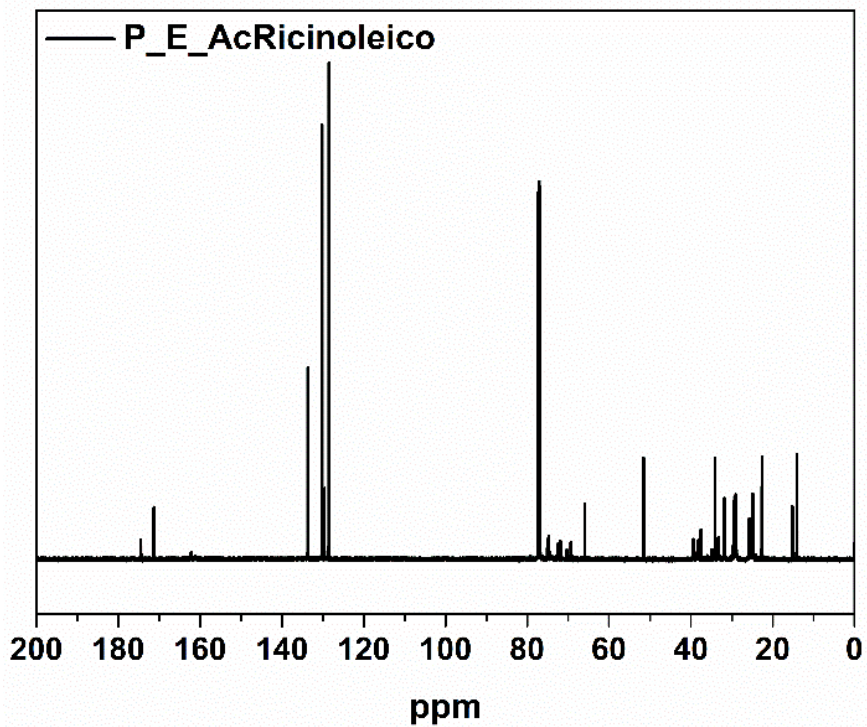
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do E\_AcRicinoleico.



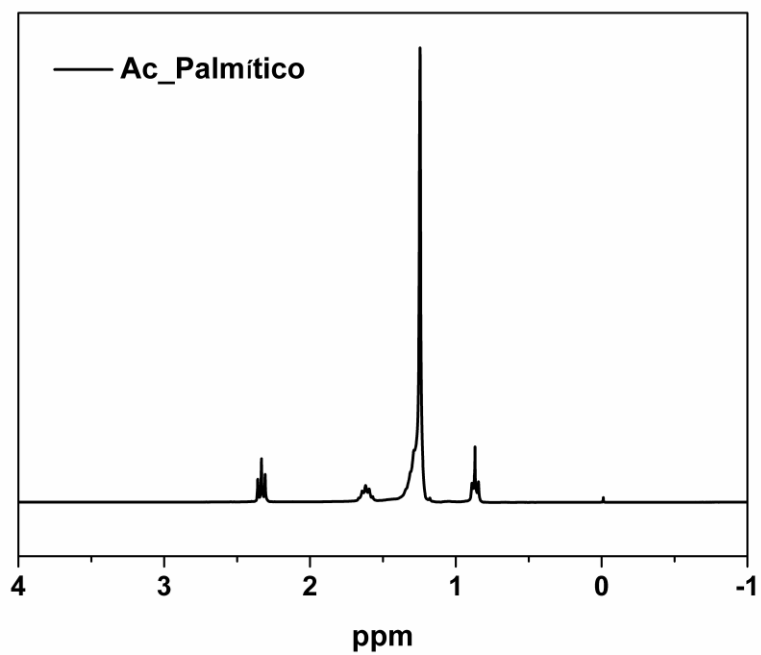
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do E\_AcRicinoleico.



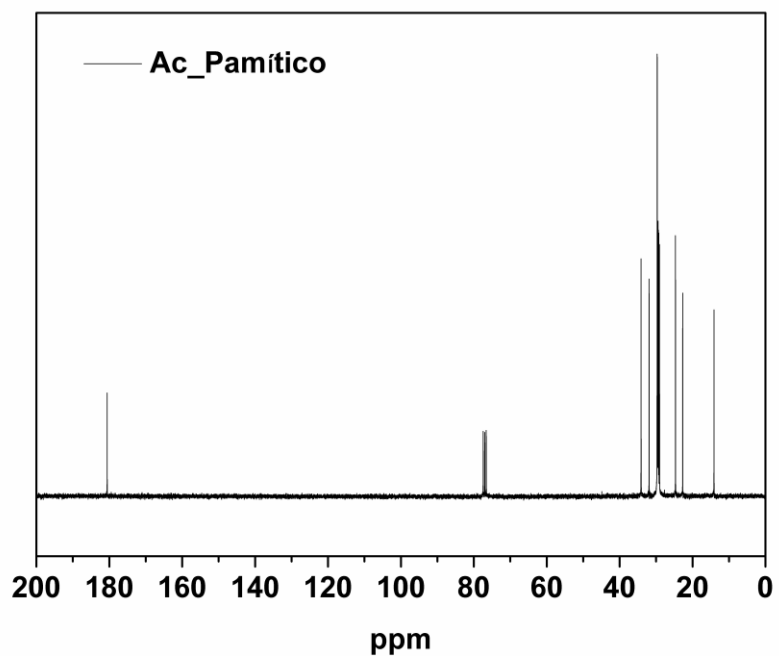
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do P\_E\_AcRicinoleico.



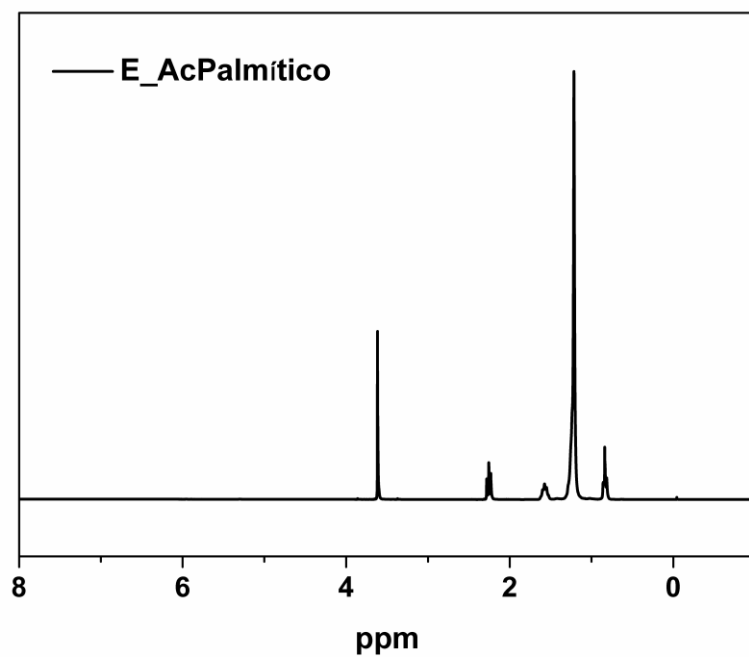
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do P\_E\_AcRicinoleico.



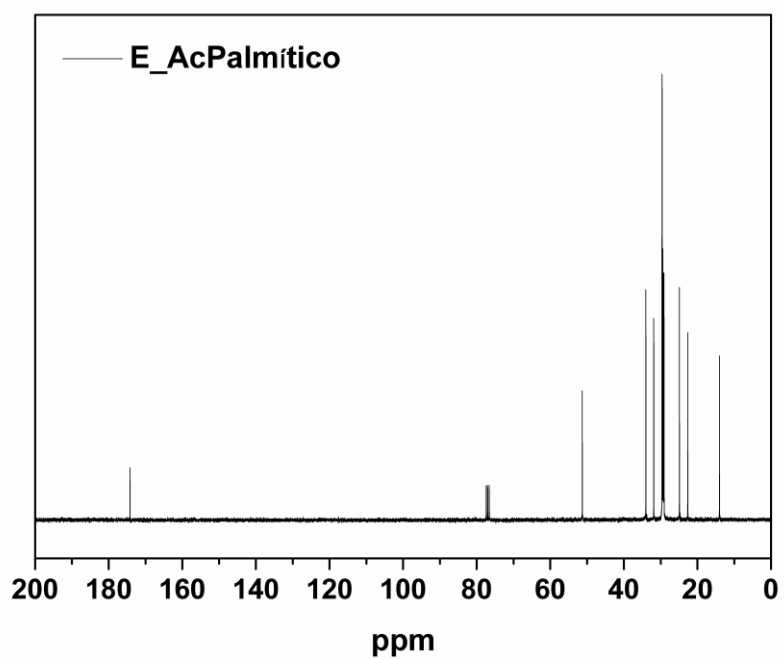
Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do Ac\_Palmítico.



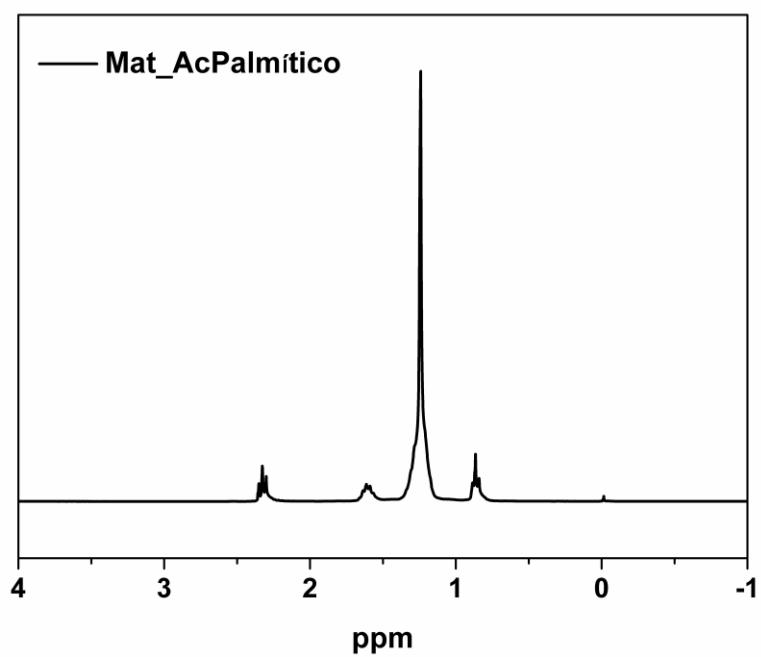
Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do Ac\_Palmítico.



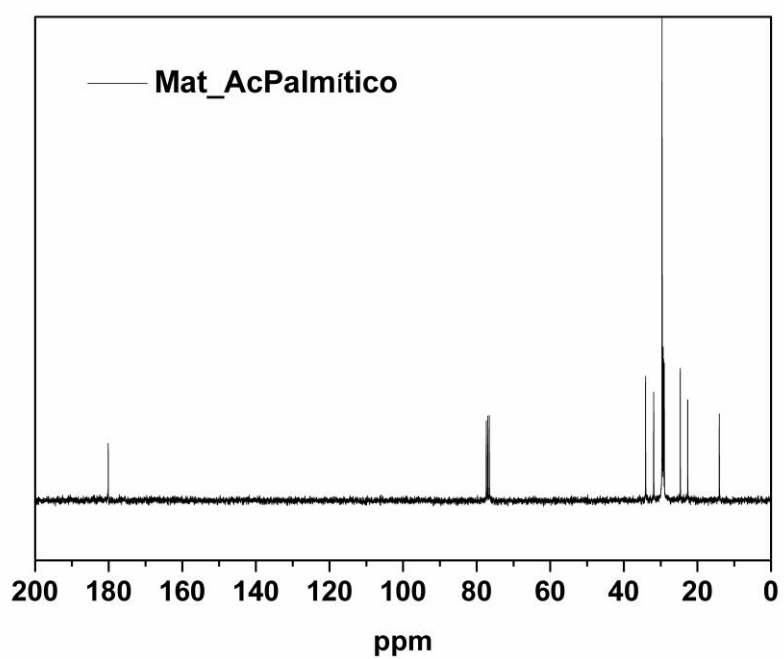
Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do E\_AcPalmítico.



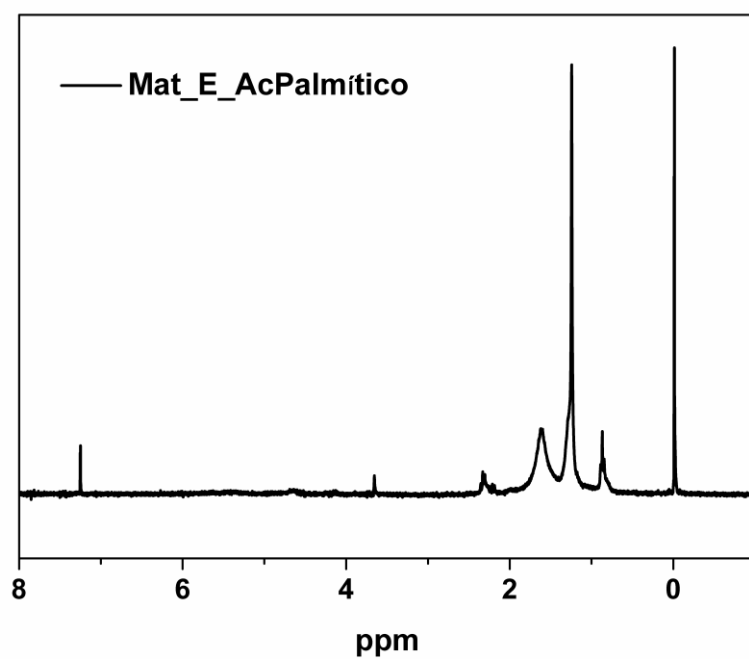
Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do E\_AcPalmítico.



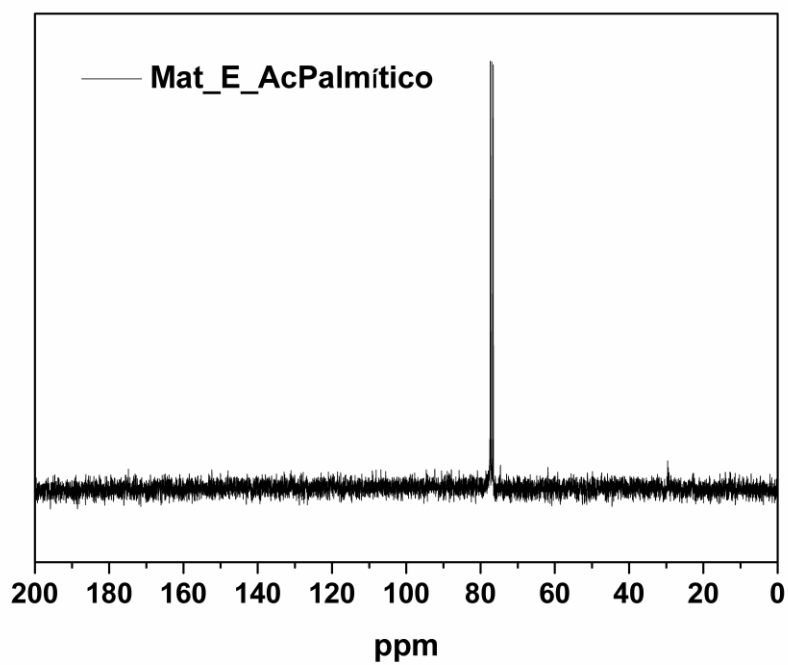
Espectro no RMN <sup>1</sup>H do Mat\_AcPalmítico.



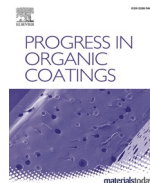
Espectro no RMN <sup>13</sup>C do Mat\_AcPalmítico.



Espectro no RMN  $^1\text{H}$  do Mat\_E\_AcPalmítico.



Espectro no RMN  $^{13}\text{C}$  do Mat\_E\_AcPalmítico.



# Non-isocyanate poly(acyl-urethane) obtained from urea and castor (*Ricinus communis* L.) oil

Jessica D.O. Rodrigues<sup>a</sup>, Carlos K.Z. Andrade<sup>b</sup>, Rafael L. Quirino<sup>c</sup>, Maria J.A. Sales<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of Research on Polymers and Nanomaterials, Institute of Chemistry, University of Brasilia, Brasilia, DF 70904-970, Brazil

<sup>b</sup> Laboratory of Methodological Chemistry and Organic Synthesis, Institute of Chemistry, University of Brasilia, Brasilia, DF 70904-970, Brazil

<sup>c</sup> Chemistry Department, Georgia Southern University, Statesboro, GA, United States

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Non-isocyanate polyurethanes  
Poly(acyl-urethane)  
Castor oil  
Urea

## ABSTRACT

A new material non-isocyanate polyurethane (NIPU), a poly(acyl-urethane) (PUAcyl), was obtained using castor oil (*Ricinus communis* L.), urea, and  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  as a promoter under a solvent-free methodology. The structure of the PUAcyl was confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), showing the carbamate carbonyl stretching vibration and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (NMR), which also presented characteristic carbamate chemical shifts. In addition, the appearance of a carbamate peak in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, in the solid state, corroborates the structure of the PUAcyl. The confirmation that PUAcyl is a polymer was carried out by gel permeation chromatography (GPC) and a reaction mechanism for its formation has been proposed. The PUAcyl showed a satisfactory thermal stability measured by thermogravimetry (TG), furthermore the differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analyses (DMA) suggest that the material has polymeric chains with varying sizes and exhibit good damping properties in a temperature range compatible with daily applications. Therefore, this work provides an effective way to prepare isocyanate-free PUAcyl with promising applications such as acoustic coating.

## 1. Introduction

Non-isocyanate polyurethane (NIPU) represents a new strategy for the preparation of environmentally friendly materials with great industrial interest [1–7]. The strategy can be successfully applied in the synthesis of products without petrochemical components [4–6,8–12]. Published studies about NIPUs synthesis use cyclic precursors, such as carbonates, which involve long and complicated methodologies [2,3,7,9,12–16].

Different routes for the preparation of polyurethanes (PUs) lead to industrial applications as rigid and flexible foams, resins, paints, acoustic, or even thermal coatings [1]. These different presentations are possible by changing the precursors in their formulation, which modifies their structure and properties [1,2]. In order to propose methodologies for the synthesis of environmentally friendly PUs that provide a less harmful process using reactants from renewable sources, recent works propose the replacement of polyol from petrochemical sources by different vegetable oils [5,17–20].

Castor (*Ricinus communis* L.) oil is the most widely used vegetable oil for the synthesis of PUs because it has ricinoleic acid as the major fatty

acid in its composition, with a hydroxyl group in its structure [5,20–23]. Other vegetable oils can also be used for PU synthesis, especially those containing a high percentage of unsaturated fatty acids, such as oleic, linoleic, and linolenic acids [5,19,20]. The unsaturation in vegetable oils can be used for the incorporation of hydroxyl groups leading to polyols, which are required for the production of PUs [5,19,20].

The use of vegetable oils in the synthesis of polymeric materials is an established methodology in the literature. This approach provides the synthesis of new PUs, leading in most cases to an effective improvement in their properties, such as low melting temperature, greater flexibility, and better degradation [5,19–23]. The research on the use of different vegetable oils to synthesize PUs has grown over the years and the results achieved with new PUs are positive. These materials have properties that can compete with PUs obtained from the petrochemical industry [4,5,17,20–23].

Recently, studies about PU-free isocyanate synthesis have been the interest of researchers due to isocyanates toxicity. Those polymeric materials are called non-isocyanate polyurethanes (NIPUs). They propose the exclusion of isocyanates from their formulation, resulting in green materials [3,12,14–16]. Isocyanates are highly toxic with high

\* Corresponding author.

E-mail address: [mjsales@unb.br](mailto:mjsales@unb.br) (M.J.A. Sales).

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106557>

Received 8 May 2021; Received in revised form 28 September 2021; Accepted 2 October 2021

Available online 13 October 2021

0300-9440/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

carcinogenic potential. Continuous exposure to them may cause serious respiratory problems, contact allergies, and asthma. Thus, it is of utmost importance to find alternatives for their replacement as a precursor in PU syntheses [24–27].

The first synthesis of a NIPU was reported in 1957, by Dyer and Scott, who proposed the synthesis of urethanes and cyclic ureas through the reaction between ethylene carbonate and different diamines to produce  $\beta$ -hydroxycarbamate that were then polycondensed by transesterification [28]. Currently, many different and innovative methodologies have been proposed to synthesize NIPUs [6–11,29,30]. It is still possible to find works that contain synthetic polyols from the petrochemical industry. However, the latest trends involve the use of polyols from renewable resources, such as vegetable oils, with or without the presence of catalysts and solvents [6,7,9,22,29]. The use of oils from seeds has been more common not only to obtain polyurethanes, but also to synthesize other types of polymers, such as polyamide [31].

The works in this area can be divided into four groups according to the type of polymerization reaction, namely polyaddition, rearrangement, polycondensation, and ring-opening [12,15,16,27]. Ring-opening and polyaddition are the most studied methodologies to obtain NIPUs [11–13,30,32,33]. Recently, the ring-opening polymerization has been employed in combination with vegetable oil-based polyols, adopting an isocyanate-free methodology for the synthesis of NIPUs [22,34].

Considering the significant growth of studies using vegetable oils to synthesize NIPUs, this work aims to present a new polymeric material and elucidate its structure, the poly(acyl-urethanes) (PUAcyl), through the reaction between castor oil and urea promoted by  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . The PUAcyl described is a non-isocyanate material obtained under solvent less and mild conditions. Additionally, it is possible that the PUAcyl exhibits good physical properties and constitutes a promising biodegradable material.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Castor oil (*R. communis* L.) was purchased from Mundo dos óleos, ACQ & GBM Comércio e Desenvolvimento Ltda (Brazil), with 99% of purity. Urea and 95% ethyl alcohol were acquired from Vetec Química

Fina Ltda (Brazil). Boron trifluoride etherate ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ) was acquired from Fluka, Germany. Chloroform-D 99.8% was purchased from Sigma-Aldrich, USA.

### 2.2. General procedure for NIPUs synthesis

The PUAcyl obtained in this work was synthesized in two steps. The first step was a one-pot procedure, using a 1:2 (castor oil:urea) ratio with 10% (w/w)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  at 70 °C, and the second step the mixture was taken to the oven at 100 °C to cure for 72 h. The reaction was carried out in a 25 mL beaker, using mechanical stirring (2000 rpm) and was completed in approximately 5 min. Fig. S1 shows the apparatus used during the synthesis. Scheme 1 proposes the PUAcyl formation represented by the mero that shows an acyl group followed by a urethane group.

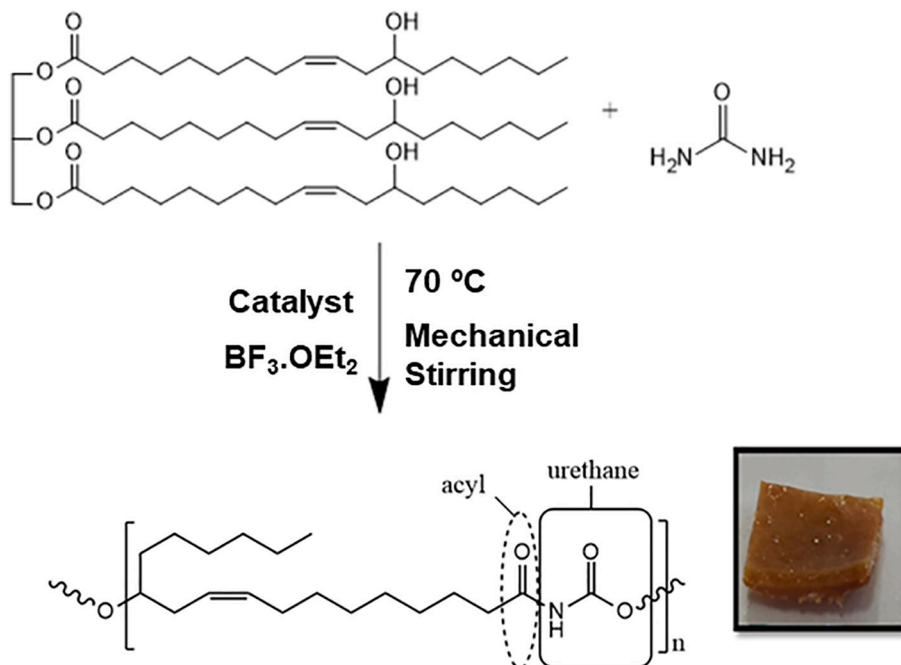
Other procedures were tested, but none of them were effective to produce the PUAcyl. Several reaction conditions were evaluated: urea ratios (1:3 and 1:4), synthesis temperature (from 50 °C to 100 °C), cure times (24, 48, and 72 h), and cure temperatures (from 80 °C to 100 °C).

Other Lewis acids, besides  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , were also evaluated, such as zinc acetate [ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] and tin chloride [ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]. Nevertheless, the only promoter efficient to produce the PUAcyl urethane was the  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . After the promoter has been chosen, different percentages of  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (5% and 10% w/w) were tested and the ideal percentage to the PUAcyl synthesis is 10% (w/w).

### 2.3. Characterization methods

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses were performed on a Vertex 70 FTIR spectrometer equipped with a diamond attenuated transmission reflectance (ATR) device. 32 scans were recorded for each sample over the range of 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  with a normal resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . All spectra were analyzed with Origin software.

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR) analyses of PUAcyl were performed on a Bruker 600 MHz NMR spectrometer, Advance 3D model, using deuterated tetrahydrofuran ( $\text{THF-d}_8$ ) and TMS ( $\delta = 0$  ppm) as an internal reference, at 25 °C. The spectra were obtained with a resonance frequency of 600 MHz (for  $^1\text{H}$ )



**Scheme 1.** Schematic illustration of the synthesis of PUAcyl from castor oil and urea.



and 150 MHz (for  $^{13}\text{C}$ ), interval between pulses of 1 s, minimum of 64 scans, and TMS ( $\delta = 0$  ppm) as an internal reference.  $^{13}\text{C}$  NMR, in solid state, with cross polarization (CP) and rotation in the magic angle (MAS), was conducted on the spectrometer described above, equipped with a zirconium rotor with a diameter of 5 mm, with frequencies of resonance equal to 600 MHz, using hexamethylbenzene (HMB) as internal standard. The spectrum was acquired with a contact time of 4 ms; time relaxation of 1 s; acquisition time of 0.05 s; and speed of 10 kHz.

The gel permeation chromatography (GPC) profiles were obtained on a Shimadzu LC-20A chromatograph equipped with a refractive index detector (RID-10A) using tetrahydrofuran (THF) as the eluent at a flow rate of  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  and a temperature of  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . For the analyses,  $100\ \mu\text{L}$  of a solution obtained from 1% (w/w) PUAcyl diluted in THF were injected. The stationary phase consisted of three columns ( $300\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ ) in series (GPC-803, GPC-804 and GPC-805). Polystyrene, with a molar mass between 2500 and  $1,355,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , was used as a standard to perform the calculations of the average molar masses and the molar mass of the samples.

Thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves were acquired on a Shimadzu thermogravimetric analyzer, Model DTG-60H. Nearly 6 mg of each sample were weighed in a platinum cell and the tests were carried out under a nitrogen atmosphere at a flow rate of  $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , with a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , from room temperature to  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . The thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) was obtained from the DTG curves. The thermal properties were calculated using TA-60 software (Shimadzu).

The glass transition ( $T_g$ ) and the melting ( $T_m$ ) temperatures were determined by differential scanning calorimetry (DSC) on a Shimadzu DSC-60 calorimeter, using a sample size of approximately 3 mg. The analyses were conducted using an aluminum crucible, at temperatures ranging from  $-140\text{ }^\circ\text{C}$  to  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , with a heating rate of  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , under a nitrogen flow of  $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Two scans were obtained for each sample and the resulting curve from the second scan was used for the analysis. The temperature at the midpoint of the change in the baseline of the DSC scan was considered as the  $T_g$ . TA-60 software (Shimadzu) was used to analyze and process the data acquired.

The  $T_g$  was also measured using a dynamic-mechanical analyzer (DMA) Q800 equipment (TA Instruments), operating in the tensile mode. The DMA multi-frequency-strain experiments were carried out on three rectangular samples ( $13.27\text{ mm} \times 7.05\text{ mm} \times 1.39\text{ mm}$ , length  $\times$  width  $\times$  thickness, respectively) from the same PUAcyl. A frequency of 1 Hz with a strain of 14.8% was employed over a  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  to  $80\text{ }^\circ\text{C}$  temperature range and a heating rate of  $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .  $T_g$  was determined from the peak of the  $\text{Tan } \delta$  curves.

The images were obtained with an electronic microscope model JEOL JSM-7600F. For this analysis, the samples were spread on the metal cylinder and coated with Denton vacuum spray palladium and were examined with low magnification (LM) and SEM high magnification (SEM), using the electron beam of 2 kV and 5 kV.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Synthesis and characterization of the PUAcyl

The results and discussions presented in this article refer to the PUAcyl synthesized by the reaction between castor oil and urea using a 1:2 (oil:urea) ratio with  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  as a promoter, in the absence of solvent, at a temperature of  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , and subsequently cured at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  for 72 h. The materials synthesized using castor oil:urea ratios of 1:3 and 1:4 absorbed quite moisture after 24 h of exposure to the environment, changing considerably its appearance becoming gelatinous. The comparison of the moisture absorption of the materials obtained in the three oil:urea ratios (1:2, 1:3 and 1:4) is shown in Fig. S2, where a great stability of the material synthesized in the oil:urea ratio of 1:2 is observed, when exposed to the environment under normal conditions.

To corroborate the choice of PUAcyl castor oil:urea 1:2 ratio studied

in this article, the materials in the three proportions were characterized by FTIR (Fig. S3). It was observed that the materials in the oil:urea ratios of 1:3 and 1:4 show stretchings at  $3010\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{C}-\text{H}$ ). These stretchings decrease or disappear in the material with a 1:2 oil:urea ratio. This fact may be associated with the crosslinks formation between the chains, which justifies its low water absorption and its incomplete solubility [35].

The PUAcyl formation was characterized by FTIR spectroscopy. Fig. 1 shows the structures and the FTIR spectra of castor oil, urea, and the PUAcyl sample.

In the FTIR spectrum of castor oil (Fig. 1a), the O—H stretching band is observed at  $3405\text{ cm}^{-1}$ , while the stretching of  $sp^2$  ( $=\text{C}-\text{H}$ ) bonds at  $3010\text{ cm}^{-1}$  and  $sp^3$  C—H bonds can be seen at  $2920\text{ cm}^{-1}$  and  $2850\text{ cm}^{-1}$ . The ester C=O stretching band ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) is well defined and intense. The folding of methylene ( $1460\text{ cm}^{-1}$ ) and methyl groups ( $1375\text{ cm}^{-1}$ ) are also present, as well as the rocking movement at  $720\text{ cm}^{-1}$ , which are common in molecules with four or more  $\text{CH}_2$  groups [36,37].

The analysis of the urea FTIR spectrum highlights the following stretching peaks:  $3420\text{ cm}^{-1}$  and  $3330\text{ cm}^{-1}$ , referring to primary amides ( $-\text{NH}_2$ ), amide C=O stretching at  $1676\text{ cm}^{-1}$ , and  $1456\text{ cm}^{-1}$  and  $1007\text{ cm}^{-1}$  for C—N stretching. Additionally, the two  $\text{NH}_2$  folding bands at  $1150\text{ cm}^{-1}$  and  $1050\text{ cm}^{-1}$  stand out, as well as the in-plane vibration at  $710\text{ cm}^{-1}$  related to the  $\text{N}(\text{CO})\text{N}$  [38,39].

In the FTIR spectrum of PUAcyl (Fig. 1c), 3 peaks are observed in the region between  $1740\text{ cm}^{-1}$  and  $1670\text{ cm}^{-1}$ , related to carbonyl stretchings:  $1740\text{ cm}^{-1}$ , characteristic of carbonyl ester attributed to the ester group of the PUAcyl structure and possible residual oil and monoglyceride by-product:  $1700\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the carbamate group from the formation of the urethane bond [2,6,36,37,40], and at  $1670\text{ cm}^{-1}$  probably from residual urea [39]. An important stretching band in the FTIR spectrum of PUAcyl occurs at  $3320\text{ cm}^{-1}$  along with a harmonic of folding band at  $1580\text{ cm}^{-1}$  (N—H) and Fermi resonance at  $3210\text{ cm}^{-1}$ , characteristics of the formation of a secondary amide. The band close to  $3320\text{ cm}^{-1}$  has a single peak [38], different from the double peak observed in urea in the same region. However, a small peak at  $3480\text{ cm}^{-1}$  is overlapped with it, which must be associated to residual urea, though displaced from their original positions [38]. These stretching bands between  $3480\text{ cm}^{-1}$  and  $3210\text{ cm}^{-1}$  (primary amide, secondary amide and harmonic) may also have overlapped with the O—H peak close to  $3400\text{ cm}^{-1}$  [40]. Another indication of secondary amide formation is the small band at  $1570\text{ cm}^{-1}$ , associated to the C—N folding combined with the N—H folding that is a very intense band in the FTIR spectrum of urea [41,42]. Therefore, the appearance of the carbamate carbonyl stretching, in addition to the secondary amide stretching, and the formation of the carbamate group of the PUAcyl can be confirmed [37,40,43–47].

For a better comparison between the FTIR spectra of the reagents and product formed, Fig. S4 shows these overlapping spectra.

In order to characterize the PUAcyl using the NMR analysis, a solubility test was performed, using several solvents. It is important to mention that the polymer showed a poor solubility in the tested solvents (such as chloroform, ethanol, and ethyl ether) exhibiting partial solubility in THF. Therefore, the PUAcyl was characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR in liquid state and by  $^{13}\text{C}$  NMR in solid state.

Considering the solubility issue, NMR characterization in liquid state was carried out on the soluble part of the polymer. Thus, the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra in solution were obtained to confirm the PUAcyl structure (Fig. 2). Each hydrogen and carbon atom in Fig. 2 has a corresponding letter in blue. The letters in red correspond to the carbons that do not have associated hydrogen atoms. The main peaks are indicated in Figs. 3 and 4 and are listed in Table 1.

In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum (Fig. 3), 8.5 ppm (RCONHCOR), 6.9 ppm (RCONHCOR) 4.3 ppm (R-CHOR), and 1.58 ppm (RCH<sub>2</sub>C=ONR) signals confirm the PUAcyl structure. Each signal was confirmed by previous works [9,10,14,18,32,40–42,48,49]. This data is relevant to confirm the

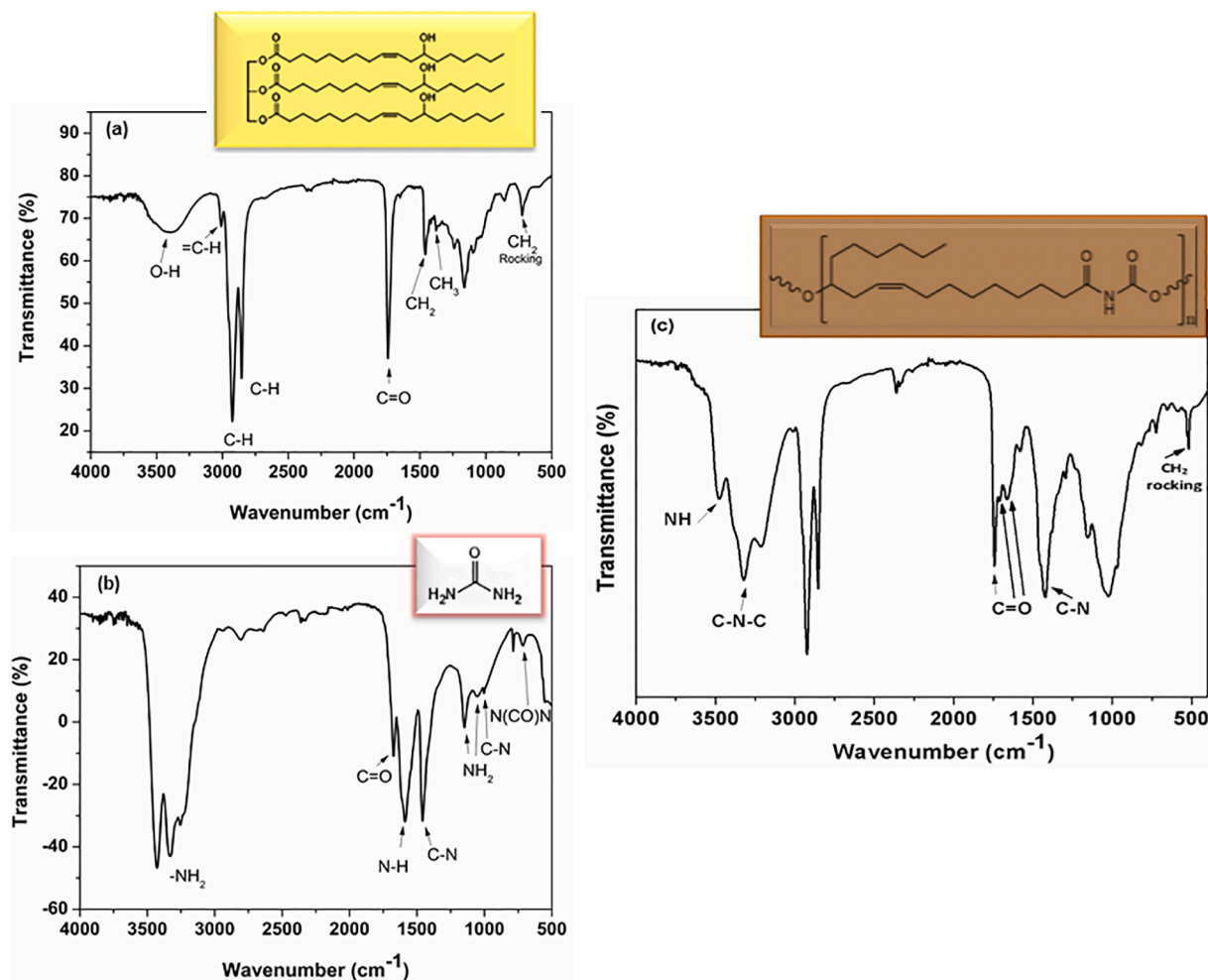


Fig. 1. FTIR spectra of (a) castor oil, (b) urea, and (c) PUAcyl sample.

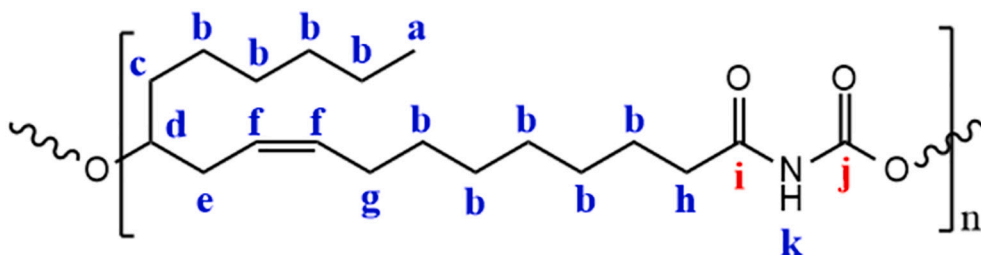


Fig. 2. PUAcyl structure.

formation of the PUAcyl [32]. In addition, the carbonyl peaks at 157 ppm (RNHC=OOR) and 175 ppm (RC=ONHR) in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Fig. 4) also confirm the proposed structure.

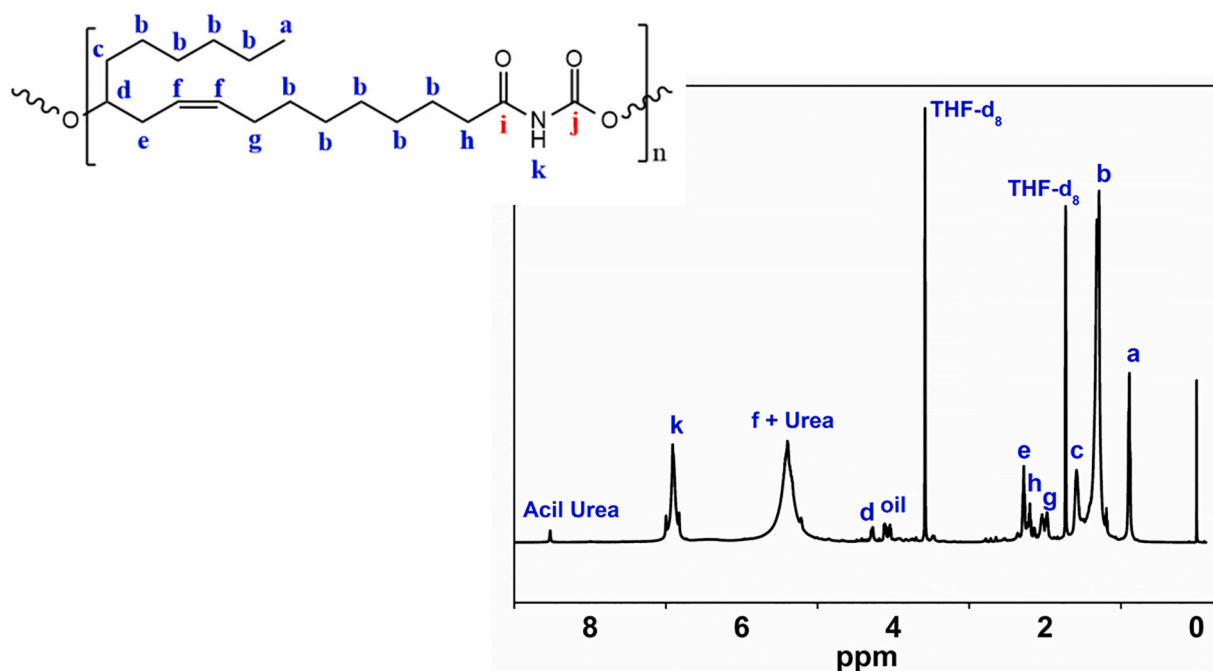
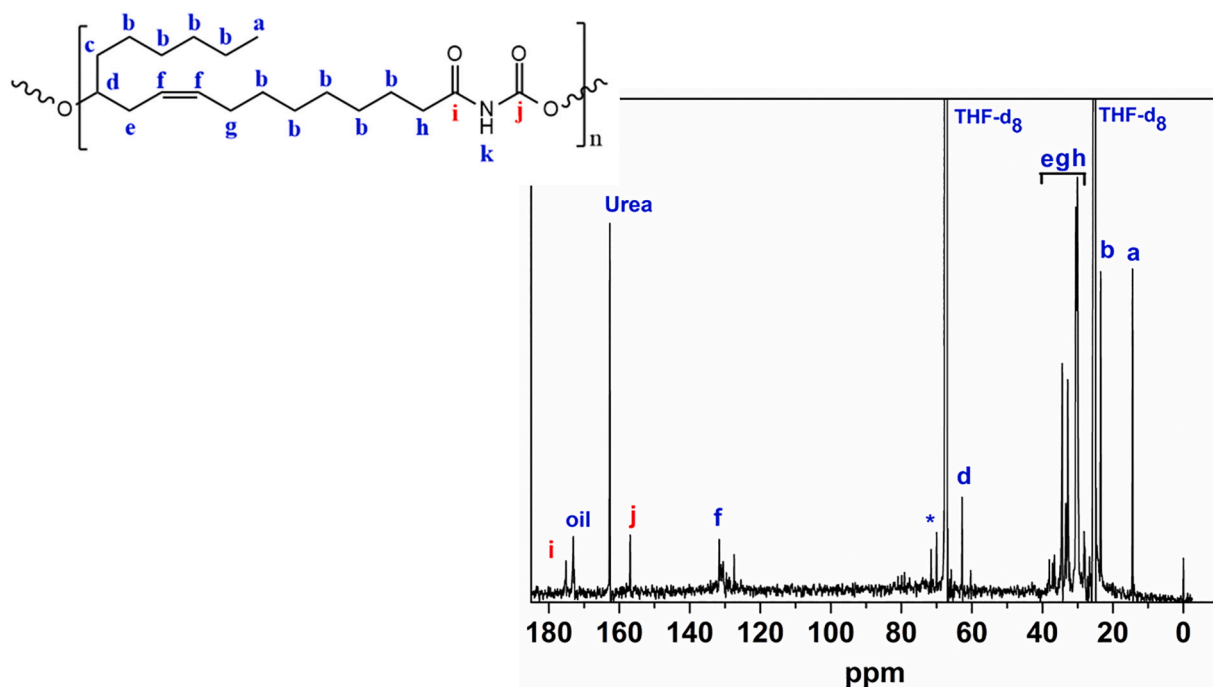
The  $^1\text{H}$  NMR peak at 5.4 ppm and the  $^{13}\text{C}$  NMR peak at 162 ppm show the presence of residual urea in the polymer. Furthermore, the  $^{13}\text{C}$  NMR peaks at 61–67 (RCH<sub>2</sub>-OH) and 172 (RCOOR) evidence residual castor oil and/or monoglyceride.

The PUAcyl solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Fig. 5) was made in order to characterize the entire structure, with its insoluble and soluble chains. The material showed peaks at 170 ppm and 165 ppm, corresponding to the carbonyl carbons of the amide and carbamate, respectively. Furthermore, the peaks between 38 ppm and 22 ppm are related to the  $\text{sp}^3$  carbons. The appearance of a carbamate peak (expanded in Fig. 5a) is a strong evidence of PUAcyl formation supported with the FTIR data,

considering the challenge of acquiring such good peaks using solid state NMR technique.

### 3.2. Propose mechanism for PUAcyl urethane synthesis

In order to explain the PUAcyl formation, a simplified and general reaction mechanism was proposed, which adequately explains the PUAcyl formation and the characterization data shown above. The mechanism considers the physical and chemical properties of the reactants and the highest probabilities of reactions, according to the literature [50]. The authors are working to publish an entire article proving each step of the mechanism grounded in plenty other chemical reactions, since they understand how important that is to validate the used methodology. The proposed reaction mechanism is presented in the

Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PUAcyl.Fig. 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of PUAcyl.

#### Scheme 2.

The first step involves a nucleophilic attack of urea to the ester group, which is activated by  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ . After hydrogen transfer and elimination, two products are expected to form: the glycerol monoester and acyl urea. From a statistical point of view that attack could produce monools and glycerol by-products, even using a 1:2 ratio of castor oil: urea, but, for illustration purposes, those species were not included in the final mechanism since the representation is following the reaction stoichiometry. It is also important to notice that one of the least hindered ester groups was chosen to react with urea, considering the most plausible mechanism, however any ester group that react will form the acyl

urea, that is responsible for the second step.

In the second step the activated acyl urea is attacked by the hydroxyl group from the triglyceride chain. The representation of the attack coming from that specific hydroxyl group, instead of hydroxyl groups from glycerol monoester by-product, was chosen due to the fact that the diol by-product may form an intramolecular hydrogen bond, making it less available for the attack [51].

Right after the attack, there is hydrogen transfer and ammonia loss that yields the formation of an acyl urethane, which then polymerizes after an interactive process forming the poly(acyl-urethane). The ammonia formation in the second step can be confirmed by its

**Table 1**  
Corresponding shifts to the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of PUAcyl.

$\delta$ (ppm)	$^1\text{H}$	H	$\delta$ (ppm)	$^{13}\text{C}$	C
0.87	$\text{CH}_3$	a	14.2	$\text{CH}_3\text{CH}_2$	a
1.3	$\text{RCH}_2\text{R}$	b	23.6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{R}$	b
1.58	$\text{RCH}_2\text{CHOR}$	c	30.1–30.5	$\text{RCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{R}$	g
2.0	$\text{RCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{R}$	g	33–37	$\text{RCH}_2\text{C}=\text{ONR}$	h
2.2–2.3	$\text{RCH}_2\text{CHOCH}_2\text{R}$ and $\text{RCH}_2\text{C}=\text{ONR}$	h, e	62.7	$\text{R-CHOR}$	d
4.3	$\text{R-CHOR}$	d	69–71	$\text{RCH}_2\text{-OH}$	*
5.4	$\text{RCH}=\text{CHR}$	f	127–132	$\text{RCH}=\text{CHR}$	f
6.9	$\text{RCONHCOR}$	k	157	$\text{RNHCOOR}$	j
			175	$\text{RC}=\text{ONHR}$	i

characteristic odor during the reaction. It is important to mention that, in the second step, a nucleophilic attack to the other carbonyl group of the acyl urea is also feasible. Nevertheless, this is probably an equilibrium process since the ester formed could be attacked by urea once more. Thus, the driving force for the polymer formation is the irreversible loss of ammonia that is formed as a gas and eliminated from the reaction.

Some important points about the proposed mechanism related to possible ammonia reactions must be discussed. A reaction that could be thought is between the released ammonia and the triglyceride. Considering some's chemical properties of ammonia, it is possible to eliminate this possibility for a few reasons. The first is that ammonia is formed in the last step of the reaction and is eliminated as a gas, since the reaction is made at  $70^\circ\text{C}$ , a much higher temperature than its boiling point [52]. Besides that, it is important to notice that great difference in polarity between ammonia and the oil hinders the reaction. Finally, the methodology presented is solvent-free and the PUAcyl formation happens in just 5 min, thus it is expected the most fast and favorable reactions to take place in a statistically point of view.

In order to support the proposed mechanism, several other reactions were carried out to understand the importance of the hydroxyl group in the oil structure and the unsaturation non-reactivity. Passion fruit, macauba, palm and andiroba oils, oleic, linoleic, and palmitic fatty acids and their polyols were tested using the same methodology. The acquired

data showed that the reactions do not occur with oils without hydroxyl group in their structures, besides that the presence or absence of unsaturation does not affect the final product formation. These data will be published in a future article that aims to apply the methodology to other oils that are being tested and can form a similar product to the PUAcyl.

### 3.3. Properties of PUAcyl

To confirm that PUAcyl is a polymer, its molar mass was assessed by GPC. The different average molar masses obtained and the polydispersity are shown in Table 2. The GPC curve (Fig. 6) shows a bimodal molar mass distribution, and the material exhibits a polydispersity index of 1.2 (Table 2), which suggests a heterogeneity in the PUAcyl chains' size, confirming data obtained by DSC and DMA. Moreover, the average molar masses values being greater than  $10,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , although numerical molar mass value is lower than  $10,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Table 2), confirm that PUAcyl is a polymer [53].

It is important to observe that, despite the partial solubility of PUAcyl in THF, the analysis was performed only with the portions of soluble chains, so this fact can justify the single mass value less than  $10,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . In fact, considering this partial solubility, it is possible to infer that the chains have higher mass values than the reported numbers.

The PUAcyl thermal stability was assessed with TG and DTG curves (Fig. 7). It is possible to observe three stages of decomposition: the first has  $T_d$  close to  $300^\circ\text{C}$ , the second at  $376^\circ\text{C}$ , and the third at approximately  $497^\circ\text{C}$ . The mass losses of the three stages are 60%, 25% and 13%, respectively. The PUAcyl exhibits a good thermal stability, which can be explained by the formation of cross-linked bonds between the polymeric chains. Those crosslinks are probably formed from the double bonds that remain in the polymer structure as was proposed by previous FTIR and NMR analyses [35].

It is important to notice that since the synthesis is made using vegetable oil, some by-products may be formed, such as monoals, diols and glycerol, as proposed in the reaction mechanism (Scheme 2). Therefore, considering that these substances were not eliminated, they could act as plasticizers and may affect the thermal properties of the

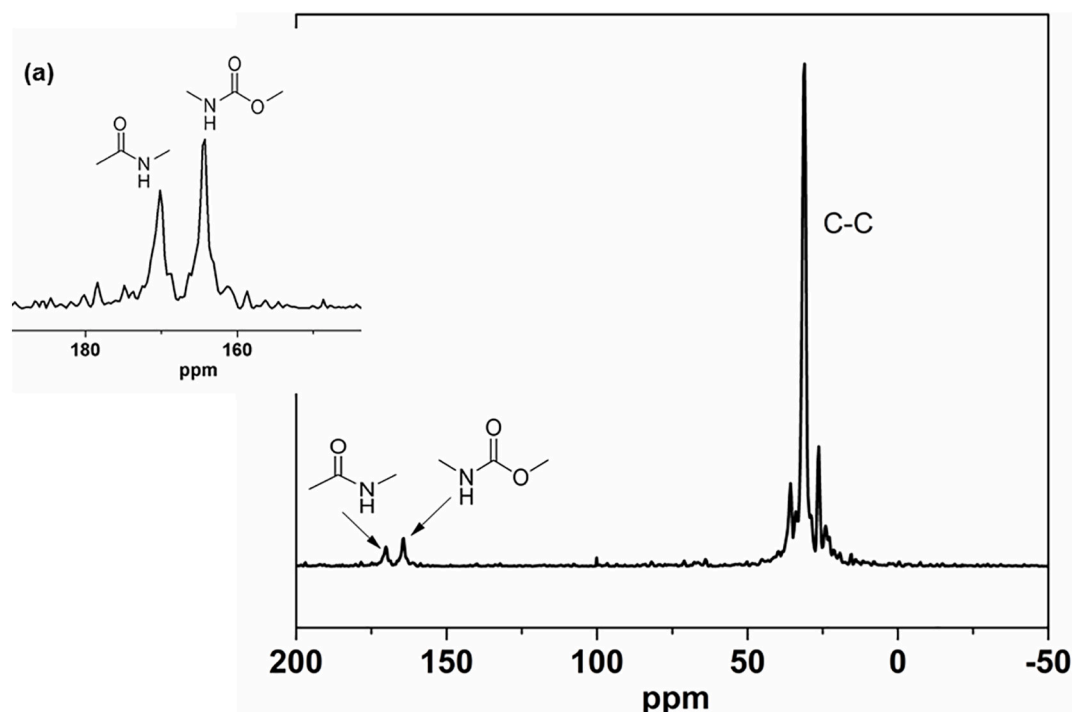
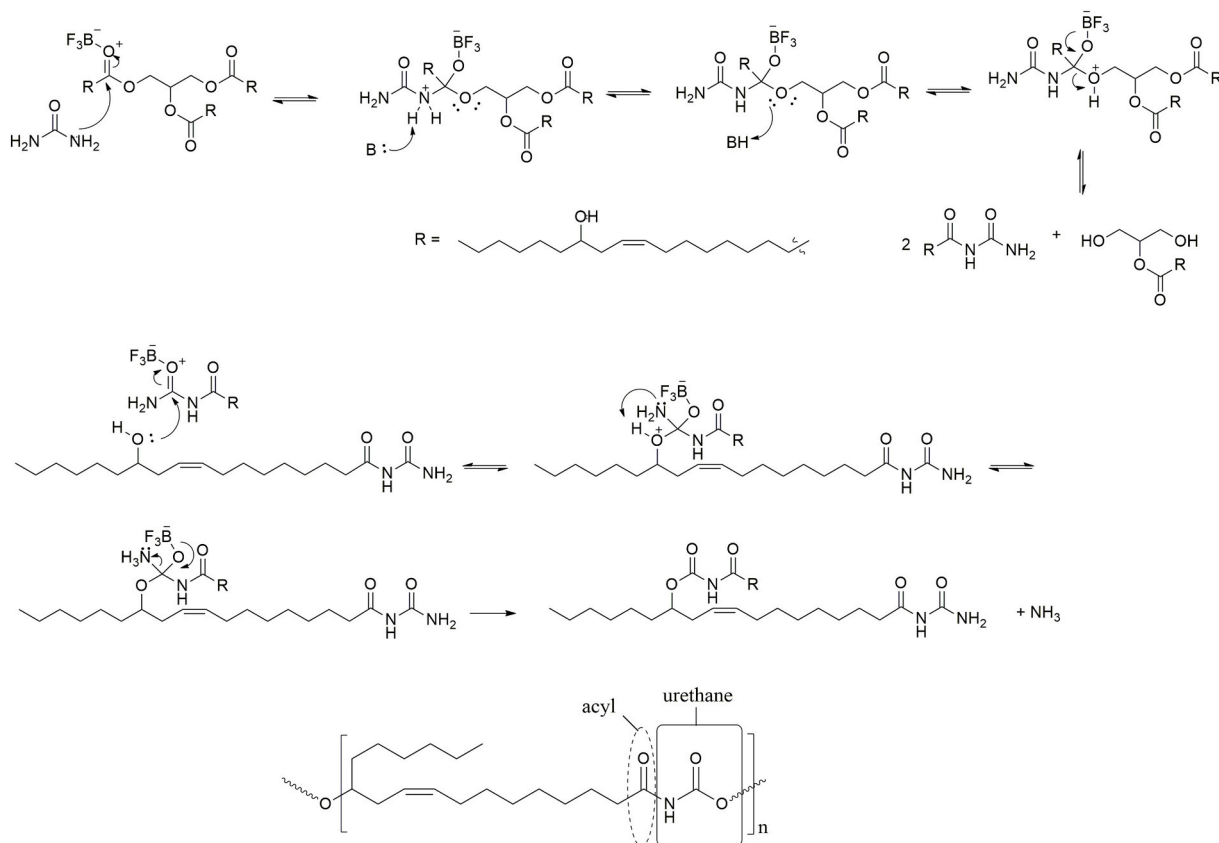


Fig. 5.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum in the solid state of PUAcyl.



Scheme 2. Proposed reaction mechanism for the formation of the PUAcyl.

**Table 2**  
Molar mass distribution and polydispersity of PUAcyl.

Sample	$\overline{MM}$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_n$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w$ (g·mol <sup>-1</sup> )	( $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ )
P PUAcyl	13,500	8450	10,500	1.2

PuAcyl. Then, as one of the aims of this work was to keep the synthesis simple as possible, the PUAcyl properties were analyzed with the possible side products.

The calorimetric analysis of the PUAcyl was evaluated by DSC and the curve (Fig. S5) shows a discrete  $T_g$  in a range of 5 °C to 15 °C, and a wide endothermic peak that suggests the presence of crystalline domains with different sizes of the polymeric chains. It is important to observe

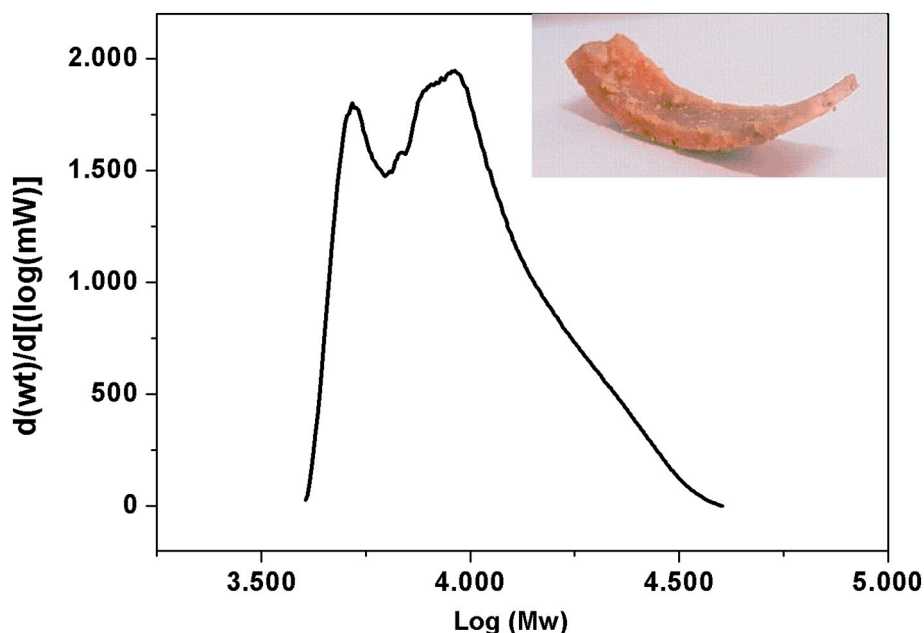


Fig. 6. Molar mass distribution of PUAcyl.

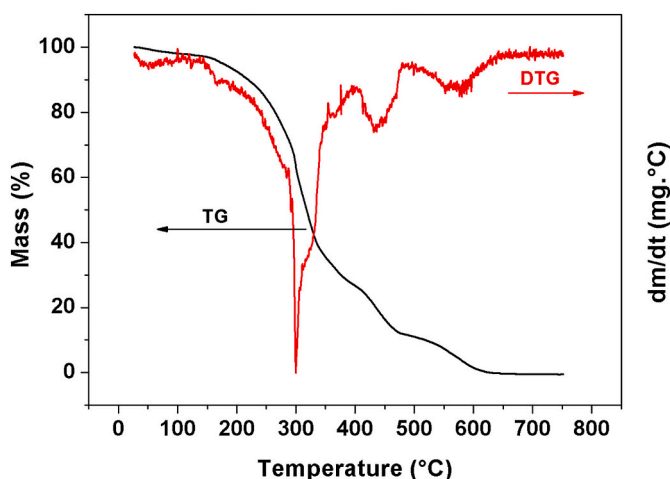


Fig. 7. TG and DTG curves of PUAcyl.

that the fusion occurs in a temperature range approximately between 40 °C and 150 °C, thus, there is a possibility of remaining urea in the PUAcyl, since its melting is around 132 °C–135 °C [54]. This corroborates the data obtained by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR.

DMA was used to determine the dynamic-mechanical characteristic of the PUAcyl (Fig. 8). The  $E'$  versus  $T$  curve was divided in three regions, which correspond to: (I) glassy region, (II) glass transition region and (III) rubbery plateau; after region III, there is a viscous flow. It is possible to observe that the  $E'$  values decrease from  $-80$  °C to  $-50$  °C in the glassy region (I), followed by a very sharp drop in  $E'$  between  $-50$  °C and  $-10$  °C, related to glass transition region (II). Thereafter, the  $E'$  value remains constant until 80 °C, suggesting that at room temperature the PUAcyl has a viscoelastic behavior (III).

The  $\text{Tan } \delta$  versus  $T$  curve shows that the  $T_g$  of the PUAcyl is approximately  $-12$  °C, a value smaller than the  $T_g$  determined by DSC. However, the  $\text{Tan } \delta$  peak is quite wide between  $-40$  °C and 20 °C, and the  $T_g$  value obtained by DSC is consistent with the DMA analysis, considering that the glass transition occurs throughout the peak interval. The intensity of the  $\text{Tan } \delta$  also evidences amorphous regions in the PUAcyl structure, and the existence of a single, very symmetrical peak suggests homogeneity in chemical composition of the synthesized polymer.

The width close to 60 °C of the  $\text{Tan } \delta$  peak suggests that the PUAcyl has polymeric chains with varying sizes, corroborating data observed in the DSC analysis. Beyond that, it is essential to remember that PUAcyl showed a poor solubility in many solvents, presenting a better solubility in THF, used for the  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR analyses. This can indicate the existence of crystalline regions in the PUAcyl structure already observed by DSC, or cross-links that would increase  $T_g$  value by restricting the mobility of molecular chains. The existence of cross-links was also suggested as a cause that increases the thermal stability of the obtained PUAcyl in the TG analysis.

Another important aspect is that the  $\text{Tan } \delta$  value above 0.3 (dashed blue line) includes a temperature range of  $-30$  °C to 18 °C and storage modulus from 780 MPa to 15 MPa, respectively. Previous studies [55,56] suggest that materials with  $\text{Tan } \delta > 0.3$  exhibit good damping properties and may have some applications such as acoustic coating. In the case of this work, the temperature range is compatible with daily applications and the  $E'$  values are relatively low. The values obtained for the PUAcyl are different from the respective data related to polyurethane composites from passion fruit oil methyl esters and coconut husk fibers [57], highlighting that the PUAcyl can be used as damping materials even in negative temperatures above  $-30$  °C.

A SEM analysis was carried out in order to analyze the PUAcyl surface (Fig. S6). The experiment was conducted using an electron beam of 2 kV with a magnification of  $\times 25$ , making it possible to perceive that the

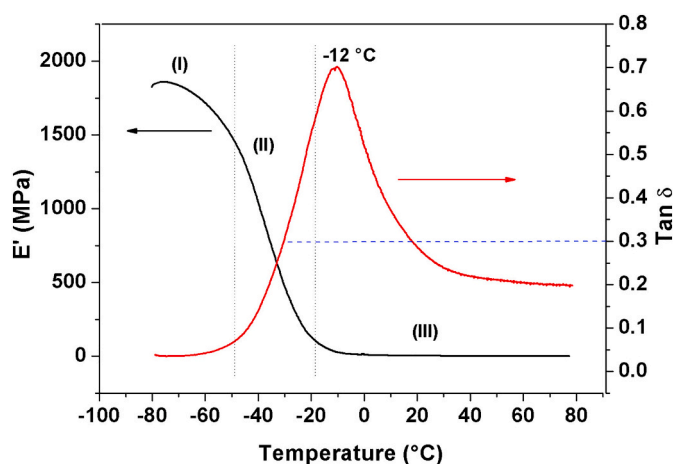


Fig. 8. Log  $E'$  and  $\text{Tan } \delta$  versus  $T$  curves of PUAcyl.

sample has a rough surface with bubbles in the structure arising from its cure process, unlike polyamides [58]. The material appears to have a continuous phase and, for this magnification, no unreacted urea particles were observed.

#### 4. Conclusion

In summary, the formation of the PUAcyl from a reaction between castor oil and urea was confirmed by the data from FTIR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR in the solid state. The new methodology presented provides a fast and efficient alternative route to synthesize a non-isocyanate poly(urethane) in a solvent-free environment, made in one step, in a one-pot reaction. The reaction proceeded in a mild temperature (70 °C) using  $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$  as a promoter. The GPC analysis provides evidence that a polymeric material was formed, with a molecular mass superior to 13.5  $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  and a polydispersity of 1.2. The PUAcyl produced is a thermally stable material with the first  $T_d$  close to 300 °C. DSC and DMA analyses suggest that the PUAcyl obtained has polymeric chains with varying sizes and homogeneity in its chemical composition. Besides, DMA analysis indicates that the PUAcyl exhibit good damping properties in a temperature range compatible with everyday applications such as acoustic coating. The polymerization methodology may be viable with other oils, with or without structural modifications, if they have esters and a hydroxyl group in their structures. It is important to notice that the authors have the future perspective to publish the data of other polymeric materials using other vegetable oils using the same methodology. This information is significant since it shows how wide the methodology can be used to synthesize non-isocyanate polyurethanes.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgment

The financial supports of Brazilian funding agencies CNPq and FAP-DF (process n. 0193.000829/2015) are greatly acknowledged.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106557>.

## References

- [1] J. Guan, Y. Song, Y. Lin, X. Yin, M. Zuo, Y. Zhao, X. Tao, Q. Zheng, Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane Progress in Study of Non-Isocyanate Polyurethane, 2017, pp. 6517–6527, <https://doi.org/10.1021/ie101995j>.
- [2] Z. Wu, L. Tang, J. Dai, J. Qu, Synthesis and properties of aqueous cyclic carbonate dispersion and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure, Progress in Organic Coating 136 (2019), 105209, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105209>.
- [3] H. Khatoun, S. Iqbal, M. Irfan, A. Darda, N.K. Rawat, A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: a greener perspective, Progress in Organic Coating 154 (2021), 106124, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106124>.
- [4] A. Lee, Y. Deng, Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions, European Polymer Journal 63 (2015) 67–73, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.023>.
- [5] A. Noreen, K.M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A.F. Zahoor, Bio-based polyurethane: an efficient and environment friendly coating systems: a review, Progress in Organic Coating 91 (2016) 25–32, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.018>.
- [6] H.R. Asemani, V. Mannari, Synthesis and evaluation of non-isocyanate polyurethane polyols for heat-cured thermoset coatings, Progress in Organic Coating 131 (2019) 247–258, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.036>.
- [7] G. Liu, G. Wu, S. Huo, C. Jin, Z. Kong, Synthesis and properties of non-isocyanate polyurethane coatings derived from cyclic carbonate-functionalized polysiloxanes, Progress in Organic Coating 112 (2017) 169–175, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.013>.
- [8] G. Liu, G. Wu, J. Chen, Z. Kong, Synthesis, modification and properties of rosin-based non-isocyanate polyurethanes coatings, Progress in Organic Coating 101 (2016) 461–467, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.019>.
- [9] C. Wang, Z. Wu, L. Tang, J. Qu, Synthesis and properties of cyclic carbonates and non-isocyanate polyurethanes under atmospheric pressure, Progress in Organic Coating 127 (2019) 359–365, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.040>.
- [10] Z. Wu, W. Cai, R. Chen, J. Qu, Synthesis and properties of ambient-curable non-isocyanate polyurethanes, Progress in Organic Coating 119 (2018) 116–122, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.006>.
- [11] F. Zareanshahraki, H.R. Asemani, J. Skuza, V. Mannari, Synthesis of non-isocyanate polyurethanes and their application in radiation-curable aerospace coatings, Progress in Organic Coating 138 (2020), 105394, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105394>.
- [12] C. Carré, Y. Ecochard, S. Caillol, L. Avérous, From the synthesis of biobased cyclic carbonate to polyhydroxyurethanes: a promising route towards renewable non-isocyanate polyurethanes, ChemSusChem. 12 (2019) 3410–3430, <https://doi.org/10.1002/cssc.201900737>.
- [13] F.D. Bobbink, A.P. Van Muyden, P.J. Dyson, En route to CO<sub>2</sub>-containing renewable materials: catalytic synthesis of polycarbonates and non-isocyanate polyhydroxyurethanes derived from cyclic carbonates, Chemical Communications 55 (2019) 1360–1373, <https://doi.org/10.1039/c8cc07907b>.
- [14] M. Bourguignon, J.M. Thomassin, B. Grignard, C. Jerome, C. Detrembleur, Fast and facile one-pot one-step preparation of nonisocyanate polyurethane hydrogels in water at room temperature, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 7 (2019) 12601–12610, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02624>.
- [15] K. Błażek, J. Datta, Renewable natural resources as green alternative substrates to obtain bio-based non-isocyanate polyurethanes-review, Critical Reviews in Environmental Science and Technology 49 (2019) 173–211, <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1537741>.
- [16] A. Cornille, R. Auvergne, O. Figovsky, B. Boutevin, S. Caillol, A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes, European Polymer Journal 87 (2017) 535–552, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>.
- [17] C. Zhang, T.F. Garrison, S.A. Madbouly, M.R. Kessler, Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites, Progress in Polymer Science 71 (2017) 91–143, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009>.
- [18] S. Allauddin, R. Narayan, K.V.S.N. Raju, Synthesis and properties of alkoxy silane castor oil and their polyurethane/urea-silica hybrid coating films, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 1 (2013) 910–918, <https://doi.org/10.1021/sc3001756>.
- [19] C. Zhang, S.A. Madbouly, M.R. Kessler, Biobased polyurethanes prepared from different vegetable oils, ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015) 1226–1233, <https://doi.org/10.1021/am5071333>.
- [20] E. Sharmin, F. Zafar, D. Akram, M. Alam, S. Ahmad, Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: a review, Industrial Crops and Products 76 (2015) 215–229, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.022>.
- [21] D.V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, J.F. Le Meins, B. Gadenne, C. Alfos, C. Farcet, H. Cramail, Original diols from sunflower and ricin oils: synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 50 (2012) 1766–1782, <https://doi.org/10.1002/pola.25944>.
- [22] C. Mokhtari, F. Malek, A. Manseri, S. Caillol, C. Negrell, Reactive jobba and castor oils-based cyclic carbonates for biobased polyhydroxyurethanes, European Polymer Journal 113 (2019) 18–28, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.039>.
- [23] M. Li, J. Xia, W. Mao, X. Yang, L. Xu, K. Huang, S. Li, Preparation and properties of Castor oil-based dual cross-linked polymer networks with polyurethane and polyoxazolidinone structures, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5 (2017) 6883–6893, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01103>.
- [24] REACH, Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals 2001, Euratom, 2006, pp. 20–30. [https://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/L\\_285/L\\_28520031101en00330037.pdf](https://eur-lex.europa.eu/pri/en/oj/dat/2003/L_285/L_28520031101en00330037.pdf).
- [25] T.P. Klassen, A current perspective, Pediatric Clinics of North America 46 (1999) 1167–1178, [https://doi.org/10.1016/S0031-3955\(05\)70180-2](https://doi.org/10.1016/S0031-3955(05)70180-2).
- [26] The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), A Summary of Health Hazard Evaluations: Isocyanates 1989 to 2002, Natl. Inst. Occup. Saf. Heal., 2004.
- [27] L. Maisonneuve, O. Lamarzelle, E. Rix, E. Grau, H. Cramail, Isocyanate-free routes to polyurethanes and poly(hydroxy urethane)s, Chemical Reviews 115 (2015) 12407–12439, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355>.
- [28] E. Dyer, H. Scott, The preparation of polymeric and cyclic urethans and ureas from ethylene carbonate and amines, Journal of the American Chemical Society 79 (1957) 672–675, <https://doi.org/10.1021/ja01560a045>.
- [29] X. Xi, A. Pizzi, C. Gerardin, G. Du, Glucose-biobased non-isocyanate polyurethane rigid foams, J. Renew. Mater. 7 (2019) 301–312, <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.04174>.
- [30] R. Pathak, M. Kathalewar, K. Wazarkar, A. Sabnis, Non-isocyanate polyurethane (NIPU) from tris-2-hydroxy ethyl isocyanurate modified fatty acid for coating applications, Progress in Organic Coating 89 (2015) 160–169, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.08.015>.
- [31] X. Xi, A. Pizzi, C. Gerardin, X. Chen, S. Amirou, Soy protein isolate-based polyamides as wood adhesives, Wood Science and Technology 54 (2020) 89–102, <https://doi.org/10.1007/s00226-019-01141-9>.
- [32] S. Wu, M. Luo, D.J. Darensbourg, D. Zeng, Y. Yao, X. Zuo, X. Hu, D. Tan, Non-isocyanate and catalyst-free synthesis of a recyclable Polythiourethane with cyclic structure, ACS sustain, Chemical Engineer 8 (2020) 5693–5703, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00435>.
- [33] E. Delebecq, J.P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane, Chemical Reviews 113 (2013) 80–118, <https://doi.org/10.1021/cr300195n>.
- [34] S. Doley, S.K. Dolui, Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties, European Polymer Journal 102 (2018) 161–168, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.030>.
- [35] N.A. Gomez, R. Abonia, H. Cadavid, I.H. Vargas, Chemical and spectroscopic characterization of a vegetable oil used as dielectric coolant in distribution transformers, Journal of the Brazilian Chemical Society 22 (2011) 2292–2303, <https://doi.org/10.1590/s0103-50532011001200009>.
- [36] M. Janvier, P.H. Ducrot, F. Allais, Isocyanate-free synthesis and characterization of renewable poly(hydroxy)urethanes from syringaresinol, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 5 (2017) 8648–8656, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01271>.
- [37] M. Stanzione, V. Russo, M. Oliviero, L. Verdolotti, A. Sorrentino, M. Di Serio, R. Tesser, S. Iannace, M. Lavorgna, Synthesis and characterization of sustainable polyurethane foams based on polyhydroxyls with different terminal groups, Polymer (Guildf). 149 (2018) 134–145, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.077>.
- [38] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, Introduction to Spectroscopy, Fourth ed., Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, CA-USA, 2008.
- [39] D. Gangopadhyay, S.K. Singh, P. Sharma, H. Mishra, V.K. Unnikrishnan, B. Singh, R.K. Singh, Spectroscopic and structural study of the newly synthesized heteroligand complex of copper with creatinine and urea, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 154 (2016) 200–206, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.10.028>.
- [40] S. Ye, X. Xiang, S. Wang, D. Han, M. Xiao, Y. Meng, Nonisocyanate CO<sub>2</sub>-based poly (ester-CO-urethane)s with tunable performances: a potential alternative to improve the biodegradability of PBAT, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 8 (2020) 1923–1932, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06294>.
- [41] Y. Xu, J. Luo, X. Liu, R. Liu, Polyurethane modified epoxy acrylate resins containing ε-caprolactone unit, Progress in Organic Coating 141 (2020), 105543, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105543>.
- [42] Z. Chen, N. Hadjichristidis, X. Feng, Y. Gnanou, Poly(urethane-carbonate)s from carbon dioxide, Macromolecules. 50 (2017) 2320–2328, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00142>.
- [43] A. Sardari, A.A. Sabbagh Alvani, S.R. Ghaffarian, Castor oil-derived water-based polyurethane coatings: structure manipulation for property enhancement, Progress in Organic Coating 133 (2019) 198–205, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.04.030>.
- [44] F.Y. Ren, F. You, S. Gao, W.H. Xie, L.N. He, H.R. Li, Oligomeric ricinoleic acid synthesis with a recyclable catalyst and application to preparing non-isocyanate polyhydroxyurethane, European Polymer Journal 153 (2021), 110501, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110501>.
- [45] D. Bresolin, A. Valério, D. de Oliveira, M.K. Lenzi, C. Sayer, P.H.H. de Araújo, Polyurethane foams based on biopolyols from castor oil and glycerol, Journal of Polymers and the Environment 26 (2018) 2467–2475, <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1138-7>.
- [46] T. Gurunathan, S. Mohanty, S.K. Nayak, Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: synthesis and characterization, Progress in Organic Coating 80 (2015) 39–48, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.11.017>.
- [47] A.M. Patil, H.D. Jirimali, V.V. Gite, R.N. Jagtap, Synthesis and performance of bio-based hyperbranched polyol in polyurethane coatings, Progress in Organic Coating 149 (2020), 105895, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105895>.

- [48] H. Jiang, L. Ye, Y. Wang, L. Ma, D. Cui, T. Tang, Synthesis and characterization of polypropylene-based polyurethanes, *Macromolecules*. 53 (2020) 3349–3357, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00159>.
- [49] R. Abdul-Karim, A. Hameed, M.I. Malik, Ring-opening polymerization of ethylene carbonate: comprehensive structural elucidation by 1D & 2D-NMR techniques, and selectivity analysis, *RSC Advances* 7 (2017) 11786–11795, <https://doi.org/10.1039/c7ra01113j>.
- [50] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry, Second*, Oxford University Press, New York, 2012.
- [51] L.J. Roof, F.H. Stillinger, Short-range order in glycerol. A molecular dynamics study, *The Journal of Chemical Physics* 90 (1989) 1200–1208, <https://doi.org/10.1063/1.456176>.
- [52] Airgas, Ammonia Safety Data Sheet, 2019, pp. 1–8.
- [53] G. Odian, *Principles of Polymerization, Fourth Ed*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2004.
- [54] Product specification, *Building Research and Information* 21 (1993) 21–22, <https://doi.org/10.1080/09613219308727250>.
- [55] F. Li, R.C. Larock, New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers-IV, Good damping properties, *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 436–449, <https://doi.org/10.1002/pat.206>.
- [56] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, 2005.
- [57] J.D.O. Rodrigues, A. Murawski, B. Beckler, R.V.V. Lopes, L.G. Paterno, R. L. Quirino, M.J.A. Sales, Bio-based polyurethanes and composites from passion fruit oil methyl esters and coconut husk fibers, in: A. Shahzad (Ed.), *Biocomposites Prop. Perform. Appl.* vol. 1a, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2017, pp. 125–143.
- [58] E. Kang, M. Kim, J.S. Oh, D.W. Park, S.E. Shim, Electrospun BMIMPF<sub>6</sub>/Nylon 6,6 nanofiber chemiresistors as organic vapour sensors, *Macromolecular Research* 20 (2012) 372–378, <https://doi.org/10.1007/s13233-012-0043-0>.



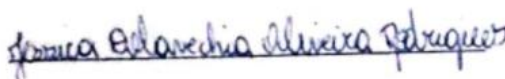
**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 27 de fevereiro de 2022.

Assinatura do/a discente:



Programa: PPGQ- Programa de Pós-Graduação em Química\_\_\_\_\_

Nome completo: Jéssica Delavechia Oliveira Rodrigues\_\_\_\_\_

Título do Trabalho: Poli(acil-uretanos) livres de isocianato o  
originadas de óleos vegetais

Nível: ( ) Mestrado (x) Doutorado

Orientador/a: Maria José Araújo Sales\_\_\_\_\_