



EVANDRO STOFFELS MALLMANN

Desenvolvimento de Poliuretanos em Unidade Experimental  
de Polimerização a Partir de Fontes Renováveis

CAMPINAS

2014

---





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

EVANDRO STOFFELS MALLMANN

## Desenvolvimento de Poliuretanos em Unidade Experimental de Polimerização a Partir de Fontes Renováveis

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO EVANDRO  
STOFFELS MALLMANN, E ORIENTADO PELO PROF.  
DR. RUBENS MACIEL FILHO.

A handwritten signature in blue ink, reading "Rubens Maciel Filho", is written over a horizontal line.

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

M296d Mallmann, Evandro Stoffels, 1983-  
Desenvolvimento de poliuretanos em unidade experimental de polimerização a partir de fontes renováveis / Evandro Stoffels Mallmann. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Rubens Maciel Filho.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Poliuretano. 2. Polímeros - Estrutura. 3. Polímeros - Propriedades. 4. Biomateriais. 5. Cinética. I. Maciel Filho, Rubens, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Development of polyurethane polymerization from renewable sources in an experimental unit

**Palavras-chave em inglês:**

Polyurethane

Polymers - Structures

Polymers - Properties

Biomaterials

kinetics

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Doutor em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Rubens Maciel Filho [Orientador]

Rodrigo Alvarenga Rezende

Cristiana Maria Pedroso Yoshida

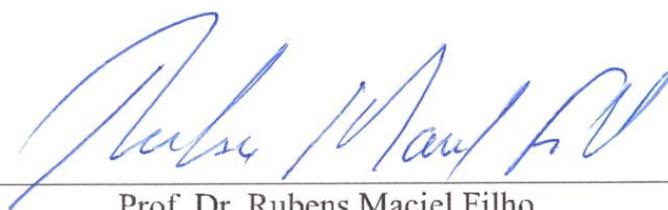
Classius Ferreira da Silva

Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia

**Data de defesa:** 29-07-2014

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Evandro Stoffels Mallmann e aprovada em 29 de Julho de 2014 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



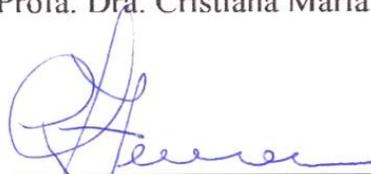
---

Dr. Rodrigo Alvarenga Rezende



---

Prof. Dra. Cristiana Maria Pedroso Yoshida



---

Prof. Dr. Classius Ferreira da Silva



---

Prof. Dra. Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia



## RESUMO

O funcionamento inadequado ou a perda de funções totais ou parciais de um órgão ou tecido, resultante de doenças ou traumas é, atualmente, um dos mais importantes e preocupantes problemas de saúde pública no mundo, atingindo um número muito significativo da população. Assim, torna-se necessário construir novos dispositivos de apoio e materiais que possibilitem uma melhor qualidade de vida aos pacientes. Este projeto de pesquisa, vinculado ao Projeto Temático intitulado “Instituto Nacional de Ciência & Tecnologia em Biofabricação: Síntese de Biomateriais, Simulação e Processos – Biofabris” (Processo FAPESP nº 2008/57860-3) objetiva a produção de poliuretanos (PUs) em bancada e em unidade experimental de polimerização a partir de fontes renováveis (óleo de mamona), que apresentem características de baixa toxicidade, biocompatibilidade e/ou biodegradabilidade adequadas para serem empregados como biomateriais para aplicações médicas. Neste trabalho foram preparados PUs em diferentes proporções de isocianatos (HDB e HDT) e polioli (ácido ricinoléico). A caracterização físico-química das amostras foi realizada através das seguintes técnicas: calorimetria diferencial exploratória, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, microtomografia de raio-X e análise termodinâmico-mecânica. A partir das análises de DSC, foi possível determinar a natureza dos mecanismos de reação e a cinética envolvida na síntese dos PUs. Os resultados de FT-IR indicaram os tipos de ligações presentes nos PUs e, as análises TGA mostraram as temperatura de decomposição dos materiais. Através da MEV verificou-se a morfologia estrutural de superfície dos PUs e, com a microtomografia de raio X pôde-se determinar a porosidade e o diâmetro médio dos poros das amostras, indicando que quanto maior a quantidade de isocianato, maior a rigidez do material. A partir das análises DMA foi possível definir as temperaturas de transição vítrea. Os PUs, na forma de *scaffolds*, foram submetidos a testes de citotoxicidade *in vitro* para avaliar a potencialidade desses biomateriais serem aplicados na área médica. A avaliação por toxicidade direta dos biomateriais produzidos foi positiva, indicando que apenas uma amostra apresentou caráter citotóxico às células pelo teste do MTT. Também foram realizadas simulações computacionais no *software* ANSYS CFX<sup>®</sup> onde foi possível verificar a distribuição de calor na síntese de PUs gerado pela incidência de laser de CO<sub>2</sub>.



## ABSTRACT

The malfunctioning or the loss of partial or total function of an organ or a tissue resulting from diseases or traumas is currently one of the most important and serious health problems in the world, reaching a very significant number of people. Thus, it is necessary to build new support devices and materials which contribute to enhance patient health quality. This research project, linked to the Thematic Project “National Institute of Science & Biomanufacturing Technology: Synthesis of Biomaterials, Simulation and Process - Biofabris”(FAPESP Process No. 2008/57860-3), aims the production of polyurethanes (PUs) at both benchtop scale and in an experimental polymerization unit from renewable sources (castor oil) with adequate characteristics as low toxicity, biocompatibility and/or biodegradability in order to be employed as biomaterials. In this study, PUs were synthesized with different proportions of isocyanates (HDB and HDT) and polyol (ricinoleic acid). The physical and chemical characterizations of the samples were carried out with the following techniques: differential scanning calorimetry; thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope, X-ray microtomography and dynamic mechanical thermal analysis. With the differential scanning calorimetry analysis it was possible to determine the nature of reaction mechanisms and the kinetics involved in PUs synthesis. The results of the infrared spectroscopy showed the bond types in PUs and the thermogravimetric analysis pointed out the decomposition temperature of the materials. Through scanning electron microscopy the PUs structural morphology was verified and the X-ray microtomography determined porosity and average pore size of the samples, indicating that higher isocyanate quantities improve material rigidity. From dynamic mechanical analysis it was possible to define the glass transition temperature. The PUs, in shape of scaffolds, were submitted to *in vitro* cytotoxicity tests to assess the potential of these biomaterials being applied in the medical field. The direct toxicity evaluation of the produced biomaterials was positive, since only one sample presented cytotoxic behavior towards cells in the MTT assays. Computer simulations were also performed in software ANSYS CFX<sup>®</sup> where it was possible to investigate the distribution of heat in the synthesis of PUs generated by the incidence of CO<sub>2</sub> laser.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	33
1.1. Objetivos.....	37
1.1.1. Objetivo Geral.....	37
1.1.2. Objetivos Específicos.....	37
1.2. Apresentação da Tese .....	38
1.3. Principias Contribuições deste Trabalho .....	38
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	39
2.1. Histórico e Principais Aplicações dos Poliuretanos .....	39
2.2. Reações Básicas para a Obtenção de Poliuretanos .....	40
2.3. Reagentes e a Síntese dos Poliuretanos .....	41
2.3.1. Isocianatos.....	41
2.3.2. Polióis.....	47
2.4. Biomateriais .....	49
2.4.1. Uso de Poliuretanos como Biomateriais. ....	51
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	53
3.1. Materias .....	53
3.2. Metodologia.....	53
3.2.1. Síntese de Poliuretanos.....	54
3.2.1.1. Síntese em Bancada.....	55
3.2.1.2. Síntese em Unidade Experimental.....	61
3.2.2. Métodos de Análise e Caracterização .....	63
3.2.2.1. Calorimetria Diferencial Exploratória .....	65
3.2.2.2. Análise Termogravimétrica .....	65
3.2.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier .....	65
3.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
3.2.2.5. Microtomografia de Raio-X .....	66
3.2.2.6. Análise Dinâmico-Mecânica .....	67
3.2.2.7. Análise de Citotoxicidade.....	68
3.2.2.8. Simulação Computacional.....	69



