



**Universidade de Brasília
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química
Laboratório de Pesquisa em Polímeros**

**POLIURETANAS OBTIDAS A PARTIR DOS ÓLEOS DE LINHAÇA
(*Linum usitatissimum* L.) E MARACUJÁ (*Passiflora edulis* Sims *f.*
flavicarpa Degener) – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

ROSEANY DE VASCONCELOS VIEIRA LOPES

Orientadora: Profa. Dra. Maria José Araújo Sales

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Lucília dos Santos

Brasília - 2009



Universidade de Brasília – Instituto de Química

COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado da aluna Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, intitulada **POLIURETANAS OBTIDAS A PARTIR DOS ÓLEOS DE LINHAÇA (*Linum usitatissimum* L.) E MARACUJÁ (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener) – PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO**, apresentada no Instituto de Química da Universidade de Brasília em 30 de outubro de 2009.

Prof.ª Dr.ª Maria José Araújo Sales
Presidente (IQ – UnB)

Prof. Dr. Dimitrios Samios
Membro Titular (IQ – UFRGS/RS)

Prof. Dr. Francisco Ricardo da Cunha
Membro Titular (FT – UnB)

Prof.ª Dr.ª Inês Sabioni Resck
Membro Titular (IQ – UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Titular (IQ - UnB)

“Mas o Senhor esteve ao meu lado e me fortaleceu...”

2 Timóteo 4:17

*Ao meu esposo Walszon Terllizzie, minha dádiva de Deus, com quem
compartilho os meus sonhos e construo uma vida*

AGRADECIMENTOS

A gratidão é uma das maneiras de manifestar o carinho e respeito às pessoas que colaboram para nosso crescimento e, também, de reconhecer que é impossível vencer sozinho.

Inicialmente, agradeço a Deus, pelo infinito amor e misericórdia em minha vida, por sempre colocar pessoas surpreendentes em meu caminho e, sobretudo, por me iluminar com Seu poder, principalmente, nos momentos mais difíceis.

Ao meu mais que esposo, ao companheiro e amigo Walszon Terllizzie, meu maior incentivador, por tudo de bom que ele representa em minha vida, por seu amor, apoio e compreensão.

À minha maravilhosa e admirável família, em especial aos meus pais, Wilson e Josinez, pelo exemplo de pessoas que são, por todo apoio e incentivo que sempre me deram, por me ensinarem a vencer na vida com honestidade e dignidade e por todos os seus ensinamentos. Aos meus irmãos Hellen e Wilson Júnior, meus melhores amigos e também incentivadores, pelo amor que me dedicam e por tudo de bom que são pra mim.

À professora Dra. Maria José Araújo Sales, pelos ensinamentos, pela orientação, paciência, amizade, compreensão, preocupação, lições de vida e pela confiança depositada em mim para desenvolver esse trabalho.

À professora Dra. Maria Lucília dos Santos, pela orientação, paciência, pelos ensinamentos e momentos de discussão.

À professora Dra. Inês Sabioni Resck, do IQ-UnB, pela aquisição dos espectros de RMN ^1H e pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao professor Dr. Francisco Ricardo Cunha, do Departamento de Engenharia Mecânica da UnB, pela realização das análises de viscosidade e pelas valiosas discussões e contribuições que deu ao meu trabalho.

Ao professor Dr. Peter Bakuzis, do IQ-UnB, pelos ensinamentos sobre mecanismos de reações químicas.

Ao professor Dr. Júlio Lemos Macedo, do IQ-UnB, pela aquisição dos espectros Raman e de FTIR.

À professora Dra. Maria Isabel Fellisberti, da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pela realização dos ensaios de DMA.

À professora Dra. Ana Paula Testa Pezzin e sua aluna Luciana Prazeres da Universidade da Região de Joinville (Univille) pela realização dos testes de degradação em solo e de envelhecimento acelerado.

Ao professor Dr. José Roberto Zamian, do Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis (LAPAC), da Universidade Federal do Pará (UFPA), pela realização das análises por cromatografia gasosa (CG) e determinação das propriedades físico-químicas dos óleos de linhaça e maracujá.

À professora Dra. Artemis Marti Ceschin do Departamento de Engenharia Elétrica da UnB, pela gentil doação de reagentes.

À professora Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), pela realização da análise de cromatografia de permeação em gel (GPC).

À professora Dra. Sônia Nair Bão, por ceder o estereomicroscópio para aquisição das imagens das PU's.

Ao professor Dr. Yuri Dumaresq Sobral da UnB, pelos momentos de ajuda na análise dos dados de viscosidade.

Em especial e com muito carinho, aos alunos e amigos Nuno Pedro Domingues Loureiro e Pâmela da Silva Fonseca, pela contribuição ímpar que deram a essa pesquisa e em todos os sentidos, vocês foram maravilhosos, serei grata sempre!

Ao aluno de IC Luis Felipe Osório por todo empenho e dedicação na realização dos experimentos.

Ao aluno de técnica de pesquisa Gabriel Prazeres de Castro por sua ajuda e por ter iniciado essa pesquisa conosco.

Ao meu amigo e técnico do Laboratório de Pesquisa em Polímeros Faustino dos Santos, por sempre atender com esforço e empenho às solicitações do LabPol, pois sem sua boa vontade em nos ajudar, muito pouco conseguiríamos realizar.

À Denise Cristian e ao Rogério Mazola, pela paciência e boa vontade com que sempre me atenderam e pelos espectros de FTIR.

Ao Elias Divino Saba, pelo empenho para aquisição do isocianato e pelas inúmeras discussões a respeito de PU's.

À empresa OLVEPIN, pelo fornecimento do óleo de linhaça.

À Dra. Ana Paula Oliveira Costa, pós-doutoranda da Universidade de São Paulo (USP), pelas inúmeras discussões sobre as PU's e ao Vinícius Veronese, doutorando da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que gentilmente forneceu as normas ASTM sobre determinação dos índices de isocianato, acidez e hidroxila.

Aos alunos do Laboratório de Isolamento e Transformações de Moléculas Orgânicas (Litmo) por sempre atenderem às minhas solicitações com muita gentileza e boa vontade, em especial, ao Wagner e Geraldino.

À Ana Cristina Mendes, do Laboratório de Microscopia Eletrônica da EMBRAPA, pela aquisição das micrografias por MEV, pela boa vontade, solicitude, agradáveis conversas e discussões.

À Coordenação de Pós-Graduação em Química.

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

Aos amigos do LabPol Adriana Drummond, Daniela Schlemmer, Marina Dourado, Breno Cunha, Robson José, Felipe Azevedo, Pollyana Lacerda, Tamillis Mariana, Cayssa e Ana Carolina pela companhia e inúmeros momentos de descontração.

Em especial, às amigas Nizamara Simerenmis, Viviane Batista e Jussara Durães, pelo incentivo que sempre me deram, pelas palavras de apoio e agradáveis conversas.

Ao Júnior, ex-secretário do PPG do IQ-UnB, pela dedicação, eficiência, competência e ao serviço prestado, quando trabalhou no PPG.

Ao atual secretário da PPG, Rogério, pela dedicação e competência com que realiza seu trabalho.

Aos técnicos de outros laboratórios, pela gentileza e solicitude com que sempre me atenderam.

Ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, pela oportunidade concedida.

À CAPES e FINEP/CTINFRA 970/08 pelo apoio à pesquisa e incentivo financeiro.

Finalmente e sinceramente, agradeço a todos que, com boa intenção e de alguma maneira, colaboraram para a realização desse trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

A síntese de poliuretanas (PU's) a partir de recursos renováveis, como os óleos vegetais, tem sido objeto de pesquisa no âmbito acadêmico e industrial, sendo reconhecida como atraente e viável. É possível que, em poucos anos, venha a ser desenvolvida em larga escala, em virtude da versatilidade das PU's e por estas apresentarem propriedades notáveis, comparadas às PU's de origem petroquímica. Neste trabalho, foram desenvolvidas PU's originadas dos polióis obtidos dos óleos da semente de linhaça (OL) e do maracujá (OM), na tentativa de obter espumas com propriedades interessantes e características biodegradáveis. A síntese dos polióis consistiu na epoxidação e hidroxilação dos óleos em uma única etapa, a partir do ácido per fórmico gerado *in situ*, usando as proporções molares de 3 mol de ácido fórmico:1,5 mol de água oxigenada por cada mol de ligações duplas. As PU's foram sintetizadas com razões molares [NCO/OH] de 0,8 e 1,2 usando duas formulações distintas, designadas de A (poliol+água+catalisador+surfactante+isocianato) e B (poliol+isocianato). As análises dos óleos por técnicas de FTIR, Raman, RMN ¹H, CG e determinação das propriedades físico-químicas comprovaram os seus elevados índices de insaturação. Os polióis obtidos foram caracterizados por várias técnicas e mostraram-se promissores para síntese de PU's. A reação dos polióis com MDI originou PU's elastoméricas e a reação de cura das PU's foi acompanhada por FTIR para verificar, principalmente, o desaparecimento da banda em 2270 cm⁻¹, relacionada ao estiramento do N=C=O (MDI). As imagens por MEV das PU's (formulação A) mostraram células fechadas e não uniformidade da porosidade. Entretanto, as micrografias das PU's (formulação B) apresentaram porosidades mais definidas e uniformes. O estudo por TG/DTG mostrou que as PU's originadas do OL (formulação B) são mais estáveis termicamente do que as PU's também originadas do OL, porém obtidas pela formulação A. Por outro lado, as PU's referentes ao OM (formulação A) mostraram-se mais estáveis do que as PU's originadas do mesmo óleo, mas obtidas pela formulação B. A análise por DSC das PU's não foi conclusiva. Entretanto, por DMA foi possível avaliar a T_g das PU's (formulação B) e também observado que as PU's obtidas com razão molar [NCO/OH] 1,2 apresentaram região de *plateau* elástico, característica de um sistema reticulado, ao contrário das PU's com razão molar 0,8, que apresentaram maior fragilidade. Portanto, as PU's com razão molar 1,2 foram mais reticuladas do que as PU's com razão molar 0,8. Após o ensaio de aterro em solo, as análises das PU's por MEV, FTIR e TG/DTG, indicaram que o processo de biodegradação foi iniciado. As curvas TG/DTG mostraram que, após o período de aterro em solo, as amostras das PU's são menos estáveis termicamente do que as PU's antes de aterradas. Após o processo de foto-oxidação, foram verificadas mudanças nos espectros FTIR das amostras das PU's submetidas ao envelhecimento acelerado, comparados aos espectros das PU's originais, indicando que o processo ocorreu, mesmo que parcialmente. A análise por TG/DTG das PU's foto-envelhecidas mostraram que o processo de degradação foi iniciado, visto que essas PU's apresentaram menor estabilidade térmica do que as PU's originais.

ABSTRACT

The synthesis of polyurethanes (PU's) from renewable resources, as the vegetable oils, has been subject of research in the academic and industrial scenery, being recognized as attractive and viable. It is possible that in a few years, it comes to be developed on a large scale due the versatility of PU's as well as for showing noteworthy properties compared to PU's petrochemical sources. In this work, PU's were developed from linseed oil (OL) and passion fruit oil (OM), by means of the corresponding polyols, in order to prepare foams with interesting biodegradable properties and characteristics. The polyols synthesis consisted of the oils epoxidation and hydroxylation in one step, starting from the performic acid generated *in situ*, using the molar proportions of 3 mol of formic acid:1,5 mol of hydrogen peroxide per each mol of double bonds. PU's were synthesized with molar ratios [NCO/OH] of 0.8 and 1.2 by means of two different formulations, designated A (polyol + water + catalyst + surfactant + isocyanate) and B (polyol + isocyanate). The oils were analyzed by FTIR, Raman, ^1H NMR, and GC techniques plus determination of the physicochemical properties, which showed their high levels of unsaturation. The polyols were characterized by various techniques and they have shown promise for synthesis of PU's. The reaction of polyols with MDI produced elastomeric PU's and the curing reaction of PU's was followed by FTIR to accomplish the disappearance of the band at 2270 cm^{-1} , related to the stretching of the $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (MDI). The SEM images of PU's (formulation A) showed cells sealed, and porosity non-uniformity. However, the micrographs of PU's (formulation B) showed cells defined and uniform. The study by TG/DTG indicated that the PU's from the OL (formulation B) are more thermally stable than the PU's from the same oil obtained by formulation A, instead. On the other hand, PU's from the OM (formulation A) were more stable than those obtained by formulation B. Analysis by DSC of PU's was not conclusive. Nevertheless, by DMA was possible to determinate the T_g of the PU's (formulation B) and also to observe that the PU's obtained with molar ratio [NCO/OH] 1.2 showed elastic plateau region, characteristic of a crosslinked system, while the PU's with molar ratio 0.8 showed higher fragility. Therefore, the PU's with molar ratio 1.2 were more reticulated than the PU's with molar ratio 0.8. After the test soil, analysis of PU's by SEM, FTIR and TG/DTG indicated that the biodegradation process was in progress. The TG/DTG curves showed that, after landfill soil period, the samples of PU's are less thermally stable than those before test. Comparing to the FTIR spectra of original PU's, the spectra of PU's samples after the fotooxidation process showed modifications, indicating that the process was succeed, even though partially. The analysis by TG/DTG of PU's after accelerated aging test showed that the degradation process was initiated, because these PU's showed lower thermal stability than the original PU's.

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	xix
<i>Capítulo 1</i>	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Justificativa	3
1.2. Objetivos do Trabalho	4
1.2.1. Objetivo Geral.....	4
1.2.2. Objetivos Específicos.....	5
1.3. Estrutura do Trabalho	5
<i>Capítulo 2</i>	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. Introdução.....	7
2.2. Óleos e Gorduras Vegetais.....	9
2.3. Óleo da semente de Linhaça (<i>Linum usitatissimum</i> L.).....	14
2.4. Óleo da semente do Maracujá Amarelo (<i>Passiflora edulis</i> Sims f. <i>flavicarpa</i> Degener)	19
2.5. Polióis obtidos a partir de Óleos Vegetais.....	25
2.6. Poliuretanas obtidas a partir de Óleos Vegetais	32
2.6.1. Extensores de cadeia	39
2.6.2. Agentes de ligação cruzada (<i>crosslink</i>)	39
2.6.3. Aditivos	39
2.6.4. Propriedades das espumas	44
2.7. Degradação de Polímeros	46
2.7.1. Fotodegradação.....	47
2.7.2. Degradação em Solo	49
<i>Capítulo 3</i>	54
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	55
3.1. Materiais	55
3.2. Metodologia Experimental.....	55

3.2.1.	Síntese dos Polióis-Formiato via reação de Hidroxilação <i>in situ</i>	55
3.2.2.	Síntese das Poliuretanas	56
3.2.3.	Caracterização dos Materiais	57
3.2.4.	Ensaio de Degradação em Solo	69
3.2.5.	Ensaio de Fotodegradação	72
Capítulo 4		74
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1.	Caracterizações dos óleos das sementes de Linhaça (OL) e de Maracujá (OM) dos Polióis e Poliuretanas (PU's).....	75
4.1.1.	Cromatografia Gasosa (CG) e Propriedades Físico-Químicas do OL e OM.....	75
4.1.2.	Caracterizações espectroscópicas do OL e OM.....	81
4.1.3.	Reação de Hidroxilação <i>in situ</i> do OL e do OM e Caracterização dos Polióis-Formiato	92
4.1.4.	Cálculo da Massa Molar do OL e do OM e Caracterização por GPC dos Óleos e dos Polióis-Formiato.....	105
4.1.5.	Viscosidade, Massa Específica dos Óleos e Polióis-Formiato e Índice de Acidez dos Polióis.....	109
4.1.6.	Avaliação das PU's pela Reação de Cura	115
4.1.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura	121
4.1.8.	Estereomicroscópio	125
4.1.9.	Análise Térmica	127
4.1.10.	Degradação em solo.....	159
4.1.11.	Foto-oxidação	172
Capítulo 5		183
5.	CONCLUSÕES	184
5.1.	Perspectivas	187
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	188
ANEXOS		195

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura, nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos.	10
Tabela 2. Comparação entre as variedades de sementes de linhaça marrom e dourada.....	16
Tabela 3. Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo comercial da semente de linhaça.....	16
Tabela 4. Algumas propriedades físico-químicas do óleo de linhaça.....	17
Tabela 5. Rendimento de óleo de linhaça em função do processo de extração.....	17
Tabela 6. Características físicas do fruto do maracujá amarelo.....	22
Tabela 7. Composição centesimal da casca do maracujá amarelo.....	23
Tabela 8. Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo comercial da semente de maracujá.....	24
Tabela 9. Algumas propriedades físico-químicas do óleo de maracujá.....	24
Tabela 10. Denominações das PU's sintetizadas.....	57
Tabela 11. Composição percentual (%) dos principais ácidos graxos do OL...	76
Tabela 12. Propriedades físico-químicas do OL.....	76
Tabela 13. Composição percentual (%) dos principais ácidos graxos do OM..	77
Tabela 14. Propriedades físico-químicas do OM.....	77
Tabela 15. Deslocamentos químicos do espectro de RMN ¹ H típico de um óleo vegetal.....	82
Tabela 16. Valor de integração máxima para prótons específicos de ácidos graxos insaturados.....	87
Tabela 17. Dados de integração experimental de regiões específicas do OL e OM.....	88
Tabela 18. Principais bandas de absorção no FTIR para o OL e OM, com suas respectivas atribuições.....	90
Tabela 19. Absorções e atribuições para o OL e OM por espectroscopia Raman.....	92
Tabela 20. Caracterização do OL hidroxilado com geração <i>in situ</i> do ácido perfórmico nas proporções molares: 1,0 mol de ligações duplas:1,5 mol de H ₂ O ₂ :3,0 mol de ácido carboxílico.....	100
Tabela 21. Caracterização do OM hidroxilado com geração <i>in situ</i> do ácido perfórmico nas proporções molares: 1,0 mol de ligações duplas:1,5 mol de H ₂ O ₂ :3,0 mol de ácido carboxílico.....	100
Tabela 22. Propriedades de óleos vegetais e seus polióis, calculadas e determinadas experimentalmente.....	106
Tabela 23. Massas molares médias do polióis originados do OL e do OM, obtidas por GPC.....	107
Tabela 24. Viscosidade do OM e do seu poliól com diferentes percentuais de umidade.....	112
Tabela 25. Massas específicas experimental e calculada de polióis do óleo de soja.....	114
Tabela 26. Atribuições das principais absorções no FTIR das PU's.....	120

Tabela 27. Dados do diâmetro mínimo, máximo e médio dos poros das imagens digitais das PU's, pelo tratamento com o <i>software Axiovision</i>	126
Tabela 28. Valores obtidos da T_d e perda de massa para as PU's.	136
Tabela 29. Valores obtidos da T_d e perda de massa para as PU's.	138
Tabela 30. Valores de T_{pico} e ΔH para as transições termodinâmicas nas curvas DSC dos polóis.....	147
Tabela 31. Dados obtidos por DMA de T_g , E' ρ_{ret} para as PU's com razão molar 1,2.....	158
Tabela 32. Faixas de temperatura dos estágios de decomposição térmica da PUOL2A, aterrada em solo por 40, 80 e 120 dias.....	167
Tabela 33. Valores de T_d e perda de massa, obtidos para PU's referentes ao OL, aterradas no solo, durante 40, 80 e 120 dias.	168
Tabela 34. Faixas de temperatura dos estágios de decomposição térmica da PUOM1A e PUOM2A, antes de aterradas em solo e após aterro de 40, 80 e 120 dias.....	171
Tabela 35. Valores de T_d e perda de massa, obtidos para PU's referentes ao OM, aterradas no solo, durante 40, 80 e 120 dias.	172
Tabela 36. Faixas de temperatura dos estágios de decomposição térmica da PUOL1A e PUOL2A, antes e após de submetidas à foto-oxidação por 30, 60 e 90 dias.....	178
Tabela 37. Dados de T_d e perda de massa para PU's do OL foto-oxidadas em 30, 60 e 90 dias.....	179
Tabela 38. Faixas de temperatura dos estágios de decomposição térmica da PUOM1A e PUOM2A, antes e após de submetidas à foto-oxidação por 30, 60 e 90 dias.....	181
Tabela 39. Dados de T_d e perda de massa para PU's do OM foto-oxidadas em 30, 60 e 90 dias.....	182

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Utilização de matérias-primas pela indústria química nos dois últimos séculos	7
Figura 2. Representação da estrutura molecular de um triglicerídeo	9
Figura 3. Representação do empacotamento de ácidos graxos: (a) ácidos graxos saturados empacotados em ordem quase cristalina; (b) mistura de ácidos graxos saturados e insaturados. A presença de ligações duplas <i>cis</i> , interferem no empacotamento, resultando em agregados menos estáveis	11
Figura 4. Representações típicas de cadeias: (a) saturadas e (b) insaturadas	11
Figura 5. Isomerismo posicional de ácidos graxos insaturados	12
Figura 6. Isomerismo geométrico de ácidos graxos insaturados (a) <i>cis</i> e (b) <i>trans</i>	12
Figura 7. Posições reativas nos triglicerídeos: (a) grupos éster; (b) ligações duplas C=C; (c) posições alílicas e (d) posições α aos grupos acilas	13
Figura 8. (a) Flores da <i>Linum usitatissimum</i> L (linhaça) e (b) cápsula globulosa madura	15
Figura 9. Sementes de linhaça marrom	15
Figura 10. Representação dos ácidos graxos: linolênico (ω -3) e linoléico (ω -6), respectivamente	18
Figura 11. (a) O gênero <i>Passiflora edulis</i> e (b) os frutos	21
Figura 12. Fruto do maracujá amarelo	21
Figura 13. Sementes do maracujá amarelo	23
Figura 14. Representação de um polioli poliéter	31
Figura 15. Representação de um polioli poliéster	31
Figura 16. Consumo mundial de PU por segmento	35
Figura 17. Segmentos rígidos e flexíveis de uma PU elastomérica	36
Figura 18. Ligações cruzadas de PU's elastoméricas	37
Figura 19. Diferença total de coloração ΔE^*_{ab} versus o tempo de irradiação ...	49
Figura 20. Fluxograma genérico de um processo de biodegradação	51
Figura 21. Acompanhamento do crescimento de fungos em PU's (a) poliéter e (b) poliéster	52
Figura 22. Fluxograma de hidroxilação dos óleos vegetais	56
Figura 23. Fluxograma esquemático da saponificação e esterificação dos óleos vegetais.	58
Figura 24. Fluxograma da cromatografia de exclusão por tamanho	63
Figura 25. Viscosímetro de Brookfield e seus componentes (a) Viscosímetro (dispositivo Couette) e o sistema para controle de temperatura, (b) cilindro interno (c) Software de processamento do viscosímetro	64
Figura 26. Estereomicroscópio digital	66
Figura 27. (a) Analisador termogravimétrico e (b) porta-amostra	67
Figura 28. (a) Analisador calorimétrico e (b) porta-amostra	67

Figura 29. Solicitação cíclica do tipo senoidal e dois tipos de resposta: em fase ou elástica e fora-de-fase ou plástica (viscosa).....	68
Figura 30. Resposta de um corpo viscoelástico a uma solicitação cíclica do tipo senoidal. A resposta está defasada com relação à solicitação de um ângulo δ	69
Figura 31. Representação da amostra dividida em três partes.	70
Figura 32. Preparação das amostras: adição do solo e das amostras nos béqueres.	71
Figura 33. Preenchimento dos béqueres com o solo preparado.....	71
Figura 34. Acondicionamento dos béqueres na câmara com controle de umidade e temperatura.	71
Figura 35. Câmara de envelhecimento artificial.	72
Figura 36. Espectro de RMN de ^1H típico de óleos vegetais.....	81
Figura 37. Espectro de RMN ^1H do OL.	83
Figura 38. Espectro de RMN ^1H do OM.	83
Figura 39. Área ampliada entre 0,8 e 1,50 ppm dos espectros de RMN ^1H do: (a) óleo de linhaça, ¹¹¹ (b) OL e (c) OM.....	84
Figura 40. Área ampliada entre 1,9 e 3,10 ppm dos espectros de RMN ^1H do: (a) óleo de linhaça, ¹¹¹ (b) OL e (c) OM.....	86
Figura 41. Espectros vibracionais FTIR do (a) OL e (b) OM.	89
Figura 42. Espectros Raman do (a) OL e do (b) OM.....	91
Figura 43. Diagrama esquemático da reação de epoxidação com ácido peracético gerado <i>in situ</i>	93
Figura 44. Variação do índice de OH em função do tempo da reação de hidroxilação do OL.	94
Figura 45. Variação do índice de OH em função do tempo da reação de hidroxilação do OM.	95
Figura 46. Comparação da variação do índice de OH do (■) OL e do (●) OM como uma função do tempo.....	95
Figura 47. Diagrama simplificado dos orbitais moleculares do eteno.....	96
Figura 48. Variação do IOH em função do tempo, durante a hidroxilação, para o OL(HLOE)	97
Figura 49. Perfil da concentração de reagentes e produtos para o caso simultâneo de transferência de massa e reação química	98
Figura 50. Espectro de RMN ^1H do polioli originado do OL para o tempo de reação de 300 min.....	102
Figura 51. Espectro de RMN ^1H do polioli originado do OM para o tempo de reação de 300 min.....	102
Figura 52. Espectros no FTIR do (a) OL e seu polioli, (b) OM e seu polioli e dos (c) polióis do OL e OM.	104
Figura 53. Espectros FTIR de polióis do óleo de soja	105
Figura 54. Viscosidade do (a) OL ($\mu \cong 34$ cP) e do (b) OM ($\mu \cong 44$ cP) em função da tensão de cisalhamento a 28 °C, associada às barras de erro das medidas experimentais.	110

Figura 55. Viscosidade do (a) poliol do OL ($\mu \cong$ de 1498 cP) e (b) do poliol do OM ($\mu \cong$ 657 cP) em função da tensão de cisalhamento a 28 °C, associada às barras de erro das medidas experimentais.	111
Figura 56. Viscosidade do poliol do OM em função da taxa de cisalhamento, para três diferentes variações de umidade: (●) 100, (■) 70 e (▲) 17%. As linhas horizontais tracejadas representam os valores médios das viscosidades de cisalhamento: (●) $\mu \cong$ 312 cP; (■) $\mu \cong$ 553 cP; (▲) $\mu \cong$ 628 cP	113
Figura 57. Viscosidade adimensional do poliol como uma função do tempo de secagem adimensional	113
Figura 58. Espectros FTIR (a) do MDI e (b) dos polióis do OL e do OM.....	116
Figura 59. Espectros no FTIR de acompanhamento das reações de cura das PU's: (a) PUOL1A; (b) PUOL2A; (c) PUOL1B e (d) PUOL2B.	116
Figura 60. (a) Trietanolamina e (b) TEDA	118
Figura 61. Espectros no FTIR de adesivos de PU, obtidos sem catalisador e com catalisador (TEDA), após 4 h de cura.....	119
Figura 62. Espectros no FTIR de acompanhamento das reações de cura das PU's: (a) PUOM1A; (b) PUOM2A; (c) PUOM1B e (d) PUOM2B.	119
Figura 63. Imagens digitais das PU's: (a) PUOL1A, (b) PUOL2A, (c) PUOM1A e (d) PUOM2A.....	120
Figura 64. Imagens digitais das PU's: (a) PUOL1B, (b) PUOL2B, (c) PUOM1B e (d) PUOM2B.....	121
Figura 65. Micrografias por MEV das PU's: (a) PUOL1A; (b) PUOL2A; (c) PUOL1B e (d) PUOL2B.....	122
Figura 66. Micrografias por MEV das PU's: (a) PUOM1A; (b) PUOM2A; (c) PUOM1B e (d) PUOM2B.....	122
Figura 67. PU sintetizada com poliol do óleo de canola.....	123
Figura 68. Micrografia de uma PU com 4% de água.....	124
Figura 69. Micrografias por MEV de PU's das formulações: (a) 1; (b) 2; (c) 3, x50, e (d) 2, x200, obtidas de polióis poliésteres petroquímicos (Diexter G210 e Dixter G173).....	124
Figura 70. Imagens das PU's obtidas em uma lupa: (a) PUOL1A; (b) PUOL2A; (c) PUOL1B e (d) PUOL2B. Ampliação: x8.	125
Figura 71. Imagens das PU's obtidas em uma lupa: (a) PUOM1A; (b) PUOM2A; (c) PUOM1B e (d) PUOLM2B. Ampliação: x8.	126
Figura 72. Curvas DTG de óleos comerciais, estudados por Santos <i>et al.</i> (2002).....	129
Figura 73. Curvas TG/DTG do (a) OL e (b) OM. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	130
Figura 74. Curvas TG/DTG do (a) poliol do OL e (b) poliol do OM. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	131
Figura 75. Curvas TG de polióis originados do óleo de soja. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	133
Figura 76. Curvas DTG de polióis originados do óleo de soja. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	133
Figura 77. Curvas TG/DTG da: (a) PUOL1A, (b) PUOL2A, (c) PUOM1A e (d) PUOM2A. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	134

Figura 78. Curvas TG/DTG da: (a) PUOL1B, (b) PUOL2B, (c) PUOM1B e (d) PUOM2B. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.	138
Figura 79. Curvas TG de PU's obtidas de polióis halogenados e não halogenados.....	141
Figura 80. Curvas DTG de PU's obtidas dos óleos de mamona e soja e do PPO.....	142
Figura 81. Formas polimórficas α , β' e β	143
Figura 82. Curvas DSC do: (a) OL e (b) OM. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	144
Figura 83. Curva DSC de fusão do ácido oléico.....	146
Figura 84. Curvas DSC dos polióis obtidos a partir do: (a) OL e (b) OM. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	147
Figura 85. Curvas DSC de polióis: (a) obtidos a partir do óleo de soja e (b) de diversos óleos vegetais.....	148
Figura 86. Dependência dos módulos E' e E'' em materiais poliméricos com a variação da frequência e da temperatura: $f_1 > f_2 > f_3$ e $T_1 < T_2 < T_3$	151
Figura 87. Ensaio dinâmico-mecânico em material viscoelástico no modo de: (a) oscilação forçada; (b) oscilação livre e (c) deformação sofrida por amostra viscoelástica, quando submetida a uma tensão senoidal em um ensaio do tipo tração.....	152
Figura 88. Variação do módulo de armazenamento ($\text{Log } E'$) em função da temperatura para: (a) PUOL1B e PUOL2B e (b) PUOM1B e PUOM2B.....	153
Figura 89. Variação da $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) PUOL1B e PUOL2B e (b) PUOM1B e PUOM2B.....	155
Figura 90. Curvas de E' versus temperatura para diferentes PU's.....	157
Figura 91. (a) Variação de $\text{Log } E'$ em função da temperatura para PU's curadas a 60 °C e 24h. PU01 (IOH = 104 mg KOH/g e TDI), PU02 (IOH = 136 mg KOH/g e TDI), PU03 (IOH 152 mg KOH/g e TDI), PU04 (IOH = 162 mg KOH/g e TDI), PU05 (IOH = 104 mg KOH/g e HDI), PU06 (IOH = 104 mg KOH/g e MDI); (b) Variação de $\text{Log } E'$ em função da temperatura para PU's curadas a 100 °C com 15 (PU07), 24 (PU08) e 48 h (PU09).....	159
Figura 92. Imagens digitais das PU's degradadas em solo: (a) PUOL1A, PUOL2A, PUOM1A e PUOM2A por 40 dias; e (b) PUOL1A, (c) PUOL2A, (d) PUOM1A e (e) PUOM2A por 120 dias.....	161
Figura 93. Espectros vibracionais FTIR das PU's submetidas à degradação em solo: (a) PUOL1A, (b) PUOL2A, (c) PUOM1A e (d) PUOM2A.....	163
Figura 94. Micrografias por MEV das PU's submetidas à degradação em solo em: (a) PUOL1A e (b) PUOL2A, 40 dias; (c) PUOL1A e (d) PUOL2A, 80 dias; (e) PUOL1A e (f) PUOL2A, 120 dias. Ampliações: x100, x500 e x1000.	164
Figura 95. Micrografias por MEV das PU's submetidas à degradação em solo: (a) PUOM1A e (b) PUOM2A, 40 dias; (c) PUOM1A e (d) PUOM2A, 80 dias; (e) PUOM1A e (f) PUOM2A, 120 dias. Ampliações: x44, x100, x500, x1000 e x3000.	165
Figura 96. Curvas TG/DTG das PU's submetidas à degradação em solo: (a) PUOL1A e (b) PUOL2A, 40 dias; (c) PUOL1A e (d) PUOL2A, 80 dias; (e) PUOL1A e (f) PUOL2A, 120 dias. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.	166

Figura 97. Curvas TG/DTG das PU's submetidas à degradação em solo: (a) PUOM1A e (b) PUOM2A, 40 dias; (c) PUOM1A e (d) PUOM2A, 80 dias; (e) PUOM1A e (f) PUOM2A, 120 dias. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.	170
Figura 98. Espectros vibracionais FTIR das PU's submetidas à foto-oxidação: (a) PUOL1A, (b) PUOL2A, (c) PUOM1A e (d) PUOM2A.....	173
Figura 99. Imagens obtidas em uma lupa das PU's submetidas à foto-oxidação: (a) PUOL1A e (b) PUOL2A, 30 dias; (c) PUOL1A e (d) PUOL2A, 60 dias; (e) PUOL1A e (f) PUOL2A, 90 dias. Ampliação: x8.....	175
Figura 100. Imagens obtidas em uma lupa das PU's submetidas à foto-oxidação: (a) PUOM1A e (b) PUOM2A, 30 dias; (c) PUOM1A e (d) PUOM2A, 60 dias; (e) PUOM1A e (f) PUOM2A, 90 dias. Ampliação: x8.	176
Figura 101. Curvas TG/DTG das PU's submetidas à foto-oxidação: (a) PUOL1A e (b) PUOL2A, 30 dias; (c) PUOL1A e (d) PUOL2A, 60 dias; (e) PUOL1A e (f) PUOL2A, 90 dias. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.....	177
Figura 102. Curvas TG/DTG das PU's submetidas à foto-oxidação: (a) PUOM1A e (b) PUOM2A, 30 dias; (c) PUOM1A e (d) PUOM2A, 60 dias; (e) PUOM1A e (f) PUOM2A, 90 dias. Taxa de aquecimento: 10 °C/min.	180

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Representação de abertura de anéis epóxidos com ácidos, água e álcool	26
Esquema 2. Representação de abertura de anéis epóxidos via hidrogenólise	27
Esquema 3. Representação da hidroformilação de óleos vegetais insaturados	28
Esquema 4. Proposta mecanística da reação de hidroxilação de um triglicerídeo por meio de perácido orgânico	30
Esquema 5. Representação genérica da formação de PU's	34
Esquema 6. Proposta mecanística para reação de formação da PU	34
Esquema 7. Representação da reação de isocianato com água	37
Esquema 8. Representação da reação entre isocianatos e grupos uretanas ..	38
Esquema 9. Representação da reação entre isocianatos e grupos uréia	38
Esquema 10. Representação da reação de isocianatos com ácidos carboxílicos	38
Esquema 11. Representação da dimerização de isocianatos	38
Esquema 12. Representação da trimerização de um isocianato.....	39
Esquema 13. Representação esquemática das etapas de iniciação, propagação e terminação que ocorrem na fotodegradação	48
Esquema 14. Equação química de dissociação das ligações uretanas em isocianato e álcool e reassociação de ligações uretanas.....	135
Esquema 15. Equação química de decomposição das ligações uretanas para formar amina primária e olefina	135
Esquema 16. Equação química de decomposição das ligações uretanas para formar amina secundária.....	135
Esquema 17. Representação das reações fotoquímicas de Norrish tipo I, II e processo de abstração de hidrogênio	173

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AEA - agentes de expansão auxiliares
ANP - Agência Nacional do Petróleo
AOCS – American Oil Chemical Society
ASA – mistura água-surfactante-amina
ASTM – American Society for Testing and Materials
BG - butileno glicol
CAMPESTRE - Campestre Indústria e Comércio de Óleos Vegetais Ltda
CDCl₃ - clorofórmio deuterado
CENARGEN - Centro Nacional de Pesquisa de Recursos Genéticos e Biotecnologia
CFCl - clorofluorocarbonos
CG – cromatografia gasosa
cP - centipoise
Da - Dalton
DMA – análise dinâmico-mecânica
DMM – distribuição de massa molar
DMTA - análise termodinâmico-mecânica
DRX - difratometria de raios X
DSC – calorimetria exploratória diferencial
DTG – termogravimetria derivada
DHA – docosahexenóico
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa e Agropecuária
EPA - eicosapentenoico
FTIR – espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
GPC – cromatografia de permeação em gel
HCFCs - hidroclorofluorocarbonos
HDI – 1,6-hexametilenodiisocianato
HFCs - hidrofluorocarbonos
HMB - hexametilbenzeno
HPLC - *high performance liquid chromatography*
ICTAC - *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*

IOH – índice de hidroxila
IV – infravermelho
LabCat - Laboratório de Catálise
LabPol - Laboratório de Pesquisa em Polímeros
LAPAC - Laboratório de Pesquisas e Análises de Combustíveis
MDI – 4,4-difenilmetanodiisocianato
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MM – massa molar média
 M_n – massa molar numérica média
 M_w – massa molar ponderal média
OL – óleo da semente de linhaça
OLVEPIN - Olvepin Indústria de Óleos Vegetais Pindorama Ltda
OM – óleo da semente de maracujá
PEA - polietileno adipato
PPO – propileno glicol
PS – poliestireno
PU – poliuretana
PUOL1A – PU originada do OL, razão molar 0,8, obtida pela formulação A
PUOL1B - PU originada do OL, razão molar 0,8, obtida pela formulação B
PUOL2A - PU originada do OL, razão molar 1,2, obtida pela formulação A
PUOL2B - PU originada do OL, razão molar 1,2, obtida pela formulação B
PUOM1A - PU originada do OM, razão molar 0,8, obtida pela formulação A
PUOM1B - PU originada do OM, razão molar 0,8, obtida pela formulação B
PUOM2A - PU originada do OM, razão molar 1,2, obtida pela formulação A
PUOM2B - PU originada do OM, razão molar 1,2, obtida pela formulação B
PUCRS - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PVC - poli(cloreto de vinila)
RDC - Resolução da Diretoria Colegiada
rf - radiofrequência
RMN – ressonância magnética nuclear
SEC - cromatografia de exclusão por tamanho
TDI – 2,4-toluenodiisocianato
 T_d – temperatura de decomposição
TEDA - trietilenodiamina

TG - termogravimetria

T_g – temperatura de transição vítrea

THF – tetrahidrofurano

TMA - análise termomecânica

UFPA - Universidade Federal do Pará

UNICAMP – Universidade de Campinas

Univille - Universidade da Região de Joinville

UV – ultravioleta

VORTEX - Laboratório de Pesquisa em Mecânica dos Fluidos de Escoamentos

Complexos

μ - viscosidade

Capítulo 1
Introdução

1. INTRODUÇÃO

Após a II Guerra Mundial, os sistemas de fabricação de materiais poliméricos, que tinham o petróleo como principal matéria-prima, possibilitaram a produção de polímeros em grande escala. Esses, por sua vez, revolucionaram o mundo, pelo conforto e praticidade que proporcionavam, como também, pela possibilidade de serem fabricados a custo reduzido, com propriedades interessantes, tais como: leveza, durabilidade e boa resistência.¹

Embora esses materiais tenham trazido muitos benefícios à vida moderna, o seu uso intensificado e indiscriminado desencadeou problemas, como a deterioração do meio ambiente, por acúmulo de lixo nos aterros sanitários, provocado por sua alta resistência à degradação. Além disso, o esgotamento de recursos fósseis contribui para sua escassez.¹

Assim, com a crescente preocupação mundial em preservar o meio ambiente, torna-se indiscutível a necessidade da utilização de recursos renováveis, que não provoquem agressões ao meio ambiente e representem uma alternativa de grande potencial econômico para obtenção de novos materiais, principalmente, pelo fato de apresentarem propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica.² Portanto, a busca de materiais alternativos tornou-se vital para a sobrevivência das indústrias, em um mercado globalizado e competitivo.

Os óleos vegetais são matérias-primas renováveis e apresentam-se como potencial promissor para síntese de materiais poliméricos, pelo fato de apresentarem ampla disponibilidade, baixo custo, facilidade de processamento, baixa toxicidade, baixo índice de formação de resíduos durante a produção e, sobretudo, pela possibilidade de serem biodegradáveis, acarretando em uma menor geração de resíduos para o meio ambiente.³

O óleo da semente de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) é um triglicerídeo, sendo um dos óleos mais empregados na formulação de tintas que, comparado a outros óleos comuns, apresenta melhor desempenho no que diz respeito à preparação de resinas e vernizes, por apresentar em sua composição elevado índice de insaturação, que o classifica como óleo secante.⁴⁻⁶

O óleo obtido das sementes do maracujá (*Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Degener) tem elevado percentual de insaturação e é também caracterizado como óleo secante, o que proporciona facilidade de reações de polimerização.⁷

Em virtude de apresentarem grande versatilidade e aplicação, as poliuretanas (PU's) constituem um dos mais importantes grupos de plásticos.³ Por isso, esses materiais têm sido objeto de pesquisa no âmbito industrial e acadêmico, podendo ser amplamente utilizadas como espumas rígidas e flexíveis e também empregadas como elastômeros, fibras, lacas e adesivos.⁸

Pesquisas voltadas para o desenvolvimento de produtos obtidos a partir de recursos renováveis, com aplicação industrial, são relevantes, pois são matérias-primas que apontam para um futuro de sustentabilidade global.³

1.1. Justificativa

O Laboratório de Pesquisa em Polímeros (LabPol) do Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) vem desenvolvendo pesquisas com a finalidade de obter novos materiais, valorizando culturas como os óleos de buriti, baru, açaí, linhaça, maracujá, macaúba e pequi, aumentando assim o valor agregado dessas matérias-primas. Esses óleos são matérias-primas potenciais para síntese de materiais poliméricos e para modificações das propriedades de alguns polímeros de origem petroquímica.

A síntese de PU's a partir de óleos vegetais é uma técnica já reconhecida como viável e em poucos anos poderá ser desenvolvida em larga escala, pela abundância desses recursos, que apresentam características propícias para síntese de PU's. Além disso, as PU's obtidas apresentam propriedades interessantes, quando comparadas aos materiais semelhantes obtidos de recursos fósseis.

Como é crescente a demanda pela utilização de recursos renováveis, bem como pelo aproveitamento de resíduos, no contexto sócio-econômico, é muito importante a busca de alternativas que minimizem os impactos ambientais e que promovam o desenvolvimento sustentável. Isso melhora o

gerenciamento de resíduos e promove o aproveitamento de subprodutos, como as sementes do maracujá.

Nos últimos anos, tem sido crescente a importância da cultura do maracujazeiro no Brasil, sendo expressiva fonte de renda para produtores e importante fonte de divisas para o país.⁹ A importância econômica do fruto do maracujá se dá principalmente pela produção do suco concentrado,¹⁰ embora, o valor nutritivo das cascas já tenha sido avaliado no Brasil e no exterior, sendo aprovado para suplementação da alimentação animal.

Para a alimentação humana, foi constatado que a casca do maracujá-amarelo na produção de geléia resultou num produto de cor e sabor agradáveis.^{10,11} Por outro lado, as sementes podem ser utilizadas para extrair o óleo que é de grande importância na indústria farmacêutica e cosmética. O uso do óleo para síntese de materiais agrega mais valores a essa cultura, por ser uma matéria-prima promissora e que ainda não é testada para esse fim.

O aproveitamento de resíduos agroindustriais de frutos no Brasil é ainda pouco explorado e com poucas pesquisas nessa área. Contudo, a exigência e a necessidade que se tem da introdução de novos produtos no mercado que reduzam os níveis de desperdícios, resultam em pesquisas que possam contribuir de maneira significativa para esse propósito.

O óleo de linhaça tem sido muito estudado no desenvolvimento de materiais poliméricos. Nessa pesquisa, esse óleo foi utilizado na síntese de PU's, como material de referência para as PU's obtidas a partir do óleo da semente de maracujá, uma vez que a literatura não apresenta relatos sobre a produção de materiais poliméricos a partir do óleo de maracujá.

1.2. Objetivos do Trabalho

1.2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo a síntese e caracterização de PU's a partir dos polióis dos óleos das sementes de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Degener).

1.2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar os óleos vegetais por cromatografia gasosa (CG), análises físico-químicas, cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia Raman e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H , termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscosidade e massa específica.
- Sintetizar polióis derivados por meio da reação de hidroxilação, pelo método de geração de perácido *in situ*.
- Caracterizar polióis por GPC, FTIR, RMN ^1H , TG, DTG, DSC, viscosidade e massa específica.
- Sintetizar as PU's e caracterizá-las por TG, DTG, DSC, análise dinâmico-mecânica (DMA), FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estereomicroscopia.
- Realizar testes de degradação em solo e de envelhecimento acelerado nas PU's e caracterizá-las por TG, FTIR, MEV e estereomicroscopia.

1.3. Estrutura do Trabalho

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

No segundo capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os aspectos principais do trabalho. Será feita uma abordagem sobre óleos vegetais, com ênfase nos óleos de linhaça e de maracujá, polióis, PU's e os métodos de degradação em solo e foto-oxidação.

O terceiro capítulo trata da parte experimental, onde estão descritos os reagentes e as metodologias para obtenção dos polióis e das PU's, as técnicas e equipamentos utilizados na caracterização dos materiais desse trabalho.

O quarto capítulo apresenta os resultados obtidos e as discussões dos óleos vegetais, dos polióis e PU's em estudo.

Por fim, o quinto capítulo apresenta as principais conclusões advindas dessa pesquisa e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

No século XIX, a indústria química promoveu a substituição de diversas matérias-primas utilizadas até então. No início, dependia, principalmente, do carvão, seguido do óleo mineral. Porém, a partir dos anos 50, foi retomado o uso de recursos renováveis (Figura 1), sendo uma tendência crescente.¹²

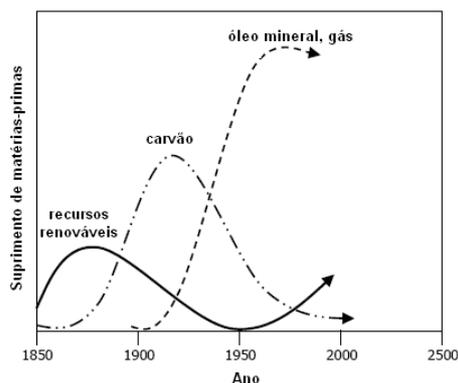


Figura 1. Utilização de matérias-primas pela indústria química nos dois últimos séculos.¹²

Nos últimos anos, o uso excessivo de recursos naturais não renováveis intensificou sua diminuição, contribuindo para deterioração do meio ambiente. Suas inevitáveis conseqüências têm motivado estudiosos em todo mundo para obter mecanismos que diminuam os efeitos nocivos causados ao meio ambiente. Nesse sentido, duas proposições estão intimamente relacionadas: a utilização de recursos renováveis e o desenvolvimento sustentável.^{11,12}

O desenvolvimento sustentável tornou-se grande aspiração nos dias atuais, pelo fato de ser capaz de suprir as necessidades das gerações atuais, sem comprometer a capacidade de atender às necessidades das futuras gerações.^{11,12}

Associando o desenvolvimento sustentável ao progresso da Química e ao desenvolvimento de tecnologias pela indústria, a utilização de recursos renováveis, como os óleos vegetais e gorduras, faz-se necessária pelo fato desses apresentarem inúmeras vantagens. A crescente compreensão da natureza química dessas matérias-primas permitiu que a sua utilização fosse consideravelmente expandida. Esses recursos têm desempenhado importante

papel e estão sendo amplamente utilizados para diversos fins, por exemplo, alimentícios, energéticos (combustível), cosméticos, lubrificantes e para indústria de tintas e vernizes, além do desenvolvimento progressivo de novos materiais.¹³

A obtenção desses materiais, especialmente os que sejam originados de fontes renováveis, sugere uma perspectiva de que possam apresentar caráter biodegradável, garantindo melhor gerenciamento de resíduos.^{11,12}

Em 2002, a produção mundial de recursos renováveis atingiu mais de 110 milhões de toneladas, sendo os óleos vegetais, a fração principal desse montante (80%). No entanto, apenas 15% desse percentual foi usado como precursor para síntese de materiais poliméricos.¹⁴ Nos últimos tempos, diversas rotas químicas, utilizando óleos vegetais com índices de insaturação variados, foram desenvolvidas e serviram como base para polímeros, adesivos e compósitos, todos com propriedades e aplicações específicas.¹¹

Com o aumento da produção industrial de alimentos, as indústrias alimentícias brasileiras produzem resíduos de frutos, por meio do processamento dos mesmos para obtenção de sucos naturais e concentrados, doces em conserva, polpas e extratos que muitas vezes, possuem sementes oleaginosas, geralmente descartadas, mas que são potencialmente promissoras para utilização em diversos fins.

Existem consideráveis perdas de produtos agrícolas nas diversas etapas da cadeia produtiva, desde a produção no campo até o momento de consumo, passando pela elevada geração de resíduos no processamento agroindustrial de produtos. Estima-se que o aproveitamento das matérias-primas vegetais não ultrapasse 80 a 85% e que os resíduos gerados cheguem a 30%.¹⁵ O aproveitamento desses resíduos abrange questões econômicas e sociais, pois minimiza o desperdício e o acúmulo de lixo orgânico, além de contribuir com a manutenção e preservação ambiental.

Pesquisas recentes indicaram que as sementes do tomate, da laranja, e da goiaba são fontes de óleo, que contêm alto teor de ácidos graxos insaturados. O maracujá, por sua vez, após o processamento, gera subprodutos, como as sementes, que são importante fonte de óleo, rico em

ácido linoléico, que o torna promissor para utilização em fins alimentícios, cosméticos e para síntese de materiais poliméricos.^{15,16}

2.2. Óleos e Gorduras Vegetais

Os óleos e as gorduras de origem vegetal ou animal, designados como lipídeos, constituem um grupo quimicamente heterogêneo de substâncias não solúveis em água, mas solúveis em solventes apolares.^{3,17-19} Os óleos e as gorduras ocorrem naturalmente e em uma ampla faixa de recursos, mas com maior frequência em sementes e polpas de alguns frutos, como também em animais e em menor proporção em raízes, caules e flores. No entanto, somente uma parte desses recursos tem importância econômica.³ Os óleos vegetais encontram-se amplamente distribuídos na natureza, podendo ser de origem glicerídica ou não.^{3,20,21} Nesse estudo, ênfase especial será dada aos óleos de natureza glicerídica.

Os lipídeos que apresentam estruturas moleculares consideradas mais simples são os triglicerídeos ou triacilgliceróis. Um triglicerídeo pode apresentar em sua molécula, combinações de ácidos graxos idênticos (também conhecidos como monoácidos) ou diferentes (poliácidos), de forma que as três moléculas de ácidos estão esterificadas em uma molécula de glicerol, como mostra a Figura 2.^{3,18,19,22}

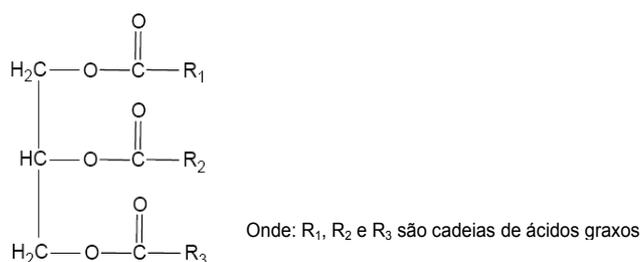


Figura 2. Representação da estrutura molecular de um triglicerídeo.³

Quimicamente, os glicerídeos são classificados como ésteres, onde o componente alcoólico é o glicerol e o derivado arila é formado por ácidos graxos que são ácidos carboxílicos com cadeias acíclicas, que variam no comprimento, de dois a vinte e dois (C₂ a C₂₂). As cadeias acíclicas não são ramificadas, podendo ser completamente saturadas ou conter uma ou mais insaturações – bem como grupo hidroxila, cetônico, epóxi, entre outros.^{3,18,19,23}

Os ácidos graxos apresentam cadeias que são classificadas como curtas (C₂ a C₆), médias (C₈ a C₁₂) e longas (C₁₄ a C₂₂).³

Ácidos graxos com cadeias longas não polares resultam em espécies poucos solúveis em água, pois quanto maior a cadeia desses ácidos e menor a quantidade de insaturações, menor será a solubilidade do ácido graxo em água.^{3,18} Outra propriedade interessante de ser observada é o ponto de fusão dos ácidos graxos, que para os saturados é muito superior ao dos insaturados (Tabela 1).^{3,18,19,22} Isso ocorre, devido aos diferentes graus de organização das moléculas de ácidos graxos (Figura 3) e em decorrência do aumento do comprimento da cadeia.^{3,18,19,22}

Tabela 1. Estrutura, nomenclatura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos.¹⁸

Símbolo ^(a)	Fórmula molecular	Nome sistemático/comum	Ponto de fusão (°C)
12:0		dodecanóico/Láurico	44
14:0		tetradecanóico/Mirístico	54
16:0		hexadecanóico/ Palmítico	63
18:0		octadecanóico/ Esteárico	70
18:1		<i>cis</i> 9-octadecenóico/ 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/Araquidônico	-49

^(a)Número de átomos de carbono:número de ligações duplas

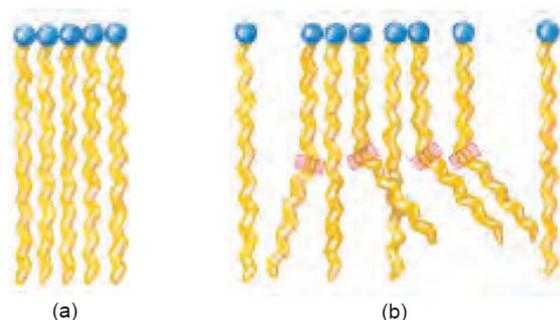


Figura 3. Representação da organização de ácidos graxos: (a) ácidos graxos saturados empacotados em ordem quase cristalina; (b) mistura de ácidos graxos saturados e insaturados. A presença de ligações duplas *cis*, interferem no empacotamento, resultando em agregados menos estáveis.¹⁸

Em uma molécula de triglicerídeo que apresenta combinações saturadas, a rotação livre em torno de cada ligação carbono-carbono resulta em uma cadeia com grande flexibilidade e conformação mais estável em toda sua extensão (Figura 4a), na qual o impedimento estérico dos átomos vizinhos é minimizado.^{3,18,19} Essas moléculas organizam-se em ordem quase cristalina, por meio de interações *van der Waals*, conduzindo a elevados pontos de fusão, apresentando-se como cristais e classificadas como gorduras.

Por outro lado, os ácidos graxos insaturados, possuem ligações duplas com configuração *cis* que forçam o dobramento da cadeia e interferem na organização (Figura 4b). Essa interferência é mais pronunciada, quando o número de ligações duplas aumenta.^{3,18,19} Por isso, as interações de *van der Waals* em ácidos graxos insaturados são mais fracas e seus pontos de fusão ocorrem em temperaturas menores que dos ácidos graxos saturados, e diminuem com o aumento das insaturações. Eles apresentam-se na forma líquida e são classificados como óleos.^{3,19}

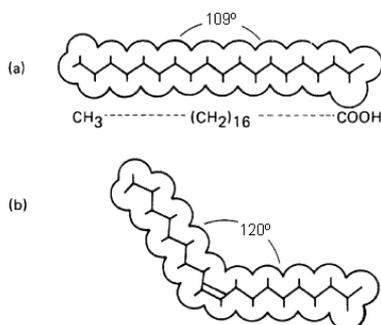


Figura 4. Representações típicas de cadeias: (a) saturadas e (b) insaturadas.¹⁹

Outro importante aspecto dos ácidos graxos insaturados são as formas isoméricas que podem ser posicionais (Figura 5) ou estereoisoméricas (Figura 6).¹⁹

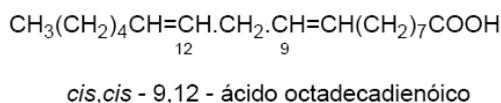


Figura 5. Isomerismo posicional de ácidos graxos insaturados.¹⁹

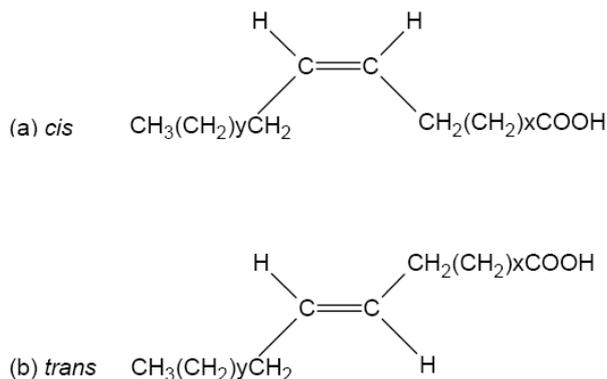


Figura 6. Estereoisomerismo geométrico de ácidos graxos insaturados (a) *cis* e (b) *trans*.¹⁹

As propriedades físicas, químicas, organolépticas e funcionais dos óleos e gorduras vegetais, tais como viscosidade, plasticidade, emulsificação, dentre outras, são determinadas pelos seus ácidos graxos e, por conseguinte, pela sua posição na molécula do triglicerídeo, pelo comprimento da cadeia carbônica, pelo número e posição das ligações duplas e pela configuração *cis* ou *trans*.^{3,12,18,19}

Além desses fatores, a composição química dos óleos vegetais obtidos a partir de sementes, polpa de frutos e nozes dependerá também das condições climáticas, tipo de solo, maturidade da planta, condições microbiológicas, variação genética da planta e também do modo de extração do óleo. Normalmente, a extração e o processamento de óleos e gorduras consistem de uma série de operações unitárias que envolvem algum tipo de purificação para remover impurezas ou para atender a alguma especificação.³ Os componentes primários dos óleos vegetais são os triglicerídeos, mas em sua composição há também quantidades variadas de componentes secundários, muitos dos quais podem comprometer sua qualidade e suas propriedades físicas e químicas.³

As moléculas de triglicerídeos possuem diversos pontos/locais/sítios (Figura 7) por onde podem ocorrer várias reações químicas: (a) grupo éster; (b) ligações duplas C=C; (c) posições alílicas e (d) a posição α aos grupos acilas. Os sítios b e c os tornam quimicamente mais reativos que os formados por ácidos graxos saturados e, essa reatividade aumenta com o aumento de ligações duplas. Dependendo da sua estrutura, o óleo pode ser utilizado diretamente para reação de polimerização, ou pode-se modificar a sua estrutura com grupos polimerizáveis por várias técnicas de síntese.¹²

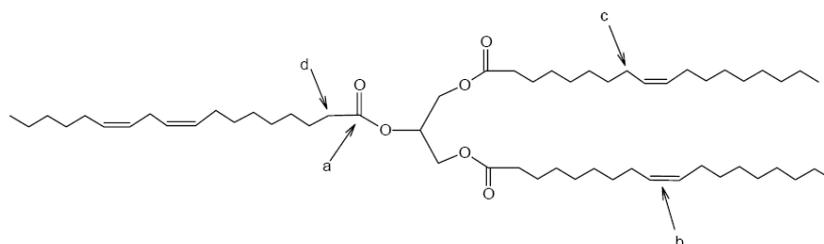


Figura 7. Posições reativas nos triglicerídeos: (a) grupo éster; (b) ligações duplas C=C; (c) posições alílicas e (d) posições α aos grupos acilas.¹²

As reações de oxidação, polimerização e hidrogenação são mais propícias de ocorrer, devido a essa maior reatividade.³

Os ácidos graxos insaturados são classificados como monoinsaturados e poliinsaturados. O ácido graxo monoinsaturado mais conhecido é o ácido oléico, e os poliinsaturados que se destacam são os ácidos linoléico e linolênico. Além desses, alguns óleos encontrados em espécies marinhas, como algas, microalgas, fitoplâncton, peixes e crustáceos, possuem ácidos graxos com maior número de carbonos e com mais de três ligações duplas.^{3,11,19} As ligações duplas dos ácidos graxos poliinsaturados em geral, são não conjugadas (-CH=CH-CH=CH-) e estão situadas em posições definidas, ou seja, nos carbonos C9, C12 e C15.^{3,19}

Os ácidos graxos contribuem com cerca de 95% do peso total de uma molécula triglicerídica e diversos tipos de ácidos graxos podem ser encontrados nos óleos conhecidos. Porém, um dos parâmetros determinantes e que mais afetam as propriedades dos óleos é o grau de insaturação, que é medido pelo índice de iodo. Com base no índice de iodo, os óleos são classificados como secantes (índice acima de 130 cg de I₂ em 100 g de

amostra ou $\text{cg I}_2/100\text{g}$); semi-secantes (índice varia entre 90 e 130 $\text{cg I}_2/100\text{g}$) e não secantes (índice inferior a 90 $\text{cg I}_2/100\text{g}$).^{3,23} O alto percentual de ácidos graxos poliinsaturados é responsável pela principal característica dos óleos secantes, sendo inclusive a base da química desses materiais, pois está diretamente relacionado à polimerização.²⁴

2.3. Óleo da Semente de Linhaça (*Linum usitatissimum* L.)

De origem asiática, o *Linum usitatissimum* L., que pertence à família das *Lináceas*, é uma das herbáceas mais antigas da história da humanidade. Há aproximadamente 7.000 anos é cultivada na Babilônia, Mesopotâmia e Egito e, desde então, vem sendo cultivada em quase todos os lugares do mundo, crescendo em climas tropicais, mas, principalmente, em climas temperados e em muitas variedades.²⁵⁻²⁸

Os quatro maiores produtores mundiais de linhaça são: Canadá, Estados Unidos, Índia e China. A sua produção varia entre 2.300.000 e 2.500.000 toneladas anuais, sendo o Canadá o principal produtor. Na América do Sul, os maiores produtores são a Argentina, com cerca de 80.000 ton/ano e o Brasil, que apresenta baixa produção, com cerca de 21.000 ton/ano. No Brasil, o plantio ocorre no outono, período compreendido entre os meses de abril a junho, principalmente no Rio Grande do Sul, sendo que a colheita se dá na primavera e no verão. Até 2005, no Brasil, a cultura convencional era da linhaça marrom, pela adaptação ao clima, ao solo e às técnicas de manuseio. Contudo, no final de 2006 ocorreu a primeira colheita de 100 toneladas da variedade dourada, que até então era importada do Canadá.^{22,27}

A linhaça apresenta diversas utilidades. Do caule são retiradas as fibras para tecer o linho, tecido nobre e muito valorizado no mercado. As sementes são utilizadas como complemento alimentar, sendo adicionadas em pães, bolos e biscoitos, ou ainda misturadas cruas aos cereais, proporcionando equilíbrio nutricional. Medicinalmente, são utilizadas na prevenção de distúrbios gástricos, indigestão, úlceras duodenais, atuando também como laxante suave. Além disso, o farelo das sementes é utilizado como complemento para ração animal. Das sementes é extraído o óleo, que é utilizado nas indústrias alimentícias, de tintas e vernizes, além da indústria de cosméticos.^{22,29}

A planta da linhaça é caracterizada por apresentar uma altura entre 40 e 80 cm, caule reto, folhas alongadas e estreitas, flores azul-claro, com cinco pétalas (Figura 8a). O fruto é uma cápsula globulosa (Figura 8b), também conhecida como cachopa, que contém de sete a onze sementes.²²



Figura 8. (a) Flores da *Linum usitatissimum* L. (linhaça) e (b) cápsula globulosa madura.^{27,30}

A semente da linhaça (Figura 9) é plana e oval, com borda pontiaguda e dimensões de aproximadamente 2,5 x 5,0 x 1,5 mm. Apresenta textura lisa e brilhante e, um sabor agradável que lembra o de nozes. Sua cor pode variar de marrom-avermelhado ao amarelo brilhante, em função do teor de pigmento de cada variedade e das técnicas de cultivo utilizadas. Excetuando-se o teor de pigmentos, não há, contudo, diferenças significativas entre as composições dos dois tipos de sementes (Tabela 2), já que ambas contêm os mesmos nutrientes e mantêm o mesmo potencial funcional. Em geral, a semente marrom é oriunda de variedade de linhaça cultivada em regiões de clima quente e úmido e a dourada em regiões frias.²²



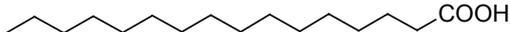
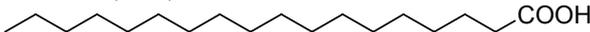
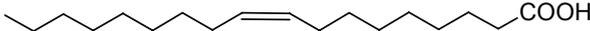
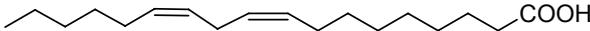
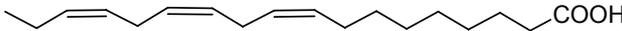
Figura 9. Sementes de linhaça marrom.³⁰

Tabela 2. Comparação entre as variedades de sementes de linhaça marrom e dourada.²²

Componentes	Semente marrom	Semente dourada (Canadá)
	gramas/100 g	
Umidade	7,7	7,0
Proteína	22,3	29,2
Lípidios total	44,4	43,6
Ácidos graxos saturados	8,7	9,0
Ácidos graxos monoinsaturados	18,0	23,5
Ácidos graxos poliinsaturados		
Ácido linolênico (ômega-3)	58,2	50,9
Ácido linoléico (ômega-6)	14,6	15,8
Relação ômega-3:ômega-6	4,0	3,2

A semente da linhaça é classificada como oleaginosa, devido ao seu elevado teor de lipídeos, uma variação aproximada de 36 a 42% de óleo, denominado popularmente por óleo de linhaça. Esse óleo constitui uma das maiores fontes de linolênico (18:3) e linoléico (18:2), além de frações de outros ácidos graxos (Tabela 3), estruturalmente organizados na forma de um triglicerídeo,^{26,29,31-34} que o tornou matéria-prima potencialmente atrativa para consumo humano e animal, bem como para produção de tintas, vernizes e síntese de materiais poliméricos.^{22,27,28,29}

Tabela 3. Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo comercial da semente de linhaça.

Ácido graxo (C _{x,y})*	Trucom (2006) ²²	Sharma e Kundu (2006) ³²	Zlatanovic et al. (2004) ³³
Palmitico (C _{16:0}) 	-	6,0	5,48
Estearico (C _{18:0}) 	-	6,0	3,52
Oléico (C _{18:1}) 	18,0	18,0	19,0
Linoléico (C _{18:2}) 	14,6	15,0	16,10
Linolênico (C _{18:3}) 	58,2	53,0	53,73

*C número de átomos de carbono; número de ligações duplas

A Tabela 4 apresenta algumas propriedades físico-químicas do óleo de linhaça. Observa-se que para o óleo de linhaça o índice de iodo é elevado, conferindo-lhe a característica de secante que, quando comparado a outros óleos comuns, apresenta melhor desempenho, por exemplo, no que se refere à preparação de resinas e vernizes, pois é suscetível a autooxidação e polimerização.^{6,35,36}

Tabela 4. Algumas propriedades físico-químicas do óleo de linhaça.

Propriedades físico-químicas	Derksen <i>et al.</i> (1996) ³⁵	CAMPESTRE (2009) ³⁷	OLVEPIN (2009) ³⁸
Índice de iodo (mg I ₂ /100g)	175-204	170 – 203	175
Acidez (óleo refinado) g ácido oléico/100g	-	< 0,15	< 0,15
Índice de saponificação (mg KOH /g)	-	188 – 196	188 - 196
Viscosidade (cP)	40	-	-
Massa específica (g/cm ³) a 25 °C	0,931-0,936	0,924 - 0,930	0,926 – 0,931

O óleo de linhaça é amarelo-dourado, marrom ou âmbar, e deve ser prensado a frio, pois a temperatura é uma variável determinante para acelerar o processo de oxidação do óleo obtido. Além disso, observa-se que com a prensagem na faixa de temperatura de 40 a 45 °C é possível obter rendimentos maiores em termos de quantidades de óleo, comparado à prensagem a 25 °C (Tabela 5).²²

Tabela 5. Rendimento de óleo de linhaça em função do processo de extração.²²

Tipos – condições de extração	Óleo (%)	Farelo (%)
Grau I – prensagem a frio (~ 25 °C)	13 a 15	85
Grau II – prensagem a frio (40-45 °C)	30 a 32	68
Grau III – extração com solvente	40 a 42	58

Os óleos de graus I e II são ideais para o consumo humano e de animais de raça ou de competição. Nesse caso, esses óleos devem ser embalados a vácuo ou em atmosfera inerte e armazenados em local fresco e ao abrigo da luz, permitindo um tempo de estocagem maior. O óleo de grau III, por conter

elevados traços de solventes, é integralmente direcionado à indústria de tintas e vernizes.²²

Os ácidos linolênico e linoléico são precursores dos demais ácidos graxos da família ômega-3 (n-3) e ômega-6 (n-6), respectivamente, e também conhecidos como essenciais, pelo fato do organismo humano não sintetizá-los, tornando-os indispensáveis, principalmente, pela ingestão de alimentos que os tenham em sua composição.²²

O ácido linoléico pode ser encontrado também em abundância em óleos de milho, soja, girassol, e em outros óleos. Enquanto o ácido linolênico é encontrado em concentrações elevadas na semente de linhaça (*Linum usitatissimum* L.). O uso da palavra ômega é uma forma de classificação dos ácidos graxos poliinsaturados. O número que o acompanha significa a posição do carbono que possui a primeira insaturação, numeração diferente daquela proveniente das regras de nomenclatura (Figura 10).^{22,26}

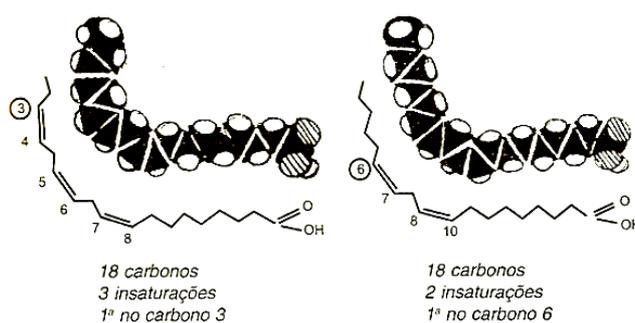


Figura 10. Representação dos ácidos graxos: linolênico (ω -3) e linoléico (ω -6), respectivamente.²²

O ômega-6 sendo o ácido linoléico pode ser convertido enzimaticamente pelo organismo humano em dois ácidos de cadeia longa: EPA (eicosapentênico – C20) e DHA (docosahexenóico – C22). O EPA e o DHA são ácidos graxos de cadeia longa, naturalmente abundantes na carne dos peixes, principalmente aqueles de águas frias e profundas.²²

As prostaglandinas e outros compostos relacionados são conhecidos coletivamente como eicosanóides, pois são todos compostos de C₂₀. Os eicosanóides não são transportados pela corrente sanguínea aos seus sítios de ação e agem localmente, próximos às células que os produzem. No organismo humano, o precursor mais importante do eicosanóide é o ácido araquidônico,

que é poliinsaturado, com quatro insaturações na cadeia carbônica. Dessa forma, o araquidonato é armazenado nas membranas celulares como éster C2 do fosfatidilinositol e de outros fosfolípídeos. Com isso, o resíduo de ácido graxo é liberado pela ação da fosfolipase A₂.

2.4. Óleo da Semente do Maracujá Amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener)

Originário da América Tropical e cultivado principalmente no Brasil, Peru e Colômbia,³⁹ o maracujá (*Passiflora edulis*) é rico em vitamina C, cálcio e fósforo³⁹ e pertence à família *Passifloraceae*, abrangendo 18 gêneros e cerca de 500 espécies.^{40,41}

O gênero *Passiflora* encontra-se largamente distribuído nos trópicos, é composto de 22 subgêneros e 485 espécies, onde 150 a 200 são originárias do Brasil.^{39,42} O maracujazeiro é conhecido como fruto-da-paixão, nome popular pouco usual no Brasil, com origem na correlação da forma da flor com os símbolos da paixão de Cristo (Souza & Meletti 2007 citado por Castro, 2008).⁴³

A taxonomia da família *Passifloraceae* e, especialmente do gênero *Passiflora*, ainda gera dúvidas e controvérsias na denominação de certas formas cultivadas e na definição de suas características agronômicas.⁴⁴⁻⁴⁶ Embora isso ainda ocorra, de acordo com a literatura especializada, sabe-se que existem duas variações da *Passiflora edulis*, que são as espécies mais cultivadas e de maior interesse comercial: o maracujá-amarelo ou azedo (*Passiflora edulis* Sims. f. *flavicarpa* Degener) e o maracujá-roxo (*Passiflora edulis* Sims). No Brasil, o maracujá amarelo é o mais cultivado e comercializado, devido à qualidade dos seus frutos. Ele é cultivado em locais de baixa altitude e de temperaturas elevadas, como nas regiões tropicais e subtropicais.^{46,47}

A produção de maracujá no mundo é estimada em torno de 640.000 ton/ano, sendo o Brasil responsável por 70% desse total, colocando-o na posição de maior produtor mundial, com produção de 491.000 toneladas e área de aproximadamente 36.500 hectares.^{42,47} A Bahia é o principal produtor, com cerca de 77 mil toneladas, em 7,8 mil hectares, seguido por São Paulo com 58 mil toneladas em 3,7 mil hectares; Sergipe, com 33 mil toneladas em 3,9 mil

hectares e Minas Gerais, com 25 mil toneladas em 2,8 mil hectares (IBGE, 2002). Com isso, nos últimos anos, a cultura do maracujazeiro vem aumentando sua importância no Brasil, sendo expressiva fonte de renda para os produtores e importante fonte de divisas para o País.⁴²

A família *Passifloraceae* é botanicamente definida como planta trepadeira. As espécies de maracujazeiros (*Passiflora*) são consideradas em sua grande maioria perenes, no entanto, algumas são anuais, lenhosas, de crescimento rápido e contínuo, podendo atingir de 5 a 10 m de comprimento e, devido a isso, necessitam de apoio para sua condução. O sistema mais utilizado é o de espaldeira, que é formada por estacas de 2,50 m de comprimento (com 50 cm enterrados), espaçados de 5 em 5 m na linha de plantio.⁴⁶

Os ramos do maracujá são semi-flexíveis, providos de muitas folhas, de coloração verde-escuro, onde estão contidas maracujina, passiflorine e a calmofilase, que são princípios farmacêuticos de ampla utilização como sedativo e antiespasmódico.^{45,46} Suas folhas podem ser arredondadas ou partidas, com bordas serreadas.^{42,46}

As flores são de tamanho e forma variados, apresentando-se grandes e em forma de tubo ou pequenas e apresentam ampla faixa de coloração, podendo ser encontradas em tons de branco, laranja, vermelho, roxo, amarelo e azul (Figura 11a).⁴⁶ São diclamídeas, com cálice contendo 5 sépalas esverdeadas e corola composta de 5 pétalas livres ou unidas na base, de coloração branca, azulada ou purpúrea.^{46,47}

Os frutos são do tipo baga, com tamanho e formas variados, de acordo com os diferentes estágios de maturação, idade da planta, latitude, condições edafoclimáticas e sistema de manejo (Figura 11b)^{46,47} e, embora haja ampla variedade genética existente no gênero, espécies que produzem frutos comestíveis apresentam maior importância econômica.⁴¹



Figura 11. (a) O gênero *Passiflora edulis* e (b) os frutos.⁴⁴

O maracujazeiro é uma planta dependente de polinização cruzada, ou seja, uma planta de maracujá não produz, se as flores não forem polinizadas com pólen de outra planta. O período de colheita dos frutos varia de 6 a 9 meses, após o plantio. O maracujá é comercializado, principalmente, sob três formas: fruta fresca, suco concentrado e bebidas prontas. A comercialização da fruta fresca é feita nas feiras livres, mercados municipais, atacadistas para a indústria de sucos e para exportação.^{43,46}

A cultura do maracujá amarelo tem expressiva importância para a economia brasileira, pois é responsável pela criação de empregos na zona rural, através da produção de frutos e na zona urbana, em decorrência da industrialização do suco concentrado.^{41,48}

O fruto do maracujá amarelo (Figura 12) possui casca coriácea, quebradiça e lisa e pode conter de 200 a 300 sementes que são recobertas com arilo, o qual contém um suco amarelo-alaranjado, muito aromático e nutritivo (Cunha *et al.*, 2004 citado por Castro 2008).⁴³



Figura 12. Fruto do maracujá amarelo.⁴²

No Brasil, a produção do suco de maracujá ocupa o terceiro lugar. Entretanto, ele é o segundo mais exportado.⁴² É um produto de aroma e acidez acentuados - o aroma se deve a um óleo essencial insolúvel em água que constitui cerca de 36 ppm do suco.^{7,49} Os principais subprodutos da extração do suco de maracujá são as cascas e as sementes resultantes de seu processamento.^{45,48}

As características físicas do fruto do maracujá amarelo encontram-se apresentadas na Tabela 6. As cascas do maracujá representam cerca de 50 a 53% da massa do fruto e tem grande potencial de mercado. Muitas propriedades funcionais da casca do maracujá têm sido estudadas nos últimos anos, principalmente, aquelas relacionadas com o teor e tipo de fibras presentes. As cascas do maracujá apresentam propriedades funcionais e já são utilizadas para o desenvolvimento de novos produtos.^{50,51}

Tabela 6. Características físicas do fruto do maracujá amarelo*.

Material analisado	Percentual (%) ⁷	Peso ¹⁰	Percentual (%) ¹⁰
Frutos inteiros	-	173,1 ± 28,5	100,0
Cascas	50,3	97,5 ± 29,8	53,0
Sementes	26,2	36,1 ± 8,3	20,9
Suco	23,2	39,5 ± 10,1	26,1

*Média de trinta determinações

A Tabela 7 apresenta os resultados da composição centesimal da casca do maracujá amarelo obtidos por Oliveira *et al.* (2002)¹⁰ e comparados com os resultados obtidos por Martins *et al.* (1985).⁵² Esse resíduo apresenta excelente teor de fósforo e razoável teor de cálcio e ferro. As variações apresentadas nos constituintes são aceitáveis e justificadas pelo estágio de maturação do fruto, que pode acarretar em perda de umidade e, por conseguinte, na concentração dos demais constituintes.¹⁰

Tabela 7. Composição centesimal da casca do maracujá amarelo.

Constituintes	Oliveira (2002) ¹⁰	Martins (1985) ⁵²
Umidade (%)	89,08	78,73
Cinzas (%)	0,92	1,61
Lipídeos (%)	0,70	0,51
Proteínas (%N x 6,25)	1,07	2,28
Fibras (%)	-	4,35
Carboidratos (%)	8,23	-
Cálcio (mg Ca/100g)	-	10,98
Ferro (mg Fe/100g)	-	3,20
Fósforo (mg P ₂ O ₅ /100g)	-	36,36

As sementes do maracujá (Figura 13) apresentam forma oval, sendo comprimidas lateralmente, numerosas, com testa endurecida, reticulada e verrugosa.^{43,46} São tolerantes à perda de umidade e representam até 26% do peso total do fruto, sendo fonte de óleo, carboidratos, proteínas e minerais.^{7,10}



Figura 13. Sementes do maracujá amarelo.⁴⁸

O óleo de maracujá apresenta sabor agradável e compara-se ao óleo de algodão, em valor nutritivo e digestibilidade. Apresenta coloração amarela, levemente esverdeada e em sua composição química destaca-se a presença de ácido ascórbico, flavonóides, β -caroteno, cálcio, fósforo e potássio.^{7,39}

Para obtenção do óleo, de tom amarelado, as sementes são prensadas a frio e o rendimento é de aproximadamente 25%. Após a prensagem, o óleo

obtido é filtrado e refinado, dando uma qualidade única em relação à cor e ao odor.⁵³ Com relação à composição em ácidos graxos, os componentes insaturados estão presentes em maior quantidade; cerca de 70% é representada pelo ácido linoléico (Tabela 8).^{7,10,15,39,54-56}

Tabela 8. Composição em ácidos graxos (% p/p de metilésteres) do óleo comercial da semente de maracujá.

Ácido graxo (C _{x,y})*	Ferrari <i>et al.</i> (2004) ⁷	Kobori e Jorge (2005) ¹⁵	Sant'anna <i>et al.</i> (2001) ³⁹
Mirístico (C _{14:0}) 	0,08	-	0,08
Palmitico (C _{16:0}) 	12,04	10-14	11,24
Palmitoléico (C _{16:1}) 	-	-	0,38
Oléico (C _{18:1}) 	18,06	18-20	15,35
Linoléico (C _{18:2}) 	68,79	55-66	68,68
Linolênico (C _{18:3}) 	0,69	0,8-1,1	0,39

*C número de átomos de carbono; número de ligações duplas

Em função do alto percentual de ácido linoléico presente na composição do óleo de maracujá, ele apresenta elevado índice de iodo (Tabela 9), sendo classificado como óleo secante.^{22,35,36} Os dados apresentados mostram algumas diferenças entre as propriedades físico-químicas do óleo de maracujá, que estão certamente relacionadas às diferentes espécies envolvidas em estudo.

Tabela 9. Algumas propriedades físico-químicas do óleo de maracujá.

Propriedades físico-químicas e físicas	Ferrari <i>et al.</i> (2004) ⁷	Kobori e Jorge (2005) ¹⁵	Otagaki e Matsumoto (1958) ⁴⁰
Índice de iodo (mg I ₂ /100g)	136,50	124,36	137,50
Ácidos graxos livres (%)	0,67	7,35	14,90
Índice de saponificação (mg KOH/g)	-	174,97	191,30
Massa específica (g/cm ³) a 25°C	0,905	-	0,920

Embora o setor alimentício seja o principal responsável pela demanda desta cultura, outros segmentos da indústria têm mostrado grande interesse

pela cultura do maracujá, pois ele apresenta inúmeros compostos com propriedades interessantes. O óleo, além de ser boa fonte de ácido graxo essencial, apresenta elevado índice de insaturação, o que torna possível sua utilização na indústria de cosméticos, tintas, sabões, dentre outras.^{7,40}

2.5. Polióis Obtidos a partir de Óleos Vegetais

Os polióis, forma abreviada do termo alcoóis polifuncionais, são compostos oligoméricos, di ou poli hidroxilados, que são os componentes essenciais para a formação das poliuretanas (PU's).²

Na indústria de PU's, os polióis a partir de óleos vegetais (polióis oleoquímicos) é uma tendência e tem ocupado importante espaço. Os polióis originados a partir de óleos vegetais são considerados novas matérias-primas que combinadas a isocianatos produzem PU's, cujas propriedades competem com PU's produzidas a partir de polióis de origem petroquímica. Dessa forma, os óleos vegetais apresentam-se como matérias-primas promissoras para a síntese de polióis, pois a sua rota de obtenção é simples e economicamente viável.^{2,57-60}

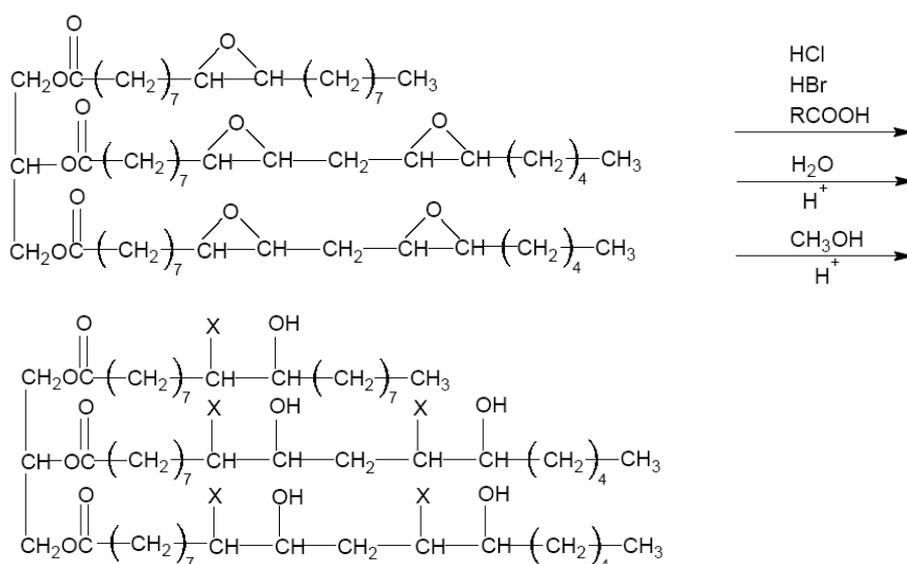
Os óleos vegetais mais interessantes para a síntese de polióis são aqueles que apresentam alto índice de insaturação, que pela utilização de várias metodologias químicas têm as duplas ligações convertidas a grupos hidroxilas, originando polióis com estruturas variadas.⁵⁷

In natura, existe um único óleo vegetal funcionalizado com um grupo hidroxila que é o óleo de rícino (*Ricinus communis*), também conhecido como óleo de mamona. Por outro lado, há outro óleo extraído da semente da *Vernonia galamensis*, conhecido como vernônio, que possui um grupo epóxido presente em sua estrutura, o ácido vernólico, propício à polimerização.^{3,57}

As reações de epoxidação de óleos vegetais são estudadas há décadas, pelo fato dos epóxidos serem compostos de grande importância comercial e devido ao seu potencial para uso em várias reações e processos. Por exemplo, como plastificantes na produção de poli(cloreto de vinila) (PVC); lubrificantes; detergentes; diluentes; como materiais endurecedores para resinas epóxi comerciais e síntese de PU's.⁵⁷⁻⁶⁴

Apesar de existirem diversas metodologias para a preparação de epóxidos, um dos métodos mais empregados para converter óleos vegetais insaturados em polióis envolve o emprego de perácidos orgânicos, pré-preparados ou gerados *in situ*. A conversão se processa em duas etapas. Na primeira, as ligações duplas são epoxidadas, em geral pelo ácido perfórmico ou peracético, gerados *in situ* pela reação de peróxido de hidrogênio com ácido acético ou ácido fórmico, na presença de um catalisador ácido.^{2,57-63} Na segunda etapa, os anéis epóxido (oxirânico) são convertidos a grupos hidroxilas.⁵⁷⁻⁶⁰ As reações mais importantes para conversão de epóxidos em grupos hidroxilas são reações com ácidos (orgânicos ou inorgânicos), hidrólise, alcoólise e hidrogenólise.⁵⁷

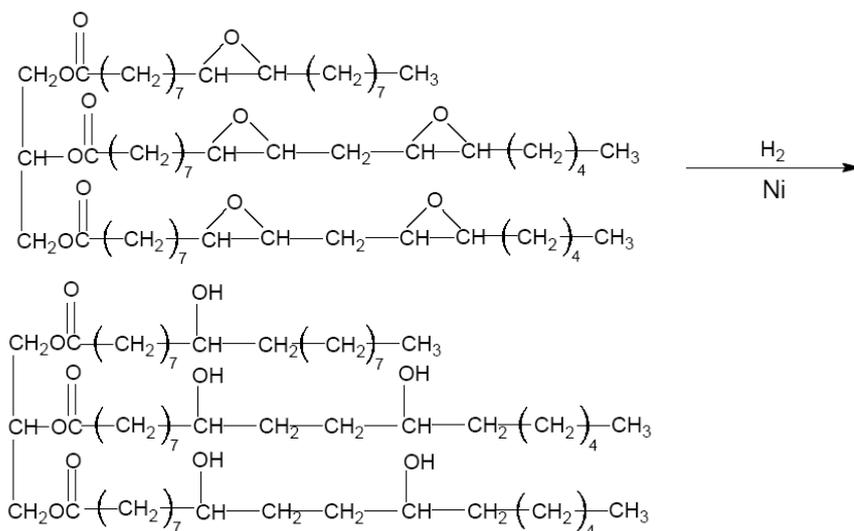
Como mostrado no Esquema 1 pela reação dos óleos vegetais epoxidados com HCl, HBr ou vários ácidos orgânicos (R-COOH), o anel epóxido é aberto com a formação de polióis halogenados, tendo cloridrina, bromidrina ou hidroxialquil ésteres presentes em suas estruturas. A hidrólise de anéis epóxidos ocorre na presença de catalisadores ácidos (ácido sulfúrico, ácido fosfórico), levando à formação de polióis vicinais (Esquema 1). A alcoólise, por sua vez, ocorre pela reação de álcool em excesso com óleos vegetais epoxidados na presença de catalisadores ácidos gerando polióis poliéteres (Esquema 1).^{57,59,60}



em que X pode ser: -Cl, -Br, RCOO-, -OH, -OCH₃

Esquema 1. Representação de abertura de anéis epóxidos com ácidos, água ou álcool.⁵⁷

Grupos epóxidos presentes em óleos vegetais podem ser convertidos aos grupos hidroxila via hidrogenólise, por ação de hidrogênio gasoso pressurizado (4,1-6,9 MPa) na presença de um catalisador, a exemplo do níquel (Esquema 2). Geralmente, os polióis obtidos por esse processo são sólidos, com consistência de ceras.⁵⁷⁻⁶⁰

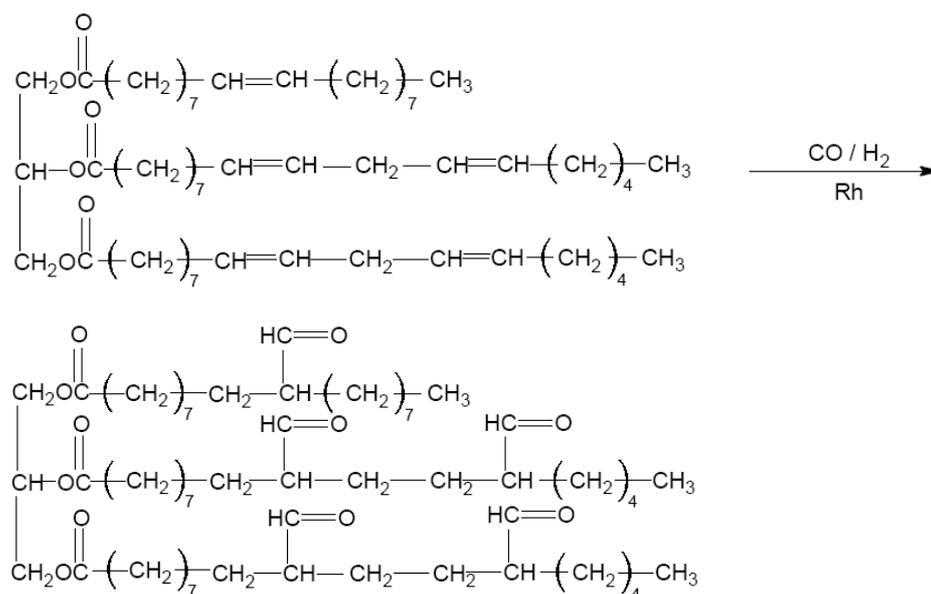


Esquema 2. Representação de abertura de anéis epóxidos via hidrogenólise.⁵⁷

Outros métodos para conversão de ligações duplas a grupos hidroxila, menos usuais e pouco conhecidos, foram desenvolvidos, nos últimos anos. São eles: reações com permanganato de potássio aquoso; hidroxilação na presença de óxido osmônio como catalisador; hidroxilação com peróxido de hidrogênio na presença de heteropoliácidos, como o ácido fosfomolibdênico; introdução de grupos epóxido pela oxidação de óleos vegetais com oxigênio molecular na presença de complexos de níquel; hidroxilação com peróxido de hidrogênio na presença do catalisador silicato de titânio sólido e epoxidação enzimática seguida pela hidroxilação.⁵⁷⁻⁶⁰

A hidroformilação, um método usual considerado eficiente e importante para conversão das ligações duplas de óleos vegetais em grupos hidroxilas, consiste no tratamento das insaturações com uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, na presença de ródio ou cobalto como catalisador, com faixa de temperatura variando entre 70-130 °C e a altas pressões (4.000-11.000 KPa). No primeiro estágio as ligações duplas são convertidas em

grupos aldeídos (Esquema 3), os quais são hidrogenados a polióis, contendo 100% de grupos hidroxila primários.⁵⁷⁻⁶⁰



Esquema 3. Representação da hidroformilação de óleos vegetais insaturados.⁵⁷

Guo *et al.* (2002)⁶⁵ sintetizaram polióis a partir do óleo de soja pelo método de hidroformilação, catalisado por ródio e cobalto, com taxa de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono de 1:1, na faixa de temperatura de 90 a 110 °C. Os resultados da reação confirmaram que a utilização dos dois catalisadores apresenta vantagens e desvantagens. A reação catalisada por ródio apresenta elevada conversão das olefinas (índice de OH em torno de 230 mg KOH/g e funcionalidade de 4,1); porém esse catalisador é mais caro e necessita de um segundo metal (níquel) para a etapa de hidrogenação. Por outro lado, a reação catalisada por cobalto é mais barata, não necessita de outro metal, mas apresenta baixa conversão das olefinas (índice de OH em torno de 160 mg KOH/g e funcionalidade de 2,7). Como consequência desse resultado, as PU's obtidas do polioli catalisado pelo ródio foram rígidas e, usando cobalto como catalisador, borrachas duras. Portanto, a mudança do catalisador interferiu nas propriedades das PU's. A temperatura de transição vítrea (T_g) do material catalisado por ródio, obtida por análise termodinâmica mecânica (DMTA), foi superior (57 °C) à PU catalisada por cobalto (22 °C).

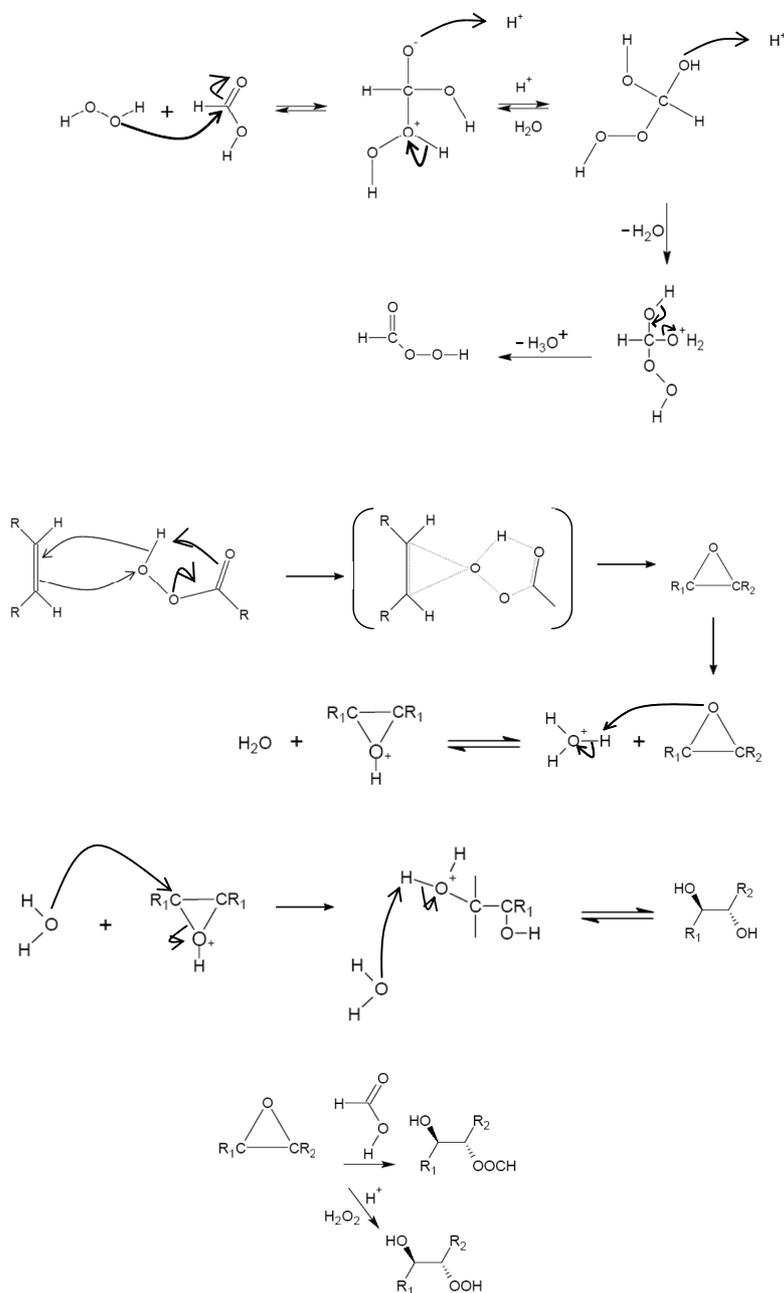
Embora muitos métodos de epoxidação sejam eficientes, é possível realizar uma reação de hidroxilação em uma única etapa a partir do método do

ácido per fórmico gerado *in situ*. Monteavaro *et al.* (2005)⁶³ desenvolveram um processo de hidroxilação *in situ*, com geração de ácido per fórmico, em que as proporções molares foram 1:3:1,5 para óleo insaturado, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, respectivamente. Esse processo fornece um poliól sem ligações duplas remanescentes, portanto, um produto mais estável, e com menor tempo de síntese, quando comparado a outros métodos de hidroxilação. Dependendo das condições reacionais como temperatura e tempo de reação, é possível obter polióis com diferentes funcionalidades e massas molares médias. Além disso, esse método prescinde o uso de catalisadores.^{63,66}

Esses mesmos autores prepararam polióis com diferentes funcionalidades a partir da hidroxilação do óleo de soja, utilizando ácido fórmico e água oxigenada. Os polióis apresentaram funcionalidades que variaram de 1,9 a 3,2 e índices de hidroxila de 104 a 162 mg KOH/g. Os isocianatos utilizados foram diisocianato de tolueno (TDI), 4,4-metileno-bis-(difenilmetano isocianato) (MDI) e 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) na razão molar [NCO]/[OH] igual a 0,8. O poliól com índice de OH 162 mg KOH/g foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H). O espectro de IV apresentou absorção em 3400 cm⁻¹, correspondente ao estiramento do grupo OH e em 877 e 925 cm⁻¹ referentes a grupos epóxidos. No espectro de RMN ¹H apareceram sinais de grupos formiato (8,15 ppm), grupos epóxido (2,8 e 3,2 ppm), prótons metínicos relacionados aos grupos hidroxila e formiato (3,8-4,2 ppm) e, na região característica de insaturação (5,2-5,5 ppm), apenas um sinal correspondente a prótons metínicos do glicerol foi observado. A T_g determinada para as PU's aumentou regularmente com o valor de OH e com a funcionalidade dos polióis, variando de -13 a 48 °C. Para PU's preparadas com o TDI a T_g aumentou, quando comparada à PU preparada com HDI. A densidade de reticulação foi avaliada através do aumento da temperatura de cura de 60 para 100 °C. Os dados encontrados foram 87 e 176 mol m⁻³ para as PU's curadas a 60 e 100 °C, respectivamente.⁶³

Evidências de reação sugerem que o ácido percarboxílico gerado *in situ* pela ação do peróxido de hidrogênio concentrado sobre o ácido carboxílico transfere um átomo de oxigênio a cada ligação dupla alifática dos ácidos

graxos. Com isso, é formado o anel epóxido, que é aberto em seguida pela água, gerando um diol vicinal. Além da formação do diol, outras reações paralelas podem ocorrer. A proposta mecanística da reação de hidroxilação *in situ* de óleos vegetais é apresentada no Esquema 4.^{57,58,63,66}



Esquema 4. Proposta mecanística da reação de hidroxilação de um triglicerídeo por meio de perácido orgânico.^{57,58,67,68}

Okieimen *et al.* (2005)⁶⁹ estudaram o processo de epoxidação e hidroxilação do óleo da semente da seringueira (*Rubber seed oil*), que apresenta elevado índice de insaturação, determinado por CG (25,33 % de

ácido oléico; 37,50 % linoléico e 14,21 % de linolênico). O processo consistiu da hidroxilação *in situ* com geração de peroxiácido. Foram utilizadas quantidades molares acima de 0,4 e 2,23 de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, respectivamente. A reação foi conduzida a 60 °C para que fosse garantido alto rendimento de grupos epóxido e mínima formação de reações paralelas durante a hidroxilação, tendo ocorrido com êxito. Os resultados pela análise de FTIR mostraram a banda característica de grupos hidroxila em torno de 3469 cm⁻¹ para o óleo hidroxilado. Da mesma forma, a análise por RMN ¹H mostrou o deslocamento químico relativo aos prótons dos grupos hidroxila entre 2,9 e 3,2 ppm.

As principais classes de polióis que são utilizadas como referência para síntese de PU's, são os polióis poliéteres, polióis poliésteres e polióis modificados (contêm outros polímeros orgânicos reticulados, formando uma dispersão coloidal estável). Os polióis mais utilizados pela indústria de PU's, ainda são, majoritariamente, os de origem petroquímica, principalmente os poliéteres (Figura 14), que são normalmente obtidos a partir da polimerização de etileno glicol e de propileno glicol (PPO).^{57,59,60,64}

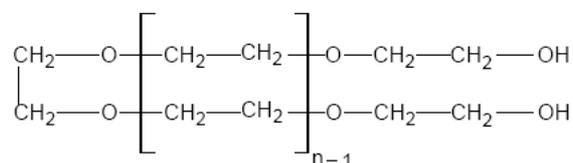


Figura 14. Representação de um poliálcool poliéter.⁶⁶

Os poliésteres (Figura 15) mais comuns na indústria das PU's são os poliadipatos, as policaprolactonas e os policarbonatos. Devido às interações moleculares entre os grupos éster e as ligações uretanas, as PU's obtidas usando poliésteres apresentam boas propriedades mecânicas e elevada resistência à abrasão.^{57,59,60,64}

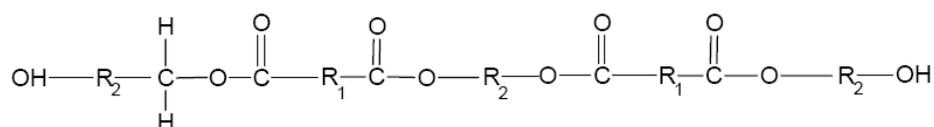


Figura 15. Representação de um poliálcool poliéster.⁶⁶

Os polióis estão divididos em dois grupos de acordo com sua estrutura. O primeiro grupo compreende polióis com baixa massa molar ponderal (M_w), tais como propileno glicol, etileno glicol, dietileno glicol e neopentil glicol. Esses polióis são freqüentemente utilizados na síntese de PU's como extensores de cadeia e *crosslinkers* (polióis com dois grupos OH/mol designados de dióis ou mais de dois grupos OH/mol como trióis, tetraóis, etc). O segundo grupo de polióis compreende polímeros de baixa massa molar (oligômeros com um máximo de 10.000 Da), com grupos hidroxilas terminais, designados de oligopolióis, caracterizados pela massa molar média e tendo uma distribuição da massa molar de espécies homólogas.⁵⁷

A funcionalidade (f) é um parâmetro importante na caracterização de polióis, pois representa a quantidade de grupos hidroxila/molécula do oligopoliol. No caso de mistura de oligopolióis com diferentes funcionalidades (f_n), a funcionalidade equivalente (f_e) da mistura é calculada de acordo com a Equação 1.⁵⁷

$$f_e = f_1 + f_2 \quad (1)$$

em que: f_1 e f_2 são as funcionalidades dos correspondentes polióis.

Independentemente da estrutura química da cadeia oligomérica, os oligopolióis possuem propriedades que são caracterizadas por diversas técnicas. Muitas dessas caracterizações são determinadas por métodos analíticos padronizados. Aparentemente, são determinações simples e clássicas, que podem ser conhecidas e calculadas, controlando o curso da polimerização e relacionando os resultados obtidos com o crescimento das cadeias.

2.6. Poliuretanas obtidas a partir de Óleos Vegetais

Em 1848, Wurtz descobriu que a reação entre os grupos isocianatos com grupos hidroxila originava grupos uretanas. Posteriormente, em 1947 Otto Bayer e colaboradores descobriram diferentes tipos de PU's. No entanto, somente na década de 50 foi descoberta a formulação exata para a produção de espumas de PU e registrado o grande desenvolvimento comercial das PU's em espumas flexíveis.^{57,70-72} Nos anos 70, as espumas semi-rígidas revestidas

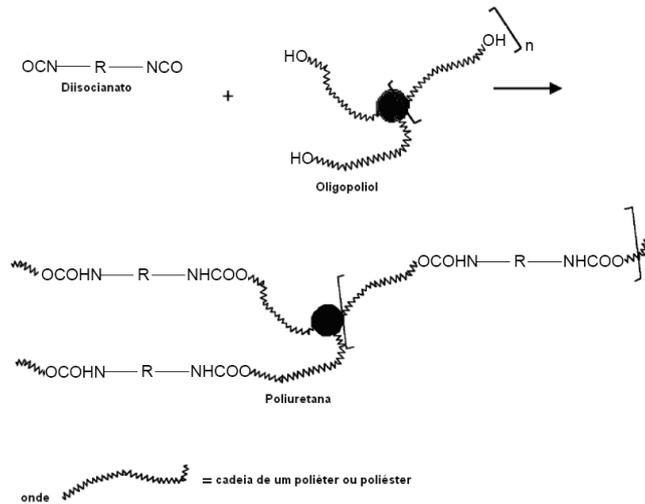
com materiais termoplásticos entraram definitivamente na indústria automobilística.⁷¹ Na década de 80, as PU's tornaram-se mais importantes, devido à utilização de moldagem por injeção.⁷³ A partir dos anos 90, devido à preocupação com a manutenção e equilíbrio do meio ambiente, as indústrias substituíram os clorofluorocarbonos (CFC) como agente de expansão, pelos danos na camada de ozônio.⁷³

As PU's são consideradas um êxito entre os plásticos e se enquadram em uma classe de polímeros muito versáteis, que foram desenvolvidas para atender a diversos segmentos do mercado. São empregadas no setor de construção, na fabricação de mobiliário, como material isolante ou acolchoado, na fabricação de calçados, na indústria automobilística, aeronáutica e naval. Enfim, são materiais que podem ser obtidos como espumas rígidas (para o isolamento térmico de geladeiras, caminhões frigoríficos, interior de casco de navios); semi-rígidas (pára-choques) e flexíveis (colchões, estofamentos, assentos automotivos).^{57,72-74} Essa classificação comum é baseada, principalmente, na estrutura do polioli.⁵⁷

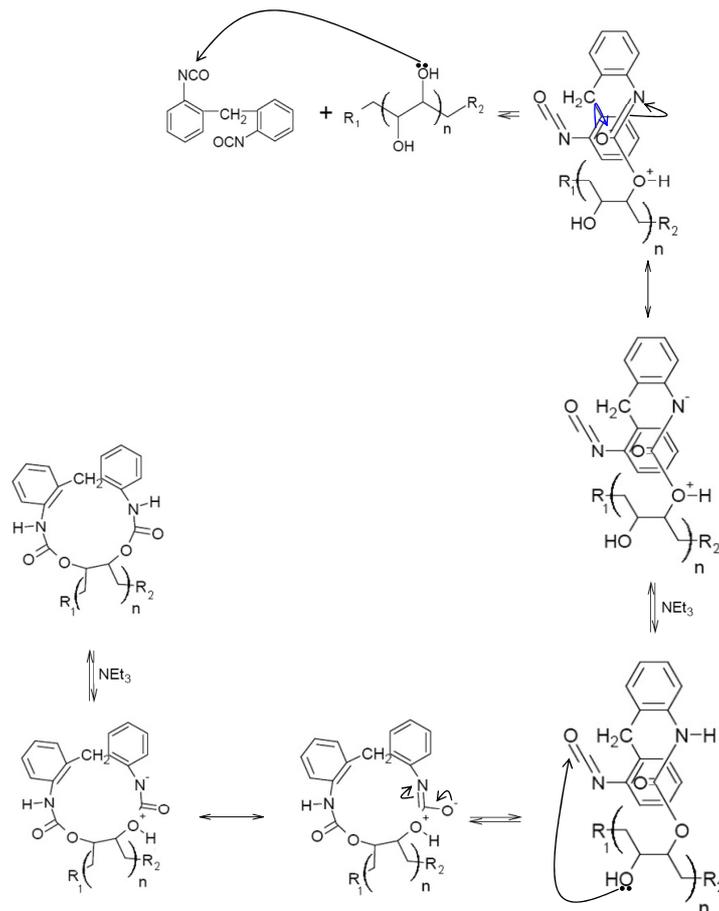
As PU's são originadas a partir da reação exotérmica entre polióis com dois ou mais isocianatos (Esquema 5), por uma reação de policondensação (Esquema 6).^{57-66,72-75} Nas reações de PU's, grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupo NCO, aumentam sua reatividade e a estrutura de ressonância sugere a possibilidade de ocorrer reação iônica, com doadores de elétrons, atacando o carbono, e aceptores de elétrons, interagindo com o oxigênio ou o nitrogênio. Trata-se de uma reação que ocorre em muitas etapas sem distinção reacional, entre o início da formação do polímero e o crescimento macromolecular ou a interrupção desse crescimento.^{57,71,72,75,77,78} Além disso, os polímeros obtidos por reações de condensação não apresentam em sua cadeia principal somente átomos de carbono, mas de outros elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, fósforo, etc.⁷⁶ Diferentes de outros polímeros, as PU's não contêm unidades repetidas de modo regular.^{57-66,72-75}

Essencialmente, qualquer componente que contenha um átomo de hidrogênio ligado a um oxigênio, poderá reagir com isocianato. Com os alcoóis, o efeito estéreo é pronunciado, de forma que os alcoóis primários reagem mais rapidamente que os secundários, resultando em produtos estáveis e alto

rendimento reacional. Já, os alcoóis terciários reagem muito mais lentamente com os isocianatos que os alcoóis primários e secundários, gerando, portanto, produtos muito menos estáveis.^{71,72,75,77,78}



Esquema 5. Representação genérica da formação de PU's.⁵⁷



Esquema 6. Proposta mecanística para reação de formação da PU.^{57,71,72,75,77,78}

De acordo com Vilar (2004),⁶⁴ o mercado para PU's cresce a cada ano. Iniciada na década de 1930, a comercialização de PU's teve um crescimento

de 10 milhões de toneladas em 2000 e a previsão é que atinja 16 milhões de toneladas em 2010. Os consumos percentuais aproximados nos diferentes segmentos industriais são apresentados na Figura 16. No Brasil, em 1980, o setor já consumia 80.000 toneladas. Atualmente, é o maior consumidor de PU na América Latina.

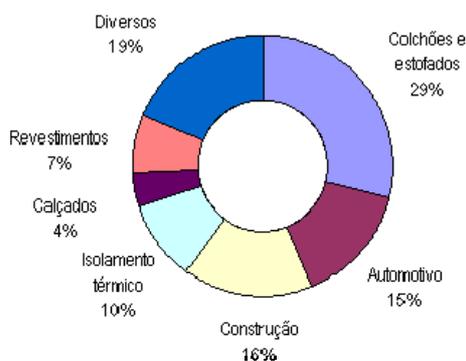


Figura 16. Consumo mundial de PU por segmento.⁶⁴

Nesse panorama, as espumas flexíveis constituem o maior segmento do mercado das PU's e podem ser obtidas em bloco ou moldadas. Elas podem ser produzidas com diferentes densidades e são destinadas, principalmente, à produção de colchões e assentos de automóveis. As espumas rígidas representam o segundo mercado mais importante das PU's e são utilizadas como isolantes térmicos em eletrodomésticos e na construção de edifícios.⁵⁷⁻⁶⁴

Nos últimos anos, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de obter PU's preparadas a partir de óleos vegetais *in natura*, tais como óleo de mamona, bem como a preparação de polióis obtidos de óleos vegetais, como óleo de linhaça, óleo de soja e óleo de girassol, devido à natureza hidrofóbica dos triglicerídeos e pelo resultado das excelentes propriedades que esses materiais apresentam.^{14,24,57} No entanto, a maioria dos óleos vegetais não pode ser utilizada diretamente na preparação de PU's, sendo necessário funcionalizá-los com grupos hidroxila.⁵⁷⁻⁶⁰

Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os alcoóis mono e polifuncionais conhecidos apresentam estruturas e números de grupos OH variados.⁵⁷⁻⁶⁰

A estrutura e funcionalidade dos grupos reativos (polióis e isocianatos) são fatores decisivos nas propriedades do produto final, incluindo flexibilidade,

maciez, propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento à baixa temperatura) e características de processamento (extrusão moldagem e injeção), maior ou menor reticulação, que influencia diretamente na dureza, rigidez e resistência.^{57-66,72-75} Assim, um poliálcool de baixa funcionalidade que apresenta em torno de 2 a 3 grupos hidroxila/mol e massa molar entre 2000 e 10000 Da origina uma PU flexível. Ao contrário, um poliálcool de massa molar entre 300 e 1000 Da, com funcionalidade entre 3 e 8 grupos hidroxila/mol origina uma PU rígida.^{57,71} A maioria das espumas flexíveis viscoelásticas são produzidas com um baixo índice de isocianato, normalmente menor que 90, e com o aumento do índice torna-se difícil conseguir a maciez necessária para este tipo de PU.^{57,71,72}

Quando um diisocianato reage com um diálcool de massa molar elevada (poliéter ou poliéster de massa molar de 2000 a 4000 Da) origina PU's de flexibilidade linear (PU's elastoméricas). As ligações uretanas podem se associar a hidrogênios (Figura 17), formando ligações cruzadas (Figura 18), capazes de originar segmentos rígidos e macios intercalados na cadeia polimérica, proporcionando alta elasticidade à PU. Em altas temperaturas, as ligações hidrogênio são rompidas, sendo possível fundir a PU flexível como os termoplásticos elastoméricos.^{57,71} Nesse caso, a massa molar das PU's resultantes é infinita em termos quantitativos e, somente uma PU de estrutura linear tem massa molar finita e determinável.^{57,71}

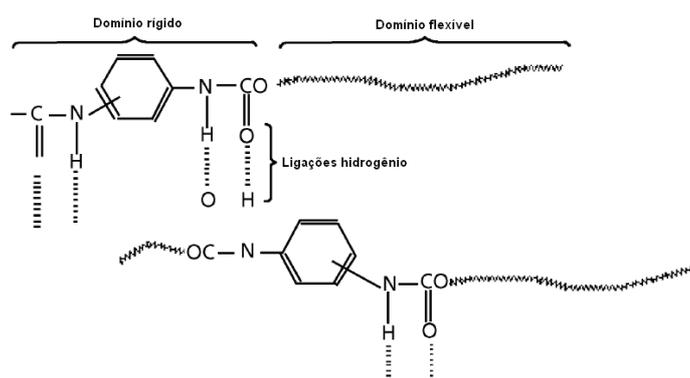


Figura 17. Segmentos rígidos e flexíveis de uma PU elastomérica.⁵⁷

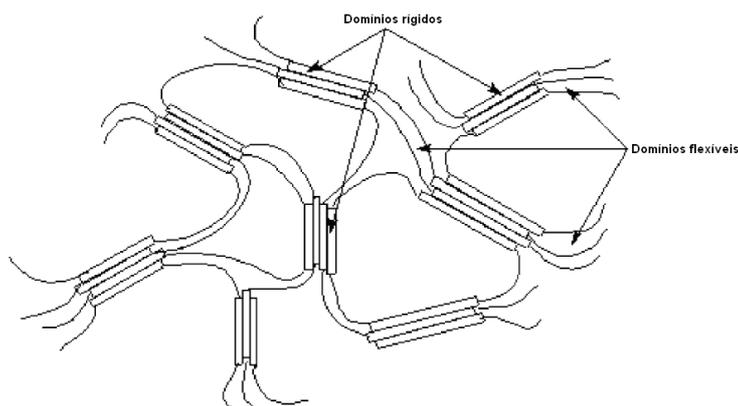
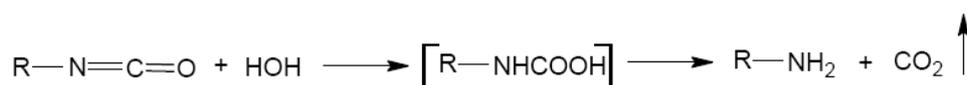


Figura 18. Ligações cruzadas de PU's elastoméricas.⁵⁷

Além das reações de isocianatos com alcoóis, durante a polimerização das PU's, outras reações paralelas podem ocorrer, envolvendo grupos isocianatos. As principais são:

a) Reação de isocianatos com água.

A reação de isocianatos com água leva à formação de um grupo uréia (ácido carbâmico), que por sua vez, decompõe-se formando amina primária e dióxido de carbono (Esquema 7). Nessa reação o gás é um recurso conveniente e necessário para gerar a estrutura celular (porosa ou bolhas abertas) das PU's.^{57-66,72-75}



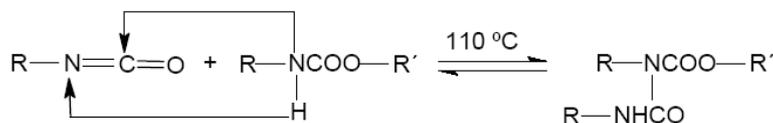
Esquema 7. Representação da reação de isocianato com água.⁵⁷

A reação de isocianato com água é mais exotérmica que a reação com alcoóis. A água é considerada um agente de expansão, devido à geração de gás. Dessa forma, uma molécula de água reage com dois grupos $-\text{NCO}$ e isso é importante para o cálculo correto da quantidade de isocianato necessária na formulação da PU's.^{57-66,72-75}

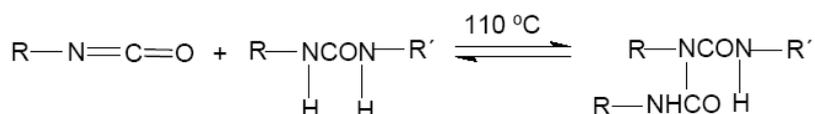
b) Reação de isocianatos com grupos uretanas e uréia.

Os hidrogênios dos grupos uretana e uréia podem reagir com o isocianato, formando ligações cruzadas alofanato (Esquema 8) e biureto (Esquema 9). Essas reações são reversíveis, ocorrem em temperaturas

superiores a 110 °C e, principalmente, na pós cura das PU's, onde permanecem por longo tempo em temperaturas elevadas, ou dias à temperatura ambiente.^{57-66,72-75}



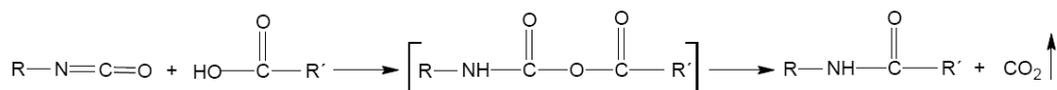
Esquema 8. Representação da reação entre isocianatos e grupos uretanas.⁵⁷



Esquema 9. Representação da reação entre isocianatos e grupos uréia.⁵⁷

c) Reação de isocianatos com ácidos carboxílicos.

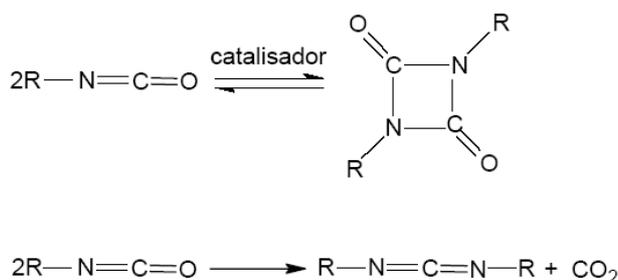
Na reação entre isocianatos e ácidos carboxílicos pode ocorrer formação de acil uréia, que se decompõe em amida com liberação de gás carbônico (Esquema 10).^{57-66,72-75}



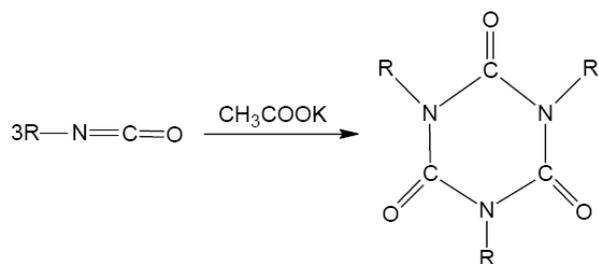
Esquema 10. Representação da reação de isocianatos com ácidos carboxílicos.⁵⁷

d) Dimerização e trimerização de isocianatos.

Os isocianatos podem reagir entre si, originando dímeros, trímeros, formando carbodiimidas e uretanoiminas (Esquema 11). A trimerização ocorre na presença de catalisadores especiais (acetato de potássio, dimetilaminometil, etc.), com a formação de isocianurato heterocíclico (Esquema 12).^{57-66,72-75}



Esquema 11. Representação da dimerização de isocianatos.⁵⁷



Esquema 12. Representação da trimerização de um isocianato.⁵⁷

Nos processos de fabricação de espumas, são utilizadas diferentes matérias-primas, como isocianatos, polióis, catalisadores, surfactantes, agentes de expansão auxiliares, etc. Porém, os polióis e os isocianatos são os principais componentes das espumas e, a partir deles, os percentuais dos demais componentes são determinados.^{57,71,72}

2.6.1. Extensores de Cadeia

PU's de alta massa molar são obtidas quando utilizados compostos di- ou tri-funcionais, de baixa massa molar, com átomos de hidrogênio ativo nas suas estruturas. Os extensores de cadeia com funcionalidade igual a 2 ($f = 2$), reagem com o diisocianato para formar segmentos rígidos de PU's (alcoóis) ou de poliuréia (aminas). Estes segmentos rígidos podem segregar-se, resultando no aumento do módulo e da T_g do segmento rígido do polímero; conferindo ao material propriedades mecânicas mais favoráveis.^{57,71,72}

2.6.2. Agentes de Ligação Cruzada (*crosslink*)

Os agentes de ligação cruzada (*crosslink*) são usados para aumentar o número de ligações covalentes nas PU's rígidas e também nas semi-rígidas e apresentam funcionalidade maior ou igual a três. Os segmentos rígidos da poliuréia formada apresentam grande densidade de ligações secundárias, que são responsáveis pelas melhores propriedades da PU.^{57,71,72}

2.6.3. Aditivos

Os aditivos ou agentes auxiliares atuam no controle da velocidade de reação e das características do produto final. A utilização de catalisadores específicos é importante, pois eles atuam no controle da velocidade e das reações competitivas. Em muitas situações é necessário o uso de retardantes

de chamas, pigmentos, cargas, reforços, desmoldantes, corantes, entre outros.^{57,71,72} Porém, os aditivos mais usuais são:

2.6.3.1. Surfactantes

Surfactantes são responsáveis pela uniformização do tamanho das células formadas na espuma. Uma concentração abaixo da necessária produz células grandes e não uniformes, enquanto a quantidade apropriada produz células pequenas e uniformes. O seu efeito pouco influencia nas propriedades mecânicas, quando comparado a outros componentes da formulação. Geralmente, constituem até 2% em peso da composição. Os mais utilizados são os polidimetilsiloxanos, cuja estrutura e composição variam de acordo com as propriedades desejadas para a espuma.^{57,71,72}

2.6.3.2. Catalisadores

Uma grande variedade de catalisadores pode ser usada na reação do isocianato com a água e polióis, que podem ser aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. O catalisador deve ser suficientemente nucleofílico para estabilizar por ressonância o grupo isocianato.^{57,71,72}

As aminas terciárias são os catalisadores mais usados na produção de PU's. O mecanismo de catálise envolve a doação de elétrons pelo nitrogênio terciário para o carbono do grupo isocianato, formando um complexo intermediário. O efeito catalítico é aumentado pela basicidade e reduzido pelo impedimento estereoquímico do nitrogênio. As espumas flexíveis expandidas com água são usualmente catalisadas por uma mistura de uma ou mais aminas terciárias e compostos organometálicos. A mistura catalítica é necessária para manter o balanço entre a reação do isocianato com o poliál e com a água (libertando CO₂).^{57,71,72}

Os catalisadores organometálicos mais utilizados são o octanoato de estanho e dilaurato de dibutil estanho. O octanoato de estanho é o mais usado em espumas flexíveis. Os catalisadores que originam radicais livres também podem ser utilizados, porém, não são de uso freqüente. Também podem ser utilizadas misturas de catalisadores para sincronizar reações. Os catalisadores

são normalmente incorporados no polioli e a sua proporção é, em geral, menor do que 5%, em massa do sistema.^{57,71,72}

2.6.3.3. Agentes de expansão

São responsáveis pela formação das células nas espumas. Os mais usados são os hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), os hidrofluorocarbonos (HFCs), CO₂ líquido, acetona e água (que reage com o diisocianato, formando CO₂).^{57,71,72}

Os agentes de expansão escapam da mistura com o aumento da temperatura, no início da reação e, a partir de certa viscosidade, os gases misturados ou formados na reação não conseguem escapar da mistura reagente, formando, então, as cavidades. O agente de expansão utilizado influencia no tamanho e na quantidade das células da espuma e são fatores determinantes para a condutividade térmica e acústica do material, além das propriedades mecânicas. Em geral, constituem de 0 até 50%, em massa do sistema.^{57,71,72}

2.6.3.4. Isocianatos

A química envolvida na síntese de uma PU é baseada nas reações do grupo isocianato, pois esse grupo reage com uma grande variedade de compostos, inclusive com ele mesmo, para a formação de dímeros, trímeros, carbodiimidias, etc. Os grupos NCO têm reatividades diferentes, dependendo da estrutura do isocianato, e reagem com velocidades diferentes com os diversos compostos contendo átomos de hidrogênio ativos. A alta reatividade do grupo isocianato, em relação aos agentes nucleofílicos, se deve, principalmente, à carga positiva do átomo de carbono, na seqüência de duplas ligações acumuladas formadas entre o nitrogênio, o carbono e o oxigênio.^{57,71,72}

Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos. Devido às várias possibilidades de escolha de reagentes é possível obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, colocando dessa forma as PU's em uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.⁵⁷ A seleção do isocianato, de um modo geral, baseia-se nos seguintes fatores: funcionalidade

da molécula, estrutura química, massa molecular, reatividade e disponibilidade do composto no mercado.^{57,71,72}

Na produção de PU's, são utilizados isocianatos alifáticos e aromáticos. Os isocianatos alifáticos são, consideravelmente, menos reativos e mais caros que os aromáticos. No entanto, os produtos resultantes são mais resistentes à oxidação por exposição à radiação ultravioleta (UV) e, por essa razão, são usados em aplicações em que a conservação da cor é imprescindível. Além disso, a biocompatibilidade dos isocianatos alifáticos é superior e, por isso, são usados na produção das PU's com aplicações biomédicas. A aromaticidade dos isocianatos provoca nos materiais uma capacidade de absorver radiação UV, acarretando reações oxidativas, especialmente na presença de oxigênio e água.^{57,64,71,72}

Dentre os isocianatos aromáticos, o 2,4-toluenodiisocianato (TDI) e o 4,4-difenilmetanodiisocianato (MDI) são os mais usados na produção de PU's. De fato, os diferentes tipos de MDI são os isocianatos mais utilizados (62%) no mercado das PU's produzidas. O TDI é disponível comercialmente com a combinação de dois isômeros, o 2,4-TDI e o 2,6-TDI, nas proporções de 80/20 e 65/35, respectivamente, e permite obter pré-polímeros de menor viscosidade que o MDI. Além disso, uma das vantagens do MDI em relação ao TDI é a sua menor pressão de vapor e, conseqüentemente, menor toxicidade.^{57,71,72}

Petrovic *et al.*(1984)⁷⁹ avaliaram o efeito da quantidade de isocianato e da influência da temperatura de reação nas propriedades mecânicas de PU's obtidas a partir do óleo de mamona. Os isocianatos utilizados foram dois tipos de MDI, onde um deles era um líquido impuro e o outro um destilado sólido. Três PU's foram preparadas com o MDI impuro nas temperaturas de 25, 90 e 120 °C; outra PU foi preparada com o MDI puro a 100 °C. Os resultados mostraram que, para as três primeiras PU's, o aumento da temperatura proporcionou maior conversão da reação, e, conseqüentemente, maior densidade de reticulação. Entretanto, as T_g das PU's não apresentaram variação. Para a última PU sintetizada com MDI puro em excesso, não foi percebido aumento na densidade de reticulação, conforme esperado.

PU's sintetizadas a partir dos óleos de rícino, palma (dendê) e soja foram estudados por Medina *et al.* (2006).⁸⁰ Os óleos foram epoxidados com

ácido peracético e ácido sulfúrico a 98% como catalisador. A hidroxilação dos epóxidos foi feita com água e ácido sulfúrico. A obtenção das PU's se deu por meio da reação dos polióis com MDI e TDI. Os valores da funcionalidade dos polióis e dos índices de hidroxila encontrados foram, respectivamente, 2,16 e 223 a 332 mg KOH/g para o óleo de rícino; 2,81 e 235 a 286 mg KOH/g para o óleo de palma e 6,07 e 218 a 538 mg KOH/g para o óleo de soja. A formulação das PU's consistiu ainda da adição de 0,5 g do catalisador dilaurato de dibutil estanho, 2g de surfactante e 30g de reticulador para as razões em peso de $[NCO]/[OH]$ de 1,0 para o polioliol do óleo de rícino, 0,8 para o polioliol de palma e 1,2 para o polioliol do óleo de soja. Os resultados da caracterização dos polióis indicaram maiores níveis de conversão para o óleo de soja do que para os outros óleos. Isso foi explicado pela maior concentração de ácidos graxos insaturados e poliinsaturados presentes no óleo de soja. Dentre as PU's obtidas, as melhores propriedades em termos de estrutura foram observadas para os materiais oriundos do óleo de rícino. Os materiais derivados dos óleos de soja e de palma apresentaram muitas diferenças estruturais. As espumas foram classificadas como flexíveis e semi-rígidas de acordo com a razão em peso de $[NCO]/[OH]$. Foi observado ainda que a densidade das PU's foi maior, quando foram utilizadas razões de $[NCO]/[OH]$ de 1,0 e 1,2. Esse efeito está diretamente relacionado à estrutura e formação do polímero, pois havendo um maior espaçamento entre as moléculas, ocorrerão variações de densidade.

Óleos de canola e de soja foram utilizados por Petrovic *et al.* (2005)⁸¹ para preparar polióis com diferentes funcionalidades e grupos hidroxila primários, por intermédio da ozonólise da trioleína (polioliol modelo). A funcionalidade da trioleína obtida foi de 3,0; para o polioliol do óleo de soja 2,5 e para o polioliol do óleo de canola 2,8. Os valores dos índices de OH na mesma seqüência foram: 298, 228 e 260 mg KOH/g. Os polióis foram misturados com MDI na razão molar $[NCO]/[OH]$ de 1,02 e as amostras foram curadas a 110 °C por uma noite. A análise da estabilidade térmica mostrou que a PU obtida da trioleína apresentou maior estabilidade, quando comparada com as PU's originadas dos óleos de soja e de canola, provavelmente, devido à sua maior densidade de reticulação. As curvas DSC das PU's indicaram uma estrutura amorfa, pois foi observada uma região de transição vítrea em 53 °C para a PU

modelo, 36 °C para a PU de canola e 22 °C para a PU de soja. As análises termomecânicas (TMA) mostraram quebra na curva de expansão térmica associada à transição vítrea.

As reações para obtenção de PU's geralmente são classificadas em duas técnicas: *one-shot* e *two-shot*. A principal diferença entre elas está relacionada à seqüência de adição dos reagentes, de forma que na técnica *one-shot*, todos os reagentes são adicionados ao mesmo tempo e, em seguida a mistura reacional é vertida em moldes ou processada de outras maneiras. O método *two-shot* consiste de duas etapas: na primeira, é formado o pré-polímero, pela reação do diol de alta massa molar (2000-4000 Da) com o diisocianato; na segunda etapa, o pré-polímero reage com o extensor de cadeia, para produzir o material final.^{57,64,71,72}

Quando pré-polímeros contêm baixa concentração de NCO (3 a 10%), são chamados de pré-polímeros “cheios”, para distingui-los dos quase-pré-polímeros (10 a 20% de NCO), dos isocianatos modificados (20 a 28% de NCO) e dos isocianatos não modificados (mais que 28% de NCO).^{57,64,72}

2.6.4. Propriedades das Espumas

As propriedades das espumas podem ser controladas pela escolha das matérias-primas, bem como dos equipamentos, e condições do processo de obtenção. Dentre as inúmeras propriedades conhecidas e determinadas para PU's, aqui são destacadas algumas delas, sem ordem de relevância.

2.6.4.1. Índice de isocianato

O método mais comum para o ajuste da rigidez é pelo índice do isocianato, pois esse representa a quantidade de grupos -NCO que estarão disponíveis para a reticulação. Em geral, a elevação do índice aumenta a dureza e diminui a tração, o rasgo e o alongamento.^{57,64,70-72}

2.6.4.2. Teor de água

A densidade da espuma é controlada pela quantidade de água e agentes de expansão auxiliares (AEA). No entanto, na reação de expansão da água com o isocianato, com liberação de CO₂, estruturas rígidas de poliuréia

são formadas, contribuindo para o aumento da dureza da espuma. Este aumento da rigidez molecular é a explicação para a pequena variação nas propriedades de suporte de carga (dureza), quando se reduz a densidade, em espumas expandidas com água.^{57,64,70-72}

De acordo com a densidade desejada podem ser empregadas de 1,5 a 6 partes em peso de água por cem partes em peso do poliol. Porém, por questões de segurança, não são recomendados teores acima de 4,6 partes de água, como único agente de expansão. O incremento do teor de água na formulação diminui a densidade da espuma e, devido à formação de poliuréia, aumenta a dureza, o alongamento, as resistências à tração e ao rasgo.^{57,64,70-72}

2.6.4.3. Tamanho e homogeneidade das células

Essa propriedade tem um efeito importante nas propriedades físicas da espuma. A dureza da espuma pode variar até 15% com o tamanho das células, e cresce com o aumento do seu tamanho. O tamanho das células também influencia na tensão de ruptura e no alongamento, sendo que as espumas com células menores apresentam maiores valores dessas propriedades.^{57,64,70-72}

Espumas com células pequenas e heterogêneas são ligeiramente mais macias que aquelas com tamanho uniforme e apresentam uma curva tensão/deformação mais linear. Essa é a razão pela qual se injeta excesso de ar na mistura reagente, durante a produção de espumas de alta resiliência.^{57,64,70-72}

O aumento da quantidade de silicone e da velocidade de agitação resulta na diminuição do tamanho das células e no aumento do seu número. No entanto, o excesso de silicone pode dificultar a abertura das células, enquanto uma velocidade elevada de agitação pode ocasionar nucleação excessiva durante a mistura, tornando as células demasiado delgadas, na etapa de crescimento, podendo causar coalescência e aparecimento de rasgos.^{57,64,70-72}

2.6.4.4. Tensão

As propriedades de tensão de ruptura, alongamento e rasgo das espumas flexíveis são superiores às requeridas na maioria das aplicações. O aumento do teor de água na formulação resulta em maior formação de poliuréia

e em melhores propriedades de tensão. Em geral, a elevação do índice de isocianato diminui a tração, o rasgo e o alongamento. As espumas flexíveis de PU têm valores baixos de T_g , entre -35 e -55 °C, dependendo do tipo de polioli utilizado, e são viscoelásticas, nas temperaturas usuais de utilização.^{57,64,70-72}

2.7. Degradação de Polímeros

Os polímeros são os produtos mais importantes da indústria química no cotidiano, pois praticamente todos os utensílios que se utiliza têm polímero na sua constituição, seja em todo o material ou parte dele. Isso porque são materiais leves e resistentes, práticos e versáteis, duráveis e relativamente baratos.^{57,60,62,63} É justamente pelo fato de serem duráveis que os plásticos, por exemplo, após descartados em aterros sanitários, permanecem décadas ou mesmo séculos sem se degradar, ocupando 30% do volume de lixo e poluindo o meio ambiente pelo seu acúmulo.^{59,64}

Os materiais poliméricos, geralmente, são resistentes ao ataque microbiano, devido a uma série de fatores como absorção limitada de água, tipo de estrutura química e à própria dureza.^{82,83}

A degradação de um polímero é um processo irreversível, ocasionado por diversos fatores responsáveis pela perda de algumas de suas propriedades. Nesse processo, em geral, ocorre a cisão das ligações da cadeia polimérica e alteração estrutural causada por diferentes mecanismos. Os fatores que podem provocar a degradação de um polímero podem ser decorrentes do processamento e dos efeitos ambientais sobre eles.⁸²

O processo de degradação pode ser influenciado por certas características dos polímeros. Na celulose, por exemplo, a alta porcentagem de cristalinidade determina menor velocidade de degradação quando esta é comparada ao amido. Assim, polímeros amorfos têm uma tendência a se degradar mais rapidamente, devido ao menor empacotamento das cadeias.⁸²

A ação de microorganismos sobre os polímeros pode determinar sua degradação. Como há uma maior dificuldade de degradação pela ação dos microorganismos em polímeros sintéticos, a ação deles sobre polímeros

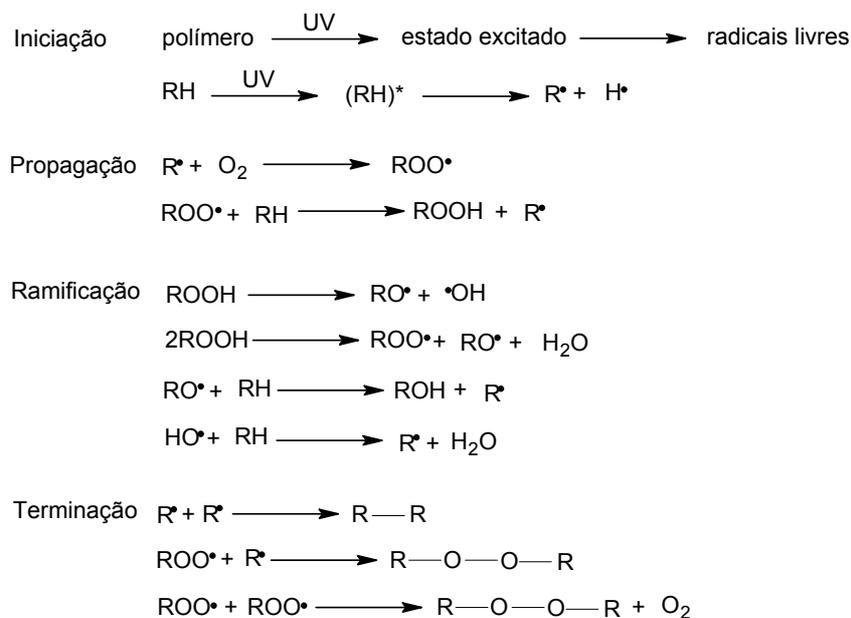
naturais tende a ser mais eficaz. Por isso, o uso de misturas de polímeros naturais com polímeros sintéticos têm sido crescente.⁸²⁻⁸⁶

A degradação polimérica pode ocorrer por diversos mecanismos: degradação por macroorganismos (insetos e outros seres vivos); fotodegradação; degradação química; degradação abiótica; degradação por hidrólise; degradação por oxidação e degradação microbiológica (bactérias, fungos, etc), dentre outras.^{82,87-89} Neste trabalho, ênfase especial será dada à fotodegradação e degradação microbiológica.

2.7.1. Fotodegradação

A fotodegradação ocorre pela incidência da radiação UV que correspondente a 5% da radiação solar. A radiação UV é, em geral, o componente do espectro eletromagnético que inicia as reações nos grupos fotossensíveis, podendo resultar em quebras de cadeias e degradação do polímero.⁸² A camada de ozônio filtra os raios solares, de maneira que o comprimento de onda mínimo da radiação UV que atinge a superfície da terra é em torno de 290 a 320 nm.^{82,83}

A absorção por grupos específicos do polímero causa um aumento na excitação eletrônica, liberando radicais livres, que atacam randomicamente a cadeia, resultando na cisão molecular das ligações, que são suscetíveis à oxidação em condições aeróbias.⁸⁴ Esse processo quando ocorre na presença de oxigênio, desencadeia a fotodegradação, que apresenta características semelhantes à oxidação e se diferenciam apenas na etapa de iniciação (Esquema 13). A iniciação ocorre pela clivagem homolítica das ligações covalentes do polímero. O radical alquil obtido na iniciação (R^*) é altamente reativo com o oxigênio, formando um radical peróxido (ROO^*), que reage novamente com o polímero formando hidroperóxido ($ROOH$) e outro radical alquil. As reações terminam no acoplamento de dois radicais livres.^{82,83,87}



Esquema 13. Representação esquemática das etapas de iniciação, propagação e terminação que ocorrem na fotodegradação.⁸³

A energia radiante pode produzir profundas mudanças em materiais orgânicos, conforme a substância irradiada e a natureza da radiação. A radiação é capaz de atuar no orbital atômico e, portanto, nas ligações interatômicas.⁸⁵ Em função da estrutura química, cada polímero apresenta uma sensibilidade espectral diferente, ou seja, cada material absorve radiação UV com comprimento de onda específico.⁸³

Almeida e Ferreira (2006)⁸⁵ avaliaram as propriedades mecânicas e viscoelásticas da PU derivada do óleo de mamona, após sua exposição ao intemperismo artificial ou fotodegradação, com o intuito de utilizar esse material como revestimento polimérico para substratos de concreto na construção civil. Placas de filmes de PU's foram expostas por até 218 dias a agentes degradantes: luz, calor, vapor d'água, simulando, artificialmente, o ambiente natural. Os resultados mostraram que a tensão de ruptura foi crescente nos materiais, embora eles não tenham sofrido alterações capazes de prejudicar seu desempenho. A dinâmica-mecânica por DMA mostrou que a T_g , obtida pelo máximo valor do módulo de perda, para o sistema PU vegetal, sem exposição ao intemperismo artificial, foi próxima do valor obtido para o mesmo sistema com 217 dias de exposição.

Rosu *et al.* (2009)⁸⁶ avaliaram a fotodegradação de PU's obtidas a partir da reação entre o polioli polietileno adipato (PEA) e o MDI e butileno glicol (BG) como extensor de cadeia. Todos os reagentes foram utilizados a uma taxa molar de PEA:MDI:BG = 1:6:5. Os materiais foram expostos a uma câmara equipada com lâmpadas fluorescentes do tipo UVA-351, com emissão policromática na faixa de 300 a 540 nm. As amostras foram montadas em um dispositivo rotativo, posicionado a uma distância de 60 mm das lâmpadas e retirados em diferentes épocas, utilizando as técnicas espectroscópicas de FTIR e coloração para análise das amostras. Os resultados mostraram que a radiação UV modificou a estrutura química da PU. A absorção da radiação UV induz à degradação da PU e a fotodegradação dos grupos CH₂. Essas reações são combinadas com o amarelamento da superfície da PU que foram relacionadas à espectroscopia de coloração. Através da Figura 19, os autores mostraram que a diferença de coloração ΔE_{ab}^* é uma função do tempo de radiação.

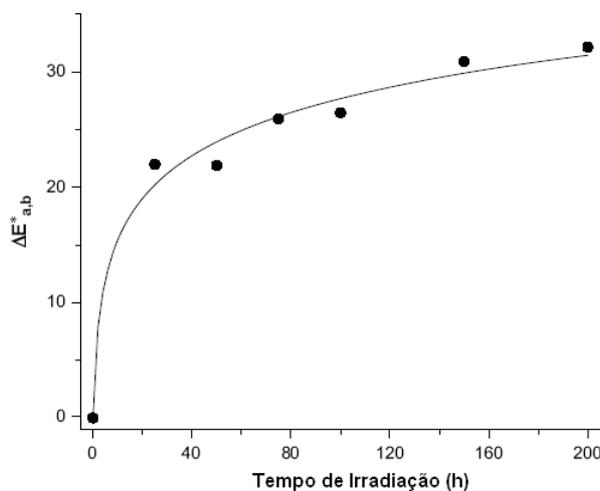


Figura 19. Diferença total de coloração ΔE_{ab}^* versus o tempo de irradiação.⁸⁶

2.7.2. Degradação em Solo

A biodegradação está relacionada a uma substância que pode ser convertida por meio de microorganismos a substâncias mais simples, existentes naturalmente nesse meio.^{87,88}

A ASTM (*American Society for Testing and Materials*) define degradação como um processo irreversível, ou seja, um material que sofreu mudança

significativa em sua estrutura, tipicamente caracterizada pela perda de propriedades (integridade, massa molar, estrutural, mecânica, química).⁹⁰

A degradação é afetada por condições ambientais específicas, cujas alterações podem ser mensuradas por métodos padrões apropriados e a aplicação em um período de tempo, que compreende uma ou várias etapas.^{74,84,89,91}

Do ponto de vista científico, um polímero biodegradável é definido como aquele em que a degradação resulta primariamente da ação de microorganismos de ocorrência natural, entre eles, bactérias, fungos ou algas.^{90,91} O processo de biodegradação produz CO₂ e/ou metano e água, ocorrendo através da combinação de diversos mecanismos (fotolítico, térmico, mecânico, hidrolítico, oxidativo, biológico).^{84,86,88,89,91}

Para a biodegradação de polímeros em solo, a taxa em que a ela ocorre depende das condições do solo, tais como, temperatura, conteúdo de umidade, aeração, acidez e concentração de microorganismos. Em condições desfavoráveis, a taxa de degradação pode ser reduzida praticamente a zero. Baixas temperaturas também inibem a degradação em solo. O conteúdo de água no solo é um fator importante, pois proporciona degradação hidrolítica. Já, a aeração proporciona a degradação oxidativa e o nível de aeração determina as condições aeróbias em que a degradação deve ocorrer, pois há muitos microorganismos que necessitam de oxigênio.^{84,91,92}

Maddever e Chapman (1989)⁹³ estudaram dois efeitos que caracterizam a ação de microorganismos na degradação de polímeros. São eles:

- efeito biofísico, onde o crescimento celular pode causar perda da resistência mecânica nos polímeros;
- efeito bioquímico, onde as enzimas microbianas atacam os componentes dos polímeros, promovendo quebras oxidativas na cadeia polimérica.

A resistência ao ataque biológico depende do microorganismo e da disponibilidade de sítios específicos presentes no polímero. Dessa forma, para que ocorra a ruptura de ligação química do polímero através de hidrólise

enzimática, é necessária a existência de ligações hidrolisáveis, como amida e éster.^{88,89,91,94}

A biodegradação de polímeros envolve duas etapas principais: a degradação primária, constituída pela oxidação e forças físicas e está relacionada à fase abiótica; a degradação secundária, promovida pelo ataque enzimático dos microorganismos e está relacionada à fase biótica (Figura 20).^{84,88,89,91,94}

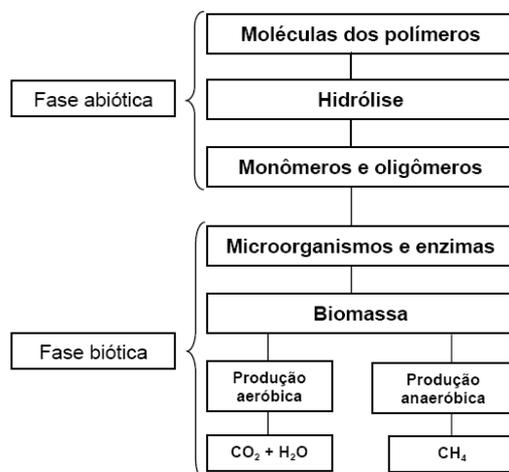


Figura 20. Fluxograma genérico de um processo de biodegradação.^{89,91,94}

A biodegradação de PU's avaliada pelo ataque de fungos revela essa possibilidade, principalmente, em PU's tipo poliéster e em menor proporção em PU's poliéter.^{88,89,95} A degradação de PU's pode ser constatada pelas variações nas suas propriedades, por exemplo, orientação molecular, cristalinidade, ligações cruzadas e presença de grupos químicos na cadeia molecular, que determina a acessibilidade para a degradação pela enzima.^{87,88,95}

O empacotamento das cadeias poliméricas resulta na formação de regiões cristalinas, que limita a acessibilidade dos microorganismos às cadeias poliméricas. Assim, a degradação em PU's ocorre de maneira seletiva, ou seja, em regiões amorfas as cadeias das PU's podem degradar mais facilmente que em regiões cristalinas. Cadeias poliméricas heterogêneas são relativamente mais suscetíveis ao ataque enzimático do que cadeias homogêneas. É proposto que as cadeias contenham grupos polares e hidrolisáveis, para reduzir a massa molar mais eficientemente.^{87,88,89}

Howard (2002)⁸⁸ constatou também que a degradação de PU's pela ação de bactérias, a exemplo de *Corynebacterium* sp. e *Pseudomonas aeruginosa*, como a de enzimas apresenta resultados satisfatórios. A ação desses microorganismos aumenta a destruição das cadeias dos polímeros, influenciando consideravelmente as propriedades mecânicas dos materiais.

Darby e Kaplan (1968)⁹⁵ avaliaram a degradação de PU's obtidas a partir de algumas classes de poliésteres e poliéteres (etileno glicol, propanodiol, butanodiol, dipropileno glicol, polietileno glicol adipato e outros polióis), bem como, com alguns isocianatos alifáticos e aromáticos (TDI, MDI, HDI). Seis microorganismos (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Pullularia pullulans* e *Trichoderma* sp.) com a adição de *Chaetomium globosum* recomendados pela ASTM foram inoculados nos materiais obtidos por 3 semanas a 30 °C. A Figura 21a mostra o elevado crescimento da cultura *Chaetomium globosum*, inoculada no poliéter preparado com 3-metil-2,4-pentanodiol e TDI. Esse crescimento pode ser percebido a partir das manchas pretas geradas. Porém, na Figura 21b foi observado um crescimento da cultura muito superior no polímero preparado com poliéster diol do ácido adípico e 1, 3-propanodiol e TDI.

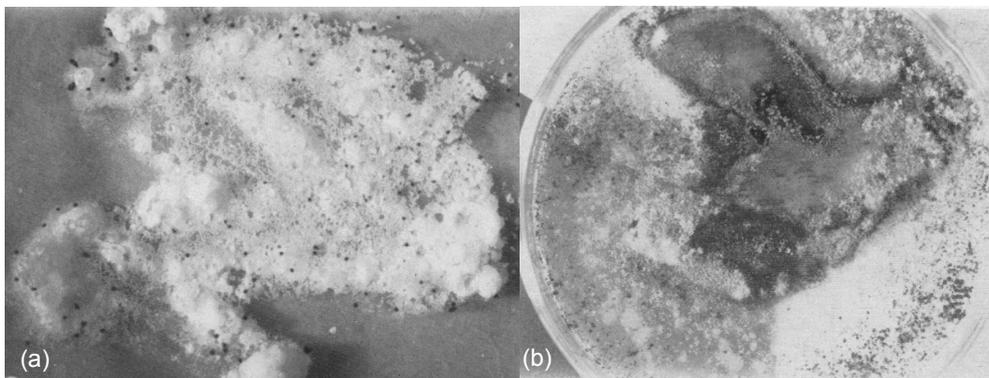


Figura 21. Acompanhamento do crescimento de fungos em PU's (a) poliéter e (b) poliéster.⁹⁵

Com isso, os resultados mostraram que a PU formulada com poliéter apresenta menos nutrientes para o crescimento de fungos, quando comparada à PU formulada com poliéster. As demais formulações estudadas apresentaram considerável resistência ao ataque dos fungos. Aqueles que foram pouco ou moderadamente atacados eram limitados a polímeros de alta massa molar, sem ramificações alcanco dióis ou curtas cadeias destes. A

proximidade de grupos uretanas é outro fator que pode interferir na acessibilidade de enzimas. A utilização de isocianatos diferentes mostrou que as PU's preparadas com isocianatos lineares são apreciadamente menos suscetíveis que aquelas PU's preparadas com isocianatos cíclicos.⁹⁵

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Casarin, S. A.; *Dissertação de Mestrado*. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
2. Zhang, Y., Hourston, D. J.; *J. Appl. Pol. Sc*, **1998**, 69, 271.
3. O' Brien, R. D.; *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Second edition, CRC Press: New York, 2009.
4. Dweck, J.; Sampaio, C. M. S.; *J. Therm. Anal. Calorim*. **2004**, 75, 385.
5. Kundu, P. P. ; Larock, R. ; *Biomacromolecules* **2005**, 6, 797.
6. Lazzari, M.; Chiantore, O.; *Polym. Degrad. Stab*. **1999**, 65, 303.
7. Ferrari; R. A.; Colussi; F.; Ayub, R. A.; *Rev. Bras. Frutic*. **2004**, 26, 101.
8. Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymers*. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1991.
9. Viana, A. P.; Pereira, T. N. S; Pereira, M. G.; Amaral Júnior, A. T.; Souza, M. M.; Maldonado, J. F. M.; *Revista Ceres*, **2004**, 51, 545.
10. Oliveira, L. F.; Nascimento, M. R. F.; Borges, S. V.; Ribeiro, P. C. N.; Ruback, V. B.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **2002**, 22, 259.
11. Cavalcanti, C.; *Desenvolvimento e natureza: estudos para uma sociedade sustentável*, Cortez: São Paulo, 1995.
12. Puig, G. L. I.; *Thesis*, Universitat Rovira I Virgili, Tarragona, 2006.
13. Muniz, A.; *Tese de Doutorado*, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
14. Belgacem, M. N.; Gandini, A.; *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, First edition, Elsevier, 2008.
15. Kobori, C. N.; Jorge, N.; *Ciênci. Agrotec*. **2005**, 29, 1008.
16. Prasad, N. B. L.; Azeemoddin, G. *J. Am. Oil Chem. Soc*. **1994**, 71, 171.
17. Voet, D.; Voet, J. G.; Pratt, C. W. ; *Fundamentos de Bioquímica*, tradução: Fett Neto, A. G. et al; Artmed: Porto Alegre, 2000.
18. Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, Michael M.; *Princípios de Bioquímica*, 4ª edição, Sarvier: São Paulo, 2006.
19. Gurr, M. I.; Harwood, J. L.; Frayn, K. N.; *Lipid Biochemistry*, 5th Edition, Blackwell Science: Great Britain, 2002.
20. Moretto, Eliane.; Fett, R.; *Óleos e Gorduras Vegetais: processamento e análises*, Editora da Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis, 1989.
21. [http:// www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/materiasoleaginosas](http://www.esalq.usp.br/departamentos/lan/pdf/materiasoleaginosas), acessado em 03/07/2006.
22. Trucom, C.; *A importância da linhaça na saúde*. Alaúde Editorial: São Paulo, 2006.
23. Guner, F. S.; Yagci, Y.; Erciyas, A. T.; *Prog. Polym. Sci*. **2006**, 31, 633.
24. Li, F.; Hanson, M. V.; Larock, R. C.; *Polymer*. **2001**, 42, 1567.
25. Informe agropecuário. Belo Horizonte, **2000**, 21, 84.
26. Visentainer, J. V. ; *Tese de Doutorado*, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
27. <http://www.rgnutri.com.br/>, acessado em 12/04/2009.
28. Credidio, E.; *Propriedades Nutricionais da Linhaça*, Associação Brasileira de Alimentos Funcionais, 2005.

29. Gomez, M. E. D B.; *Tese de Doutorado*, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
30. <http://www.ruralbioenergia.com.br/default.asp?tipo=1&secao=linhaca.asp>, acessado em 17/04/2009.
31. Pinheiro Júnior, M. N.; *Tese de Doutorado*, Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
32. Sharma, V.; Kundu, P.P.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 983.
33. Zlatanovic, A.; Lava, C.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S.; *Journal of Polymer Science: Part B*, **2004**, *42*, 809.
34. Wang, C.; Erhan, S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, *76*, 1211.
35. Derksen, J. T. P.; Cuperus, F. P.; Kolster, P.; *Progress in Organic Coatings*, **1996**, *27*, 45.
36. Rudnik, K. E.; *Thermochimica Acta*, **2001**, *370*, 135.
37. <http://www.campestre.com.br/oleo-de-linhaca.shtml>, acessado em 29/05/2009.
38. <http://www.olvepin.com.br/>, acessado em 29/05/2009.
39. Sant'anna, E. S.; Torres, R. C. O.; Porto, A. C. S.; *Boletim CEPPA*. **2001**, *19*, 85.
40. Otagaki, K. K.; Matsumoto, H.; *Agricultural and Food Chemistry*, **1958**, *6*, 54.
41. Nyanzi, S. A.; Carstensen, B.; Schwack, W.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, *82*, 41.
42. http://www.cnpmf.embrapa.br/index.php?p=perguntas_e_respostas-maracuja.php#especies, acessado em 29/05/2009.
43. Castro, A. P. G.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
44. http://www.passifloras.org/banco_fotos.html, acessado em 20/04/2009.
45. Abreu, E. F. M.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
46. Manica, I.; *Fruticultura tropical: Maracujá*. Agronômica: São Paulo, 1981.
47. Abreu, S. P. M.; *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, Brasília, 2006.
48. http://www.sabaoeglicerina.com.br/loja/product_info.php?products_id=498&lvUsid=b459943d2c62176999a9a0dbcc99bd7d, acessado em 25/04/2009.
49. Chau, C. F.; Huang, Y. L. ; *Food Chemistry*, **2004**, *85*, 189.
50. Medina, J. C.; *Alguns aspectos tecnológicos das frutas tropicais e seus produtos (Série Frutas Tropicais)*. São Paulo: Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo, 1980.
51. Carvalho, A. M.; *O Agrônomo*, São Paulo: Ciência e Cultura, 1986.
52. Martins, C. B.; Guimarães, A. C. L.; Pontes, M. A. N.; Centro de Ciências Agrárias, Fortaleza, 1985.
53. <http://beraca.com/hpc/br/produto.php?cod=11>, acessado em 22/04/2009.
54. Lopes, R. M.; Faleiro, F. G.; Silva, D. B.; Sevilha, A.; Vieira, R. F.; Costa, T. S. A.; *IX Simpósio Nacional Cerrado*, Brasília, 2008.
55. Corrêa, N. C. F.; Meireles, M. A. A.; França, L. F.; Araújo, M. E.; *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **1994**, *14*, 29.

56. Lopes, R. V. V.; Loureiro, N. P. D.; Zamian, J. R.; Fonseca, P. S.; Macedo, J. L.; Santos, M. L.; Sales, M. J. A.; *Macromolecular Symposia*, Artigo aceito para publicação.
57. Ionescu, M.; *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, First edition, Rapra Technology: United Kingdom, 2005.
58. Campanella, A.; Baltanás, M. A.; *Latin American Applied Research*, **2005**, 35, 211.
59. Petrovic, Z. S.; *Polymer Reviews*, **2008**, 48, 109.
60. Jain, J. P.; Sokolsky, M.; Kumar, N.; Domb, A. J.; *Polymer Reviews*, **2008**, 48, 156.
61. Rangarajan, B.; Havey, A.; Grulke, A.; Culnan, P. D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1995**, 72, 1161.
62. Sinadinovic-Fiser, S.; Jankovic, M.; Petrovic, Z. S.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 725.
63. Monteavaro, L. L.; Silva, E. O.; Costa, A. P. O.; Samios, D.; Gerbase, A. E.; Petzhold, C. L.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2005**, 82, 365.
64. Vilar, W. *Química e Tecnologia de Poliuretanos*. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>, acesso em 13/03/2009.
65. Guo, A.; Demydov, D.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S.; *Journal of Polymers and Environment*, **2002**, 10, 49.
66. Costa, A. P. O.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
67. Carey, F.; A.; Sundberg, R.; J.; *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*, Fourth Edition, Plenum Publishers: New York, 2000.
68. Carey, F.; A.; Sundberg, R.; J.; *Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis*, Fourth Edition, Plenum Publishers: New York, 2001.
69. Okieimen, F. E.; Pavithran, C.; Bakare, I. O.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, 107, 330.
70. Candeias, M. S. G. S.; *Dissertação de Mestrado*, Engenharia Biológica, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.
71. Eaves, D.; *Handbook of Polymers Foams*. Rapra Technology: United Kingdom, 2004.
72. Saunders, J. H.; Frisch, K. C.; *Polyurethanes: Chemistry and Technology*, Interscience Publishers: New York, 1963.
73. Cangemi, J. M.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
74. Rosa, D. S.; Penteado, D. F.; Calil, M. R.; *Revista de Ciência e Tecnologia*. **2000**, 15, 75.
75. Nicholson, J. W.; *The Chemistry of Polymers*, The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1991.
76. Mano, E. B.; Mendes, L. C.; *Introdução a Polímeros*, 2ª ed., Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 2004.
77. Weissermel, K.; Arpe, H.; *Industrial Organic Chemistry*, Third Edition, VCH Wiley Company, Germany, 1997.
78. Green, M.; M.; Wittcoff, H.; A.; *Organic Chemistry Principles and Industrial Practice*, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Germany, 2003.
79. Petrovic, Z. S.; Fajnik, D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, 29, 1031.

80. Medina, S.; Sierra, C.; Orjuela, A.; *XXII Interamerican Confederation of Chemical Engineering (CIIQ)*, Buenos Aires, 2006.
81. Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Javni, I.; *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 713.
82. Rosa, D. S.; Pântano Filho, R. *Biodegradação: um ensaio com polímeros*, Moara: São Paulo, 2003.
83. Rabello, M.; *Aditivação de Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2000.
84. Krzan, A.; Hemjinda, S.; Miertus, S.; Corti, A.; Chiellini, E.; *Polymer Degradation and Stabilization*, **2006**, 91, 2819.
85. Almeida, A. E. F. S.; Ferreira, O. P.; *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **2006**, 7(2), 87.
86. Rosu, D.; Rosu, L.; Cascaval, C. N.; *Polymer Degradation and Stability*, **2009**, 94, 591.
87. Khare, A.; Deshmukh, S.; *Journal of Plastic Film and Sheeting*, **2006**, 22; 193.
88. Howard, G. T.; *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2002**, 49 245.
89. Ali Shah, A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S.; *Biotechnology Advances*, **2008**, 26, 246.
90. American Society for Testing and Materials. Standard for practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials by Laboratory Soil Burial¹; United States, G 160 – 03.
91. Bastioli, C.; *Handbook of Biodegradable Polymers*, Rapra Technology: United Kingdom, 2005.
92. Kyrikou, I.; Briassoulis, D. ; *J Polym Environ*, **2007**, 15, 125.
93. Maddever, W. J.; Chapman, G. M.; *Plastics Engineering*, **1989**, 31, 31.
94. Bardi, M. A. G.; Rosa, D. S.; *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, **2007**, 26, 43.
95. Darby, R. T.; Kaplan, A. M.; *Applied Microbiology*, **1968**, 16, 900.
96. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; *J Amer Oil Chem Soc.* **2007**, 84, 65.
97. American Oil Chemistry Society. Official Methods and Recommended Practices, 4th ed., Champaign: 1990. v.2.
98. Lucas, E.; F.; Soares, B.; G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*, e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
99. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Acid Value of Fatty Acids and Polymerized Fatty Acids., United States, D 1980 – 87.
100. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids., Philadelphia, 1988. ASTM D 1957-86.
101. Canevarolo Júnior, S. V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber: São Paulo, 2004.
102. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination on the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates., West Conshohocken, 2005. ASTM D5155-96.
103. <http://www.leica-microsystems.com/products/light-microscopes/education/earth-material-sciences/details/product/leica-ez4-d/>, acessado em 11/08/09.

104. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial., West Conshohocken, 1998. ASTM G 160 – 03.
105. American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials., West Conshohocken, 2000. ASTM G 154 – 00a.
106. Gunstone, F. D.; *Oils and Fats in Food Industry*, Blackwell Publishing : Oxford, UK, 2008.
107. Muik, B.; Lendl, B.; Molina-Díaz, A.; Ayora-Cañada, M.J.; *Chem. Phys. Lipids*. **2005**, *134*, 173.
108. Vlachos, N.; Skopelitis, Y.; Psaroudaki, M.; Konstantinidou, V.; Chatzilazarou, A.; Tego, E.; *Analytica Chimica Acta*, **2006**, *573-574*, 459.
109. <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=>, acessado em junho de 2009.
110. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 6ª edição, LCT: Rio de Janeiro, 2000.
111. Guillén, M. D.; Ruiz, A.; Cabo, N. ; Chirinos, R.; Pascual, G.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2003**, *80*, 755.
112. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 15.
113. Sharmin, E.; Ashraf, S. M.; Ahmad, S.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 134.
114. Guillén, M. D.; Ruiz, A.; *Eur J. Lipid Sci. Technol.* **2003**, *105*, 502.
115. Knothe, G.; Kenar, J. A.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2004**, *106*, 88.
116. Barthus, R. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
117. Yang, H.; Irudayaraj, J.; Paradkar, M. M.; *Food Chemistry*, **2005**, *93*, 25.
118. Van den Berg, J. D. J.; Vermist, N. D.; Carlyle, L.; Holcapek, M.; Boon, J. J.; *J. Sep. Sci.* **2004**, *27*, 181.
119. Barthus, R.C.; Poppi, R.J.; *Vib.Spectrosc.* **2001**, *26*, 99.
120. Campanella, A.; Baltanás, M. A.; *Chemical Engineering Journal*, **2006**, *118*, 141.
121. Kockritz, A.; Martin, A.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *110*, 812.
122. Sharmin, E.; Ashraf, S. M.; Ahmad, S.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2007**, *109*, 134.
123. Cai, C.; Dai, H.; Chen, R.; Su, C.; Xu, X.; Zhang, S.; Yang, L.; *Eur. J. Lipid Sci. Technol*, **2008**, *110*, 341.
124. Rangarajan, B.; Havey, A.; Grulke, E. A.; Culnan, P. D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1995**, *72*, 1161.
125. Clayden, J.; Greeves, N.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, Oxford, 2001.
126. Sharmin, E.; Ashraf, S.; M.; Ahmad, S.; *International Journal of Biological Macromolecules*, **2007**, *40*, 407.
127. Javni, I.; Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, *77*, 1723.
128. Guo, A.; Cho, Y.; Petrovic, Z. S.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, *38*, 3900.

129. Miyake, Y.; Yokomizo, K.; Matsuzaki, N.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, 15.
130. Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Javni, I.; Cvetkovic.; Hong, D. P.; *Polym Int*, **2008**, 57, 275.
131. Lopes, R.; V.; V.; Osório, L.; F.; B.; Sales, M.; J.; A.; Cunha, F.; R.; *20th International Congress of Mechanical Engineering*, Gramado, 2009.
132. Kong, X.; Narine, S.; S.; *Biomacromolecules*, **2007**, 8, 2203.
133. Silva, B.; B.; R.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Departamento de Materiais da Escola de Engenharia. Porto Alegre. 2006.
134. Kloss, J.; R.; *Tese de Doutorado*. Doutorado em Ciências. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.
135. John, J.; Bhattacharya, M.; Turner, R. B.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2002**, 86, 3097.
136. Pacheco, M.; F.; M.; Fiorio, R.; Zattera, A.; J.; Zeni, M.; Crespo, J.; S.; *Polímeros*, **2007**, 17, 234.
137. Santos, J. C. O.; Santos, J. M. G.; Souza, A. G.; Prasad, S.; Santos, A. V.; *Journal of Food Science*, **2002**, 67, 1393.
138. Wunderlich, B.; *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer: New York, 2005.
139. Eychenne, V.; Mouloungui, Z.; Gaset, A.; *Thermochi. Acta*, **2003**, 395, 191.
140. Coni, E.; Podestà, E.; Catone, T.; *Thermochi. Acta*, **2004**, 418, 11.
141. Lopes, R.; V.; V.; Osório, L.; F.; B.; Mazur, L.; P.; Pezzin, A.; P.; T.; Wagner, T.; M.; Santos, M.; L.; Sales, M.; J.; A.; *10^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, Foz do Iguaçu, 2009.
142. Lopes, R.; V.; V.; Loureiro, N.; P.; D.; Fonseca, P.; S.; Zamian, J.; R.; Santos, M.; L.; Sales, M.; J.; A.; *18^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECImat*, Porto de Galinhas, 2008.
143. Pielichowski, K.; Njuguna, J.; *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, First edition, Rapra Technology: United Kingdom, 2005.
144. Chuang, F. S.; *Polymer Degradation and Stability*, **2007**, 92, 1393.
145. Monteavaro, L.; L.; Riegel, I.; C.; Petzhold, C.; L.; Samios, D.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2005**, 15, 151.
146. Hablot, E.; Zheng, D.; Bouquey, M.; Avérous, L.; *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, 293, 922.
147. Sharma, V.; Kundu, P.; P.; *Progress in Polymer Science*, **2008**, 33, 1199.
148. Rolemberg, M. P.; *Tese de Doutorado*. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
149. Sato, K.; *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, 2265.
150. Langevelde, A. V.; Malssen, K. V.; Sonneveld, E.; Peschar, R.; Schenk, H.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1999**, 76, 603.
151. Tan, C. P.; Che Man, Y. B.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2000**, 77, 143.
152. 152. Garcia, C.; M.; *Dissertação de Mestrado*. Transesterificação de óleos vegetais. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. 2006.
153. Cedeño, F. O.; Prieto, M. M.; Espina, A.; García, J. R.; *Thermochimica Acta*. **2001**, 369, 39.

154. Lin, B.; Yang, L.; Dai, H.; Hou, Q.; Zhang, L.; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2009**, *95*, 977.
155. Cassu, S.; N.; Felisberti, M.; I.; *Quim. Nova*, **2005**, *28*, 255.
156. Rutkowska, M.; Krasowska, K.; Heimowska, A.; Steinka, I.; Janik, H.; *Polymer Degradation and Stabilization*, **2002**, *76*, 233.
157. Chandra, R.; Rustgi, R.; *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 1273.
158. Carlile, M.; J.; Watkinson, S.; C.; Gooday, G.; W.; *The Funghi*, Second Edition, British Library, United Kingdom, 2001.
159. Shimao, M.; *Environmental Biotechnology*, **2001**, *12*, 242.
160. Nakajima-Kambe, T.; Shigeno-Akutsu, Y.; Nomura, N.; Onuma, F.; Nakahara, T.; *Appl Microbiol Biotechnol*, **1999**, *51*, 134.
161. Umare, S.; S.; Chandure, A.; S.; *Chemical Engineering Journal*, **2008**, *142*, 65.
162. Almeida, A.; E.; F.; S.; Ferreria, O.; P.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2006**, *16*, 252.
163. Singh, B.; Sharma, N.; *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 561.
164. Rosa, D.; S.; *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP. Campinas- São Paulo. 1996.
165. Irusta, L.; Fernandez-Berridi, M.; J.; *Polymer*, **2000**, *41*, 3297.