<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	71
4.1. Síntese de Poliuretanos .....	71
4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial .....	76
4.2.1. <i>Synthesis of Biobased Polyurethane from Ricinoleic Acid, Evaluation and Reaction Kinetics Study</i> .....	77
4.2.2. Análise Isotérmica.....	87
4.2.3. Análise Dinâmica .....	91
4.2.4. <i>Assessment of Biobased Polyurethane Reaction Kinetics through DSC and FTIR Analysis</i> .....	103
4.3. Análise Termogravimétrica .....	116
4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier .....	122
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	127
4.6. Microtomografia de Raio-X.....	133
4.7. Análise Dinâmico-Mecânica.....	144
4.8. Análise de Citotoxicidade .....	151
4.8.1. <i>In vitro evaluation of polyurethanes synthesized from renewable isocyanates and polyols.</i> .....	151
4.9. Simulação Computacional .....	168
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	179
5.1. Sugestões Para Trabalhos Futuros .....	180
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	181
APÊNDICE 01 .....	190
ANEXO 01 .....	199
ANEXO 02 .....	200



## *DEDICATÓRIA*

*Dedico este trabalho, com todo amor e carinho, aos meus pais Hilmar e Geni, aos meus irmãos Anderson e Aline, aos cunhados Vanessa e Rogério, ao meu querido afilhado Bernardo e à minha Vó Minda.*



## Agradecimentos

Aos meus pais, Hilmar e Geni, pelo apoio incondicional, pelos exemplos de vida e força de vontade. Por sempre acreditarem em mim, e pelos inúmeros exemplos de que a família é essencial para o sucesso da formação pessoal.

Ao professor Rubens, pela orientação e oportunidade da realização do doutorado, pela amizade, pelo incentivo e otimismo ímpar, e pela memorável frase ‘taca ficha’.

Ao meu irmão Anderson, pela troca de ideias, pelo grande apoio e por compartilhar experiências da vida acadêmica. À minha cunhada Vanessa, por todo o apoio.

À minha irmã Aline, cunhado Rogério e sobrinho Bernardo, pelo grande apoio e carinho, pelas conversas e por sempre me tratar como o “irmão mais novo”.

À minha querida Vó Minda, meu exemplo de vida, minha segunda mãe, que com seus 96 anos de vida, já considero minha filha. Por todos os exemplos, pela fé, pelos conselhos e ensinamentos, pelas conversas de todas as quartas, sábados e domingos.

Ao amigo Bruno, pela convivência, parceria, ajuda, risadas, pelo chimarrão de cada dia e pela companhia nos jogos do "Imortal Tricolor".

Aos casais super especiais, Viktor e Cibelem, Ederson e Adri, Rodrigo e Milene, meus grandes amigos em Campinas, pela ajuda, parceria e amizade verdadeira.

Aos todos amigos que ajudaram e tiveram influência direta nesse trabalho, especialmente, à minha 'co-orientadora' Ingrid, ao grande Aulus e a querida 'colombianita' Natália.

A todos amigos do LOPCA – Laboratório de Otimização, Projeto e Controle avançado e de Campinas, em especial a Luisa, Marcele, Paulinha, Anderson, Mariana, Milena, Ana Paula, Gustavo, Laís, André, Cristiano, Cleison, Laurinha, Gringo, Roniel e Aline, Fernando, Silvana, Sergio e Michele, Jorge e Patricia, Jakerson...

A todos os meus amigos do Rio Grande do Sul, em especial, os de São Pedro do Butiá, minha terra natal, pelos incentivos e, simplesmente, pela amizade.

Ao maior incentivador do mundo, meu amigo Maikel Brand, valeu por vibrar e comemorar comigo todas as vitórias alcançadas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES.

*Em especial, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pelo apoio financeiro.*

Ao INCT-BIOFABRIS, ao qual está vinculado e onde foi realizado este trabalho de doutorado.

Aos laboratórios LRAC (Lab. de Recursos Analíticos e de Calibração), Central Analítica e Lab. de Química do Estado Sólido do Instituto de Química da Unicamp, LAPOL (Lab. de Materiais Poliméricos) da UFRGS.

Ao tricolor dos pampas, Grêmio Foot-Ball Porto Alegrense.



*For Those About To Rock  
(We Salute You)*

AC/DC



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. (A) Crânio prototipado em resina com molde da prótese pré-confeccionada; (B) prótese de biopolímero; (C) tomografia helicoidal - reconstrução tridimensional; (D) prótese fixada à falha óssea no intra-operatório, recobrando o leito receptor. ....	34
Figura 1.2. Prototipagem de falha óssea utilizando o polímero da mamona. ....	36
Figura 2.1. Grupo uretânico. ....	39
Figura 2.2. Estrutura geral de formação de uretanos. ....	41
Figura 2.3. Esquema de síntese convencional de um poliuretano. ....	41
Figura 2.4. Estrutura de ressonância do grupo isocianato. ....	42
Figura 2.5. Representação da reação entre o isocianato e alcoóis. ....	42
Figura 2.6. Representação da reação entre o isocianato e aminas. ....	43
Figura 2.7. Representação da reação entre o isocianato e água. ....	43
Figura 2.8. Representação da reação entre o isocianato e ácido carboxílico. ....	43
Figura 2.9. Representação da reação entre o isocianato e uretano. ....	44
Figura 2.10. Representação da reação entre o isocianato e uréia. ....	44
Figura 2.11. Principais isocianatos utilizados na síntese de poliuretanos. ....	45
Figura 2.12. Estrutura molecular do HDB. ....	46
Figura 2.13. Estrutura molecular do HDT. ....	46
Figura 2.14. Principais polióis usados na síntese de poliuretanos. ....	48
Figura 2.15. Estrutura química dos polióis poliéster. ....	48
Figura 2.16. Estrutura molecular do ácido ricinoléico – C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub> . ....	49
Figura 3.1. Etapas da síntese de formação dos PUs pelo método "One Shot". ....	56
Figura 3.2. Síntese PUB 1.5 - Mistura e aquecimento. ....	57
Figura 3.3. Síntese PUB 1.5 - Agitação final. ....	58
Figura 3.4. Síntese PUB 1.5 - Fase final de reação. ....	58
Figura 3.5. Síntese de PUB 1.5 em cadinho. ....	60
Figura 3.6. Produto final: Poliuretano PUB 1.5. ....	60
Figura 3.7. Unidade Experimental de polimerização. ....	61
Figura 3.8. Painel de controle da unidade experimental de polimerização. ....	62
Figura 3.9. Produto final da síntese de PUB 1.5 dentro do reator. ....	63



Figura 3.10. Etapas desenvolvidas na caracterização dos PUs. ....	64
Figura 4.1. Representação da reação entre o isocianato e ácido carboxílico.....	71
Figura 4.2. Esquema de rearranjo para a o intermediário da síntese de PUs entre isocianatos e ácidos carboxílicos. ....	72
Figura 4.3. Reação de polimerização entre HDB e ácido ricinoléico.....	73
Figura 4.4. Monômero (PUB) obtido por reação intermolecular entre HDB e ácido ricinoléico. Reação favorecida termodinamicamente.....	73
Figura 4.5. Monômero (PUB) obtido por reação intramolecular entre HDB e ácido ricinoléico. Reação não favorecida termodinamicamente. ....	74
Figura 4.6. Reação de polimerização entre HDT e ácido ricinoléico.....	75
Figura 4.7. Monômero (PUT) obtido por reação intermolecular entre HDT e ácido ricinoléico. Reação favorecida termodinamicamente.....	75
Figura 4.8. Monômero (PUT) obtido por reação intramolecular entre HDT e ácido ricinoléico. Reação não favorecida termodinamicamente. ....	76
Figura 4.9. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUB 1.0. ....	88
Figura 4.10. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUB 1.5. ....	88
Figura 4.11. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUB 2.0. ....	89
Figura 4.12. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUT 1.0. ....	89
Figura 4.13. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUT 1.5. ....	90
Figura 4.14. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUT2.0.....	90
Figura 4.15. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUB 1.0.....	92
Figura 4.16. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUB 1.5.....	92
Figura 4.17. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUB 2.0.....	93
Figura 4.18. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUT 1.0.....	93
Figura 4.19. Perfil Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUT 1.5. ....	94
Figura 4.20. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUT 2.0.....	94
Figura 4.21. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUB 1.0.....	96



Figura 4.22. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUB 1.5 .....	96
Figura 4.23. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUT 1.0 .....	97
Figura 4.24. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUT 1.5. ....	97
Figura 4.25. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUB 1.0. ....	98
Figura 4.26. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUB 1.5. ....	98
Figura 4.27. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUT 1.0. ....	99
Figura 4.28. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUT 1.5. ....	99
Figura 4.29. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUB 1.0.....	100
Figura 4.30. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUB 1.5.....	101
Figura 4.31. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUT 1.0.....	101
Figura 4.32. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUT 1.5. ....	102
Figura 4.33. Curvas termogravimétricas do reagente HDB.....	116
Figura 4.34. Curvas termogravimétricas do reagentes HDT. ....	117
Figura 4.35. Curvas termogravimétricas do Ácido Ricinoléico.....	117
Figura 4.36. Curva termogravimétrica da amostra de PUB 1.0. ....	118
Figura 4.37. Curva termogravimétrica da amostra de PUB 1.5. ....	119
Figura 4.38. Curva termogravimétrica da amostra de PUB 2.0. ....	119
Figura 4.39. Curva termogravimétrica da amostra de PUT 1.0.....	120
Figura 4.40. Curva termogravimétrica da amostra de PUT 1.5.....	121
Figura 4.41. Curva termogravimétrica da amostra de PUT 2.0.....	121
Figura 4.42. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier do HDB. ....	122
Figura 4.43. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier do HDT. ....	123
Figura 4.44. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier do ácido ricinoléico. ....	123
Figura 4.45. Comparação dos espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos reagentes utilizados na obtenção dos PUs. ....	125



Figura 4.46. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos PUs sintetizados com HDB em bancada. ....	125
Figura 4.47. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos PUs sintetizados com HDT e bancada. ....	125
Figura 4.48. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier de todos os PUs obtidos em bancada. ....	126
Figura 4.49. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier de todos os PUs obtidos em unidade experimental. ....	127
Figura 4.50. Micrografias do poliuretano PUB 1.0. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x. ....	128
Figura 4.51. Micrografias do poliuretano PUB 1.5. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x. ....	129
Figura 4.52. Micrografias do poliuretano PUB 2.0. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x. ....	130
Figura 4.53. Micrografias do poliuretano PUT 1.5. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x. ....	131
Figura 4.54. Micrografias do poliuretano PUT 2.0. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x. ....	132
Figura 4.55. Calibração da microtomografia no programa <i>ImageJ</i> . ....	134
Figura 4.56. Imagens das seções transversais nos cortes 01, 50 e 100 para o PUB 1.5 (a, b, c), PUB 2.0 (d, e, f), PUT 1.5 (g, h, i) e PUT 2.0 (j, k, l). Síntese em bancada. ....	136
Figura 4.57. Imagens das seções transversais nos cortes 01, 50 e 100 para o PUB 1.5 (a, b, c), PUB 2.0 (d, e, f), PUT 1.5 (g, h, i) e PUT 2.0 (j, k, l). Síntese em unidade experimental. ....	137
Figura 4.58. Distribuição da porosidade total (%) ao longo das amostras de PUs sintetizados em bancada. ....	138
Figura 4.59. Distribuição da porosidade total (%) ao longo das amostras de PUs sintetizados em unidade experimental. ....	138
Figura 4.60. Diâmetros médios dos PUs sintetizados em bancada. ....	141
Figura 4.61. Diâmetros médios dos PUs sintetizados em unidade experimental. ....	141
Figura 4.62. Microtomografias de raios X (Imagens 3D) dos poliuretanos PUB 1.5 (a, b, c); PUB 2.0 (d, e, f); PUT 1.5 (g, h, i); e PUT 2.0 (j, k, l), produzidos em bancada. ....	143
Figura 4.63. Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em bancada. ....	146



Figura 4.64. Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em Unidade Experimental. ....	146
Figura 4.65. Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em bancada. ....	147
Figura 4.66. Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em Unidade Experimental. ....	147
Figura 4.67. Curvas de Tan $\delta$ vs. temperatura para os PUs sintetizados em bancada. ....	148
Figura 4.68. Curvas de Tan $\delta$ vs. temperatura para os PUs sintetizados em Unidade Experimental. ....	148
Figura 4.69. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos reagentes utilizados na obtenção dos poliuretanos. ....	170
Figura 4.70. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 1 (Potência de 0,5 W).....	171
Figura 4.71. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 2 (Potência de 1,0 W).....	171
Figura 4.72. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 3 (Potência de 2,0 W).....	172
Figura 4.73. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 1 (Potência de 0,5 W). ....	173
Figura 4.74. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 2 (Potência de 1,0 W). ....	173
Figura 4.75. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 3 (Potência de 2,0 W). ....	174
Figura 4.76. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 1 (Potência de 0,5 W).....	174
Figura 4.77. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 2 (Potência de 1,0 W).....	175
Figura 4.78. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 3 (Potência de 2,0 W).....	175
Figura 4.79. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 1 (Potência de 0,5 W). ....	176
Figura 4.80. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 2 (Potência de 1,0 W). ....	177
Figura 4.81. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 3 (Potência de 2,0 W). ....	177



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Grupos funcionais e respectivas bandas. ....	125
Tabela 4.2. Comparação dos resultados obtidos por análise de microtomografia de raio-X para PUs produzidos em bancada. ....	139
Tabela 4.3. Comparação dos resultados obtidos por análise de microtomografia de raio-X para PUs produzidos em unidade experimental. ....	140
Tabela 4.4. Comparação entre temperaturas de transição vítrea para diferentes PUs. ....	150
Tabela 4.5. Valores de transmitância, espessura e profundidade de absorção do laser nos reagentes utilizados para a síntese de PUs. ....	170



## 1. INTRODUÇÃO

A perda ou dano de um órgão ou parte do corpo e de sua função ocasionam transtornos psicológicos e sociais às pessoas. Como solução para esses casos, recentes e contínuos avanços nas fronteiras das ciências da saúde, como medicina e odontologia, e da engenharia têm possibilitado o desenvolvimento de técnicas de biofabricação e biomateriais que promovam melhor qualidade de vida à população (COHEN, 2009 apud CABRAL, 2012).

O conceito de biofabricação consiste na aplicação de técnicas de engenharia para viabilizar a obtenção de substitutos biológicos para tecidos vivos ou órgãos humanos. Essas técnicas devem tornar viável a mimetização de estruturas vivas, tanto em forma quanto em função, que possibilitem a regeneração de tecidos defeituosos ou faltantes (MIRONOV *et al.*, 2009).

Uma das técnicas atualmente estudadas para este tipo de aplicação consiste no uso de tecnologias de Manufatura Aditiva industrial (impressão 3D) para materializar estruturas por deposição camada a camada de biomateriais, de modo a permitir a colonização por células vivas para formação de novos tecidos. Além disso, técnicas evoluídas da manufatura aditiva industrial, capazes de manipular e depositar de forma controlada células vivas em um processo de construção por camadas podem vir a revolucionar a biofabricação, permitindo a obtenção direta de tecidos e até mesmo órgãos completos (MIRONOV *et al.*, 2009). A Figura 1.1 mostra um exemplo de aplicação da biofabricação.

A possível conjugação dessas tecnologias, bem como o desenvolvimento de novas técnicas capazes de manipular diretamente células vivas e guiar seu crescimento integrado a tecidos originais do paciente, compõe as pesquisas mais atuais na área de biofabricação e uso de biomateriais.

Segundo RATNER (2004), biomateriais são materiais, sintéticos ou naturais, sólidos, na forma de gel ou, às vezes, líquidos, utilizados em dispositivos médicos ou em contato com sistemas biológicos.

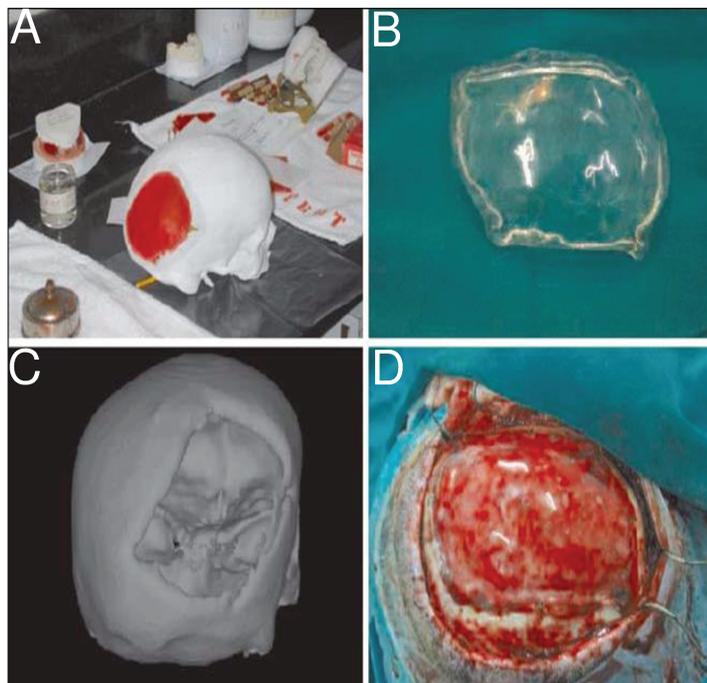


Figura 1.1. (A) Crânio prototipado em resina com molde da prótese pré-confeccionada; (B) prótese de biopolímero; (C) tomografia helicoidal - reconstrução tridimensional; (D) prótese fixada à falha óssea no intra-operatório, recobrindo o leito receptor (YACUBIAN-FERNANDES *et al.*, 2004).

Grande parte dos "materiais de uso em saúde", conforme definição da ANVISA (Agencia Nacional de Vigilância Sanitária), são enquadrados como biomateriais: próteses, lentes, enxertos, *stents*, catéteres, tubos de circulação extra-corpórea e *scaffolds* empregados na Engenharia tecidual, entre outros.

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja, o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sanguíneas, devem também ser não-trombogênicos.

Além de não apresentarem toxicidade e serem biocompatíveis, alguns biomateriais devem ser bioativos, ou seja, devem apresentar a capacidade de interagir com tecidos naturais favorecendo o desenvolvimento de processos como fixação de implantes,

biocolonização de células, regeneração de tecidos (Engenharia tecidual) ou biodegradação do material.

Uma forma de garantir que os biomateriais poliméricos sejam biodegradáveis, em aplicações específicas, é por meio da substituição de matérias-primas obtidas de produtos petroquímicos por aquelas provenientes de fontes naturais (renováveis), como os óleos vegetais que, além de oferecerem a possibilidade de um grande número de modificações estruturais, são materiais diversificados e de baixo custo. Em geral, apresentam baixa toxicidade, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e os produtos obtidos são, em geral, biodegradáveis (COSTA, 2001; PARK *et al.*, 2005; GÜNER *et al.*, 2006; LLIGADAS, 2006; MEIER *et al.*, 2007; DRUMMOND, 2008; JIN e PARK, 2008; SHARMA e KUNDU, 2008). Estas características raramente podem ser encontradas em outras fontes industriais, fazendo com que os óleos vegetais sejam materiais de partida de grande importância sob os pontos de vista econômico, tecnológico e científico (NUNES *et al.*, 2008).

Alguns dos exemplos mais proeminentes incluem resinas poliéster, alquídicas, poliuretanos, poliamidas, resinas epóxi e copolímeros vinílicos (MEIER *et al.*, 2007).

Os poliuretanos (PUs) são uma classe de polímeros extremamente abrangente em termos de aplicação, desde tintas, adesivos, isolantes acústicos e térmicos, utensílios domésticos, brinquedos, propelente de foguetes, revestimentos, embalagens e implantes em seres humanos. Para tais aplicações pode ser usada uma gama de diferentes monômeros que permitem sintetizar o polímero de acordo com o uso do produto, especialmente devido ao uso de materiais de origem renovável.

Poliuretanos derivados da mamona, tem sido considerados importantes materiais para aplicações na área médica. Suas principais indicações estão na fixação de próteses, reconstituição e preenchimento de espaços ósseos. O polímero derivado do óleo de mamona é considerado um dos materiais com significante versatilidade para implantes por apresentar biocompatibilidade, ser biodegradável e derivado da biomassa.

A biocompatibilidade do poliuretano de óleo de mamona pode ser explicada pelo fato desse material conter em sua estrutura uma cadeia de ácido graxo, que é também

encontrada nas gorduras existentes no corpo humano, tornando-o assim um corpo semelhante ao organismo, o que diminui riscos de rejeição.

A síntese de PUs baseada em óleos vegetais tem recebido muita atenção nas últimas décadas, principalmente devido à natureza renovável desta matéria-prima e seu apelo ecológico, o que faz com que a pesquisa com este tipo de material acompanhe a tendência mundial.

A escolha do óleo de mamona para a obtenção de PUs também deve-se ao fato do mesmo apresentar em sua composição de 85 a 95% de ácido ricinolêico (ácido 12-hidroxi-cis-octadec-9-enóico), o qual possui um grupamento hidroxila secundário e pode ser empregado diretamente como matéria-prima (poliol) (SUAREZ *et al.*, 2007). A Figura 1.2 apresenta o preenchimento de falha óssea com biomaterial produzido a partir mamona.

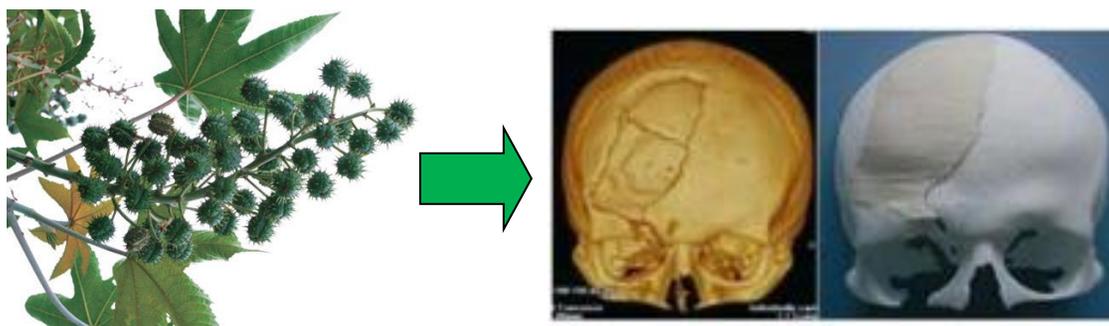


Figura 1.2. Prototipagem de falha óssea utilizando o polímero da mamona (BR MEDICAL, 2014).

O polímero da mamona tem como principais vantagens a disponibilidade e baixo custo, ausência de risco de transmissão de doenças, ser biocompatível e osteointegrável (PEREIRA, 2010).

Em suma, este trabalho apresenta os estudos realizados da síntese, caracterização e citotoxicidade *in vitro* de poliuretanos, produzidos a partir do ácido ricinolêico (óleo de mamona) e derivados do hexametileno diisocianato (HDB e HDT), com potencial aplicação como biomateriais na área médica.

## 1.1. Objetivos.

Para o desenvolvimento dessa tese de doutorado são apresentados, a seguir, o objetivo geral e os objetivos específicos.

### 1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de poliuretanos (PUs) advindos da mamona em unidade experimental de polimerização e seu estudo *in vitro*, como forma de validação, para utilização destes biomateriais na área médica.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

O presente trabalho possui os seguintes objetivos específicos:

- ✚ Produção de PUs, a partir do óleo de mamona (ácido ricinoléico) e diferentes proporções de isocianatos, com características específicas para utilização em processos de biofabricação;

- ✚ Definir as melhores condições de polimerização, investigando o efeito das variáveis operacionais no processo;

- ✚ Estudar a cinética da reação de cura dos PUs através da Calorimetria Diferencial Exploratória;

- ✚ Caracterizar os PUs sintetizados por meio de análise: térmica (termogravimétrica), estrutural (espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier), morfológica (microscopia eletrônica de varredura e microtomografia de raio X) e mecânica (análises dinâmico-mecânicas);

- ✚ Avaliar os PUs, a partir de ensaios de citotoxicidade, com realização de testes *in vitro*, visando simular o desempenho do material em contato com líquido corporal humano;

- ✚ Estudar a viabilidade da utilização dos PUs na biofabricação, através de simulações, visando a construção de dispositivos para a área médica, como *scaffolds*, por meio de técnicas de manufatura aditiva;

- ✚ Desenvolver simulação computacional introdutória.

## **1.2. Apresentação da Tese**

O presente trabalho é apresentado em cinco capítulos.

O Capítulo 1 apresenta a introdução, seguida dos objetivos geral e específicos propostos para o trabalho de doutorado, assim como das principais contribuições a serem obtidas.

O Capítulo 2 mostra a revisão da literatura dos conceitos relacionados a este trabalho, características, histórico e principais aplicações dos poliuretanos, reações básicas de obtenção e reagentes para a síntese dos PUs. Também é apresentado o uso desses PUs como biomateriais.

No Capítulo 3, descreve-se o desenvolvimento experimental, os materiais e métodos utilizados no trabalho de doutorado e a descrição das técnicas empregadas na caracterização dos PUS.

O Capítulo 4 mostra os resultados obtidos, desde a síntese dos PUs, e todas as etapas de caracterização (térmica, química, estrutural morfológica e mecânica), até a avaliação da citotoxicidade *in vitro*. Também são apresentados os perfis de distribuição de calor oriundos da aplicação de laser de CO<sub>2</sub>, avaliados através de simulações computacionais baseadas no Método dos Volumes Finitos.

No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros na área.

## **1.3. Principias Contribuições deste Trabalho**

Através deste trabalho de doutorado foi possível desenvolver novos tipos de PUs e caracterizá-los com o auxílio de diferentes técnicas de caracterização. Os PUs estudados apresentaram propriedades que potencializam a aplicação dos mesmos em técnicas de biofabricação para futuras aplicações na área médica.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados temas referentes aos poliuretanos, incluindo um breve histórico, as principais reações envolvidas nas sínteses, alguns materiais que podem ser empregados nas reações e suas características, os fatores que favorecem a obtenção desses polímeros e a versatilidade de suas aplicações, com ênfase no emprego como biomateriais.

### 2.1. Histórico e Principais Aplicações dos Poliuretanos

Em 1937, na Alemanha, Otto Bayer (1902 - 1982) e seus colaboradores desenvolveram um novo processo de poliisocianato-poliadição. A ideia básica que Bayer documentou a partir de 26 de março daquele ano, diz respeito a produtos feitos de hexano-1,6-diisocianato (HDI) e hexa-1,6-diamina (HDA). A invenção alemã gerou a publicação da patente DRP 728.981, em 13 de Novembro 1937, com o título "Processo para a produção de poliuretanos e poliureias" (BAYER *et al.*, 1937).

O material obtido, no entanto, foi infusível e altamente hidrofílico, reduzindo a sua aplicação. Já a utilização de dióis no lugar das diaminas, tais como o 1,4-butanodiol (BDO), produziu poliuretanos com propriedades interessantes na mesma área. Outros diisocianatos também foram utilizados como, por exemplo, o diisocianato de tetrametileno e de octametileno, na reação com outros compostos polihidroxilados, como a celulose (AGNELLI, 1983; HOWARD, 2002). O Poliuretano (PU) é um tipo de polímero que compreende repetidas unidades de uretano, caracterizado pela ligação (-NH-CO-O-) apresentada na Figura 2.1.

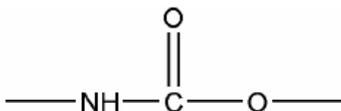


Figura 2.1. Grupo uretânico.

A reação de síntese do poliuretano é uma reação de poli-adição em etapas, e como reagente tem-se o isocianato, que pode ser bifuncional ou polifuncional, e um polioliol, ou

outros reagentes, contendo dois ou mais grupos reativos, para a obtenção de poliuretanos ramificados ou reticulados. Também é possível sintetizar ligações uretânicas sem a utilização dos isocianatos. Neste caso, deve-se utilizar oligômeros que possuem grupos carbonatos cíclicos que devem reagir com diaminas, ou ainda, reações envolvendo vinil carbonatos com aminas (MATSUMURA *et al.*, 2006)

Os poliuretanos pertencem a uma família de polímeros capazes de apresentar uma ampla gama de mudança de propriedades, dependendo da sua composição molecular. Eles podem ser preparados em diferentes formas, incluindo espuma, fibra, filme, tubo, resina, elastômeros, etc. e, portanto, encontram aplicações nas mais variadas áreas (BHATNAGER, 1996). A extrema versatilidade dos poliuretanos fez com que esta classe de polímeros passasse a estar presente em diferentes segmentos da ciência e tecnologia, do setor automotivo, à medicina e à indústria (VILAR, 2004). Podem ser encontrados como tintas, adesivos, isolantes acústicos e térmicos, utensílios domésticos, brinquedos, revestimentos, embalagens e implantes em seres humanos.

Devido à variedade dos grupos que constituem os PUs e da possibilidade de polimerização controlada, é possível adaptar o processo e a composição para a obtenção de materiais com diferentes exigências, desde a sola de calçados a implantes cirúrgicos, pois um PU pode conter grupamentos aromáticos, alifáticos, cíclicos, amidas, uréia, ésteres, éteres, entre outros (CABRAL, 2012).

Além disso, outros produtos químicos podem ser adicionada para controlar ou modificar tanto a reação de formação dos poliuretanos quanto as suas propriedades finais, podendo ser adicionados catalisadores, agentes de cura, agentes de expansão, surfactantes, extensores de cadeias, cargas, desmoldantes, retardantes de chama, corantes, pigmentos, agentes antienvelhecimento (THOMSON, 2005)

## **2.2. Reações Básicas para a Obtenção de Poliuretanos**

Usualmente, representa-se o PU por suas unidades monoméricas principais, o diisocianato e o polioliol, não sendo representados todos os tipos de ligações que efetivamente podem fazer parte da estrutura do polímero formado. A estrutura geral que constitui a base da química desses polímeros é a ligação uretânica, como mostra a Figura 2.2.

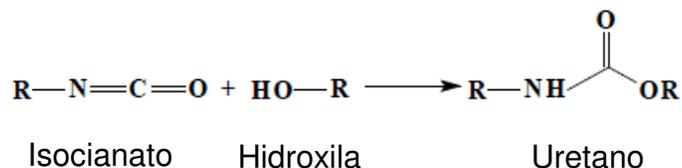


Figura 2.2. Estrutura geral de formação de uretanos.

As principais reações de síntese dos PUs envolvem a reação de adição entre um isocianato e um composto que possui hidrogênio ativo, geralmente um poliol, responsável pela formação de ésteres de ácido carbâmico (ligações uretano) e pode ser considerada como uma reação de propagação da cadeia poliuretânica, conforme esquema da Figura 2.3.

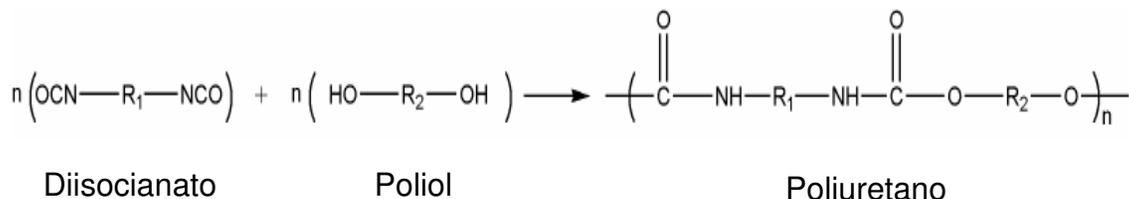


Figura 2.3. Esquema de síntese convencional de um poliuretano.

### 2.3. Reagentes e a Síntese dos Poliuretanos

Os poliuretanos são normalmente produzidos pela reação de isocianatos di ou polifuncional com compostos di ou poli-hidroxil (poliol). Uma vez que a funcionalidade química do isocianato ou do reagente contendo hidroxila (poliol) pode ser variada, uma ampla gama de polímeros ramificados ou reticulados com diferentes propriedades podem ser obtidos.

#### 2.3.1. Isocianatos

Isocianatos são compostos orgânicos que contêm o grupo (-N=C=O) em sua estrutura química. Os grupos NCO reagem facilmente com compostos que possuam átomos de hidrogênio ativo disponíveis, possuindo no mínimo dois grupos funcionais.

A reação do grupo isocianato acontece quando o hidrogênio suficientemente ativo está ligado a átomos com um par de elétrons disponível, como no nitrogênio e no oxigênio, e esta reação é denominada reação uretânica, quando o hidrogênio está ligado ao oxigênio da hidroxila.

Na estrutura química do isocianato, a densidade eletrônica é menor no átomo de Carbono, e maior no Oxigênio. Portanto, a maior parte das reações químicas ocorre com a quebra da ligação dupla (C=N), e adição do átomo nucleofílico ao Nitrogênio. A alta reatividade do grupo isocianato (-N=C=O) deve-se à carga positiva do átomo de carbono provocada pela sequência em ressonância das duplas ligações entre o nitrogênio, o carbono e o oxigênio (Figura 2.4)

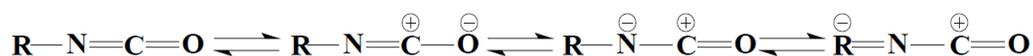


Figura 2.4. Estrutura de ressonância do grupo isocianato.

Estes grupos reagem com um grande número de compostos, tais como aminas, álcoois, ácidos carboxílicos ou mesmo entre si (BACKUS *et al.*, 1990; HASIRCI, 1991)

Além da principal reação entre o isocianato e a hidroxila, durante a polimerização dos poliuretanos, também ocorrem reações secundárias. As principais reações químicas que podem ocorrer com o grupo isocianato estão esquematizadas nas Figuras de 2.5 a 2.10, a seguir:

A reação entre isocianato e alcoóis é uma reação de velocidade moderada, gera o uretano e pode ser catalisada por bases, aminas terciárias e organometálicos, como na Figura 2.5.



Figura 2.5. Representação da reação entre o isocianato e alcoóis.

Quando se reage isocianato com amina obtêm-se ureia. A velocidade da reação é rápida, não necessitando portanto, de catalisadores (Figura 2.6).

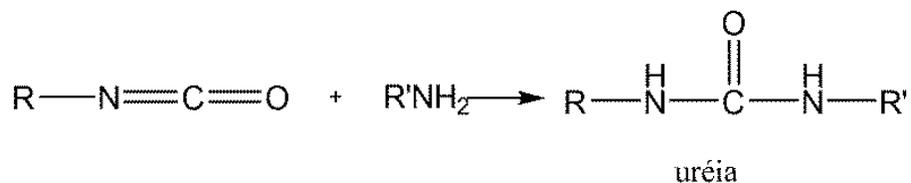


Figura 2.6. Representação da reação entre o isocianato e aminas.

Ao reagir isocianato com água (Figura 2.7), obtêm-se o ácido carbâmico, que é um composto instável, o qual se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente. O gás carbônico gerado é o composto que causa a expansão das espumas de poliuretano. A velocidade desta reação é similar à velocidade da reação dos Alcoóis.

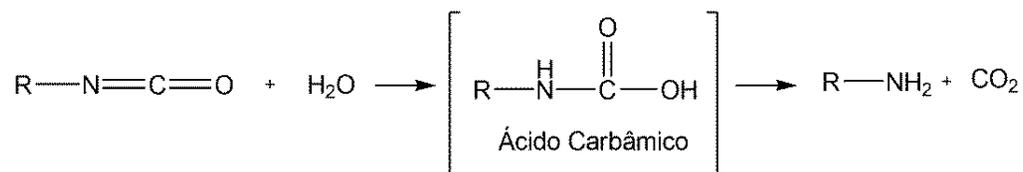


Figura 2.7. Representação da reação entre o isocianato e água.

Quando se reage isocianato com ácido carboxílico (Figura 2.8), obtêm-se novamente um composto instável, que se decompõe em amida e gás carbônico.

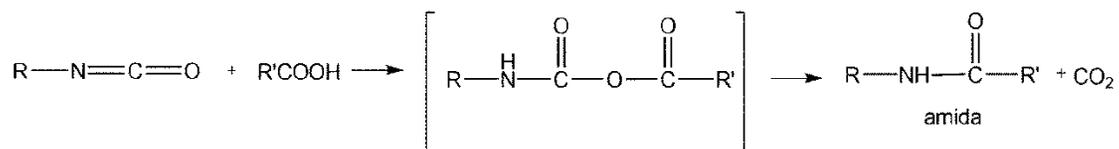


Figura 2.8. Representação da reação entre o isocianato e ácido carboxílico.

A reação entre o agrupamento isocianato com uretano (Figura 2.9) dá origem a ligações cruzadas de alofanato, e essa reação por sua vez, é lenta.

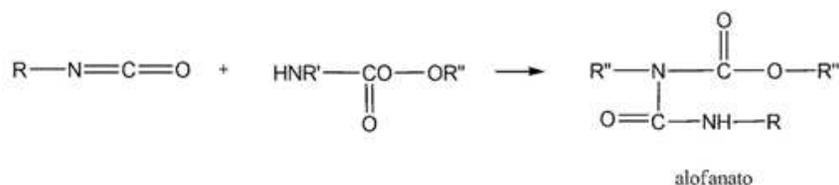


Figura 2.9. Representação da reação entre o isocianato e uretano.

Quando se reage isocianato e uréia (Figura 2.10) obtêm-se novamente ligações cruzadas, porém de biuretano, e esta reação também é lenta.

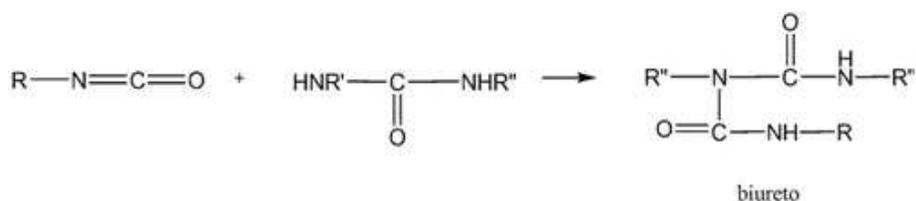


Figura 2.10. Representação da reação entre o isocianato e uréia.

Quando necessário, a velocidade da reação e o tamanho das células são controlados por catalisadores e surfactantes apropriados, respectivamente (VILAR,2004; SOARES, 2012).

Os isocianatos podem ter em sua composição grupos aromáticos e alifáticos.

Isocianatos Aromáticos: são usados largamente na produção de poliuretanos para revestimento, na forma de espuma rígidas e flexíveis, adesivos, elastômeros e fibras. Os PUs obtidos a partir de diisocianatos aromáticos sofrem oxidação lenta na presença de ar e luz, causando descoloração. Reatividade de isocianatos depende da suas estruturas química. Assim, isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos (AKSOY, 2008).

Nas reações de diisocianatos, a reatividade do segundo isocianato diminui significativamente depois que o primeiro tiver sido reagido. A diferença nas reatividades é menor se os dois isocianatos pertencem a anéis aromáticos diferentes ou são separados com uma cadeia alifática (HASIRCI, 1991; GRAND, 1991).

Isocianatos Alifáticos: são geralmente utilizados na produção de poliuretanos que devam apresentar cores estáveis, embora seja necessário adicionar anti-oxidantes e estabilizadores de UV na formulação para manter as propriedades físicas no tempo. O diisocianato alifático de menor custo é o 1,6 - hexametileno diisocianato (HDI), um líquido incolor que apresenta menos reatividade que o TDI e o MDI. O uso de HDI leva à síntese de PUs com uma melhor resistência à descoloração, hidrólise e degradação devido ao calor do que TDI. Tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) e dicitclohexilmetano diisocianato (H12MDI) são importantes na produção de PUs que não descolorem, usado na indústria de revestimento de superfície (HASIRCI, 1991; GRAND, 1991).

Os principais isocianatos aromáticos e alifáticos são apresentados na Figura 2.11 (CABRAL, 2012).

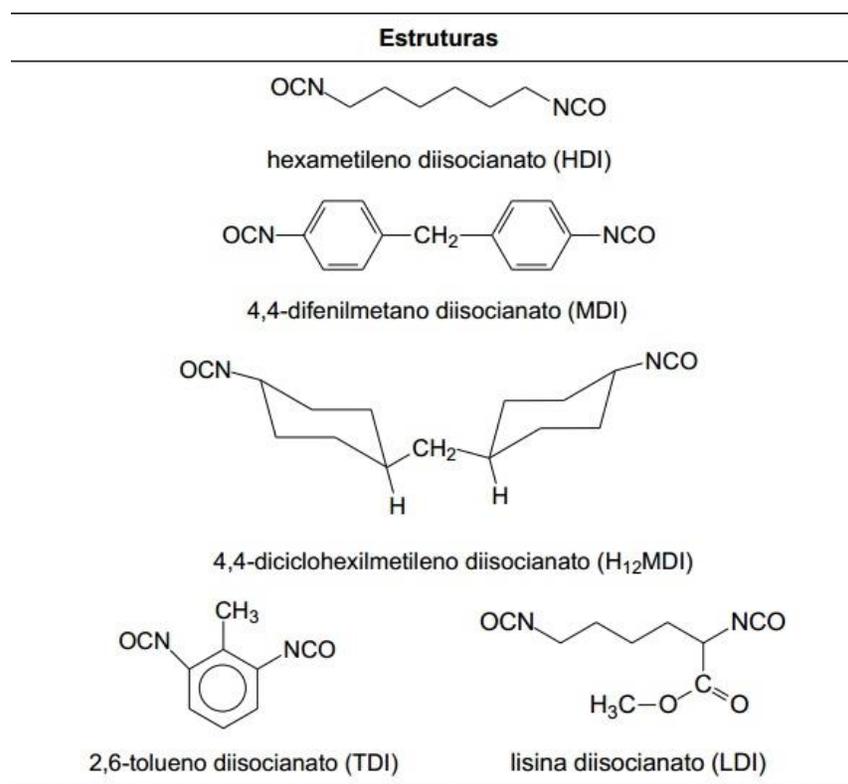


Figura 2.11. Principais isocianatos utilizados na síntese de poliuretanos.

Cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos são à base de tolueno diisocianato (TDI) e metileno-difenil-isocianato (MDI), e derivados. O 4,4-metileno bis-

(fenil isocianato) (MDI) é o isocianato de maior consumo mundial, e está sendo muito estudado academicamente (BERTOLDI *et al.*, 2010, XUE *et al.*, 2010).

Tem-se também outros isocianatos que estão sendo estudados atualmente para uso na engenharia tecidual, como 4,4-dibenzil diisocianato (DBDI) (BUCKLEY *et al.*, 2010), 1,4-diisocianato butano (BDI) (BROEKEMA *et al.*, 2011), Poliisocyanato poliól (BIP) (LEE *et al.*, 2010), 1,6-diisocianato hexano (HDI) (CHENGWEI & ZHIJIANG, 2011, HAFEMAN *et al.*, 2011), 4,4-metileno diciclohexil diisocianato (HMDI) (MANJULA *et al.*, 2010), diisocianato de isoforona (IPDI) (WANG *et al.*, 2010), tolueno 2,4-diisocianato (TDI) (MANJULA *et al.*, 2010), entre outros.

Neste trabalho, foram utilizados os isocianatos conhecidos comercialmente como HDB (biureto de hexametileno diisocianato) e HDT (trímero de hexametileno diisocianato). Suas estruturas moleculares são apresentadas nas Figuras 2.12 e 2.13.

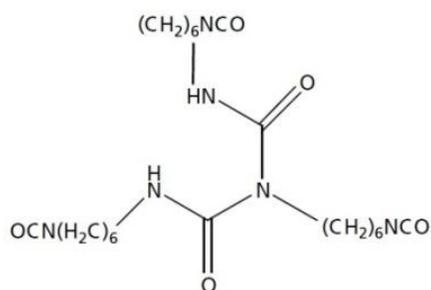


Figura 2.12. Estrutura molecular do HDB.

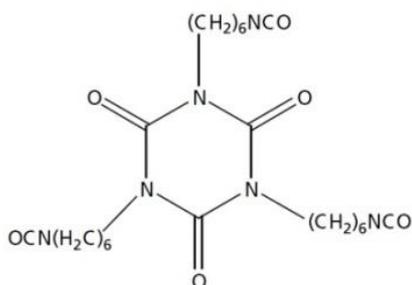


Figura 2.13. Estrutura molecular do HDT.

O HDB e o HDT são isocianatos alifáticos, viscosos, transparentes e possuem três agrupamentos NCO em sua estrutura. Esses reagentes foram utilizados na forma pura. Por não conterem solventes e não serem isocianatos aromáticos, apresentam a vantagem de possuir toxicidade inferior aos demais isocianatos, característica determinante para a sua escolha, dada a finalidade de aplicação dos PUs na área médica. Além disso, são produtos pouco reportados na literatura, o que contribui para o ineditismo deste trabalho.

### **2.3.2. Polióis**

Responsáveis por diversas propriedades dos poliuretanos, os polióis têm grande importância na versatilidade desses polímeros para aplicação em diversas áreas da ciência. Envolvendo uma grande e diversificada quantidade de compostos contendo grupos hidroxilas, os polióis são capazes de reagir com os mais diversos isocianatos para formar os PUs.

Os polióis poliéteres são os mais usados na síntese de espumas flexíveis e normalmente são derivados do poli (óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli (óxidos de propileno/etileno) glicóis (THOMSON, 2005).

Além dos polióis poliéteres, temos os polióis poliésteres alifáticos utilizados em aplicações de alto desempenho, os polióis poliésteres aromáticos usados em espumas rígidas e os polióis naturais, que substituem os polióis poliésteres nas sínteses de PUs (THOMSON, 2005; SERVE, 2007).

A Figura 2.14 (CABRAL, 2012) apresenta os principais polióis empregados nas sínteses dos PUs.

PUs com base em polióis poliéster (Figura 2.15) podem sofrer hidrólise rápida quando implantados no corpo humano, por isso são mais amplamente utilizado em aplicações na engenharia tecidual na preparação de materiais biodegradáveis (MARK, 1990; BURKE e HASIRCI, 2004)

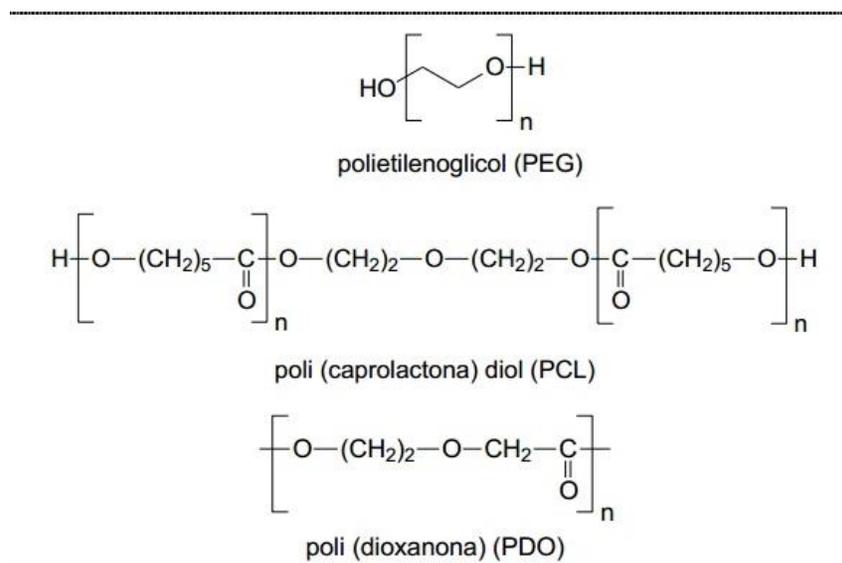


Figura 2.14. Principais polióis usados na síntese de poliuretanos.

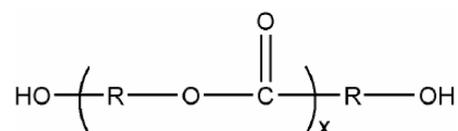


Figura 2.15. Estrutura química dos polióis poliéster.

A produção de PUs pode ocorrer pela utilização de polióis provenientes de óleos vegetais, como o óleo de mamona, gerando produtos até mesmo biodegradáveis ou dispersos em água (XIA e LAROCK, 2010)

O óleo de mamona, ou de rícino, contém cerca de 89% de ácido graxo ricinoléico, cujas propriedades e estrutura da cadeia carbônica conferem ao óleo suas características singulares, possibilitando ampla gama de utilização industrial, tornando a cultura da mamoneira um importante potencial econômico e estratégico ao País. É considerado um produto renovável e barato, sendo uma matéria-prima versátil, com a qual se podem fazer reações que originem diferentes produtos.

Essa gama de variações deve-se a cadeia carbônica do ácido ricinoléico que proporciona sítios em que são realizadas reações químicas, com obtenção de vários

derivados pela modificação de sua estrutura. Quimicamente, o ácido ricinoléico difere do ácido oleico por ter uma hidroxila no décimo segundo carbono (a partir da carboxila). A estrutura molecular do ácido ricinoléico é apresentada na Figura 2.16. Mais de mil aplicações do óleo de mamona são mencionadas na literatura, grande parte na formulação de produtos biodegradáveis (SAVY FILHO, 2005).

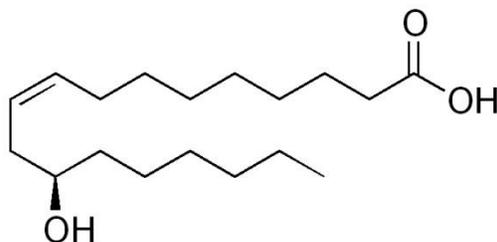


Figura 2.16. Estrutura molecular do ácido ricinoléico – C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>.

Além dos cerca de 89% de triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico, o óleo de mamona também possui em sua composição outros 11% de ácidos graxos não hidroxilados, tais como, ácido linoléico (4,2%), ácido oléico (3,0%), ácido estereático (1,0%), ácido palmítico (1,0%), ácido dihidroxiesteárico (0,7%), ácido linolênico (0,3%) e ácido eicosanóico (0,3%) (OGUNNIYI, 2006) A funcionalidade do óleo de mamona é cerca de 2,7 e massa molar média de 950 g.mol<sup>-1</sup> (PEREIRA, 2010).

As pesquisas para desenvolvimento deste trabalho foram concentradas na utilização do ácido ricinoléico (12-hidroxi-9-cis-octadecenóico), principal componente do triglicerídeo majoritário do óleo de mamona, na forma pura, separado dos demais compostos do óleo. A escolha de reagir os isocianatos diretamente com o ácido ricinoléico visa obter PUs com maior grau de pureza, evitando reações paralelas indesejadas.

## 2.4. Biomateriais

O material que é implantado dentro do corpo, ou utilizado em contato com os fluidos do corpo, deve ser compatível com o ambiente biológico, de modo que o mesmo seja um "biomaterial".

Biomaterial pode ser definido como qualquer substância (que não seja uma droga) ou a combinação de substâncias sintéticas ou de origem natural, que é utilizada em contato com os tecidos vivos e fluidos biológicos, para aplicações em próteses, uso terapêuticos, armazenamento de sangue e seus componentes, sem afetar os componentes biológicos do organismo vivo. Compreende o todo ou uma parte da estrutura viva, que executa, acrescenta ou substitui uma função natural do organismo humano (WILLIAMS, 1986; MAIA *et al.*, 2010),

A biocompatibilidade de um material com tecido inclui tanto compatibilidade biológica local, que é visto por períodos de tempo seguinte à sua implantação, e compatibilidade sistêmica que implica em nenhum efeito propagado ao tecido a partir da implantação local (AKSOY, 2008). Necessariamente não devem produzir qualquer resposta biológica adversa, ou seja, o material não pode ser tóxico, deve ser não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico (CABRAL, 2012)

Partindo de conceitos de biofabricação que consistem na aplicação de técnicas de engenharia para viabilizar a obtenção de substitutos biológicos para tecidos vivos ou órgãos humanos, busca-se tornar viável a mimetização de estruturas vivas, tanto em forma quanto em função, para que estas possibilitem a regeneração de tecidos defeituosos ou faltantes (GABRIEL, 2012).

Inicialmente, são desenvolvidos estudos de processamento do novo biomaterial, das características desejadas, do tipo de aplicação, do local e do tamanho da lesão. São determinados os reagentes e as condições de processo até se obter o produto desejado. Então, são feitos ensaios de caracterização físico-químico e mecânico. Finalmente, o material é submetido a testes *in vitro* e *in vivo* para serem observadas todas as reações causadas.

De acordo com o tempo de permanência dos implantes no corpo humano, eles são classificados como: temporários ou permanentes. Implantes permanentes quase sempre geram fenômenos crônicos de inflamação, sendo uma resposta benigna a um corpo estranho, mas que podem conduzir a complicações clínicas mais severas, como a contração dos tecidos. Dentre os materiais utilizados como implantes, os polímeros apresentam grande potencial de uso, já que são, geralmente, fáceis de produzir, manusear e apresentam características semelhantes aos materiais biológicos (ORÉFICE *et al.*, 2012).

Os biomateriais também podem ser classificados de acordo com o seu comportamento fisiológico (HENCH, 1993 *apud* CABRAL, 2012) como apresentado a seguir:

□ *Materiais biodegradáveis*: podem ser decompostos naturalmente e seus subprodutos permanecerão no organismo.

□ *Materiais bioativos*: são materiais com a capacidade de interagir com os tecidos vivos de modo a estimular processos físico-químicos inerentes a sistemas biológicos e capazes de permitir a integração do biomaterial no ambiente receptor.

□ *Materiais bioinertes*: materiais também tolerados pelo organismo, pois, não induzem resposta local do sistema imunológico. O material não libera nenhum tipo de componente ou, em quantidades mínimas.

□ *Materiais biotoleráveis*: são materiais que induzem uma resposta mínima no sistema imunológico, porém são aceitos pelo organismo receptor. São praticamente todos os polímeros sintéticos assim como a grande maioria dos metais.

□ *Materiais Absorvíveis*: são materiais que após certo período de tempo em contato com os tecidos acabam sendo degradados, solubilizados ou fagocitados pelo organismo. Esses materiais são muito importantes em aplicações clínicas em virtude de dispensarem nova intervenção cirúrgica para a retirada do material de implante. Alguns biopolímeros como PLA (poli ácido láctico), PGA (poli ácido glicólico) entre outros, são os principais exemplos destes materiais.

#### **2.4.1. Uso de Poliuretanos como Biomateriais.**

O primeiro poliuretano de grau biomédico foi sintetizado por Boretos e Pierce (1968). Foi relatado que o material composto por segmentos duros de ureia e segmentos macios de poliéter sustentava elevado módulo de elasticidade, apresentava resistência a fadiga por flexão, biocompatibilidade, excelente estabilidade por períodos longos de implantação. Nas décadas de 1970 e 1980, poliuretanos na forma de dispositivos cardiovasculares em contato com o sangue tiveram suas aplicações aceitas (NYLIAS, 1970 *apud* AKSOY, 2008) Uma intensa investigação ainda está em curso para o

desenvolvimento de novos projetos e diferentes métodos de produção de diversos tipos de catéteres, bem como para melhorias na compatibilidade da sua superfície através de diferentes técnicas de modificação.

Os poliuretanos estão entre os melhores materiais poliméricos para aplicações biomédicas devido às suas propriedades mecânicas, sua disponibilidade em larga gama de propriedades físicas e da sua excelente compatibilidade sanguínea e, alguns, com propriedades antibacterianas (SAYED *et al.*, 2010). Estão sendo aplicados na engenharia tecidual como implantes de próteses, implantes mamários (PROKOPOVICH & PERNI, 2010), reparador de perdas ósseas e cartilagem, bem como em outras áreas tais como aplicações ortodônticas (JUNG & CHO, 2010) e cardiovasculares (ASHTON *et al.*, 2011), na forma de catéteres, recobrimentos de marca-passos e *stents* (XUE *et al.*, 2010).

Também estão sendo desenvolvidos poliuretanos para serem aplicados como *scaffolds* porosos em engenharia tecidual, nas formas biodegradáveis ou estruturas injetáveis. Dispositivos com propriedades biológicas e de biodegradação foram relatados através de aplicações *in vivo* (GORNA & GOGOLEWSKI, 2003; MAHKAM & SHARIFI-SANJANI, 2003).

Diversos poliuretanos empregados como biomateriais estão sendo produzidos a partir de mamona (TROVATI *et al.*, 2010), tais como, politetrametileno glicol (PTMG) (WANG *et al.*, 2011), polietileno glicol (PEG), policaprolactona diol (PCL) (CHEN *et al.*, 2011, YASEEN *et al.*, 2010).

Tanto poliuretanos quanto compósitos de poliuretano podem ser usados como biomateriais em diferentes áreas. As propriedades desses materiais, tais como durabilidade, elasticidade, resistência à fadiga, conformidade e aceitação ou a tolerância do corpo durante a cicatrização, são associadas com a composição química, com a produção e com as diferentes técnicas de modificação de poliuretanos (GABRIEL, 2012)

Nesse capítulo foi apresentada a revisão da literatura e alguns conceitos relacionados a este trabalho, tais como características, histórico e principais aplicações dos poliuretanos, reações básicas de obtenção e reagentes para a síntese dos PUs. Também foi descrito o uso desses PUs como biomateriais.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Materias**

O ácido Ricinoléico foi fornecido pela empresa A. Azevedo Ind. e Com. de Óleos LTDA (Brasil). Suas principais propriedades são: índice de acidez de 186,6 mg de KOH/g, índice de saponificação de 198,6 mg de KOH/g e o índice de hidroxila de 167,6 mg de KOH/g (Anexo 1). O ácido rícinoléico é armazenado em garrafas de plástico e mantidos ao abrigo da luz, calor e umidade. O polioliol foi utilizado sem purificação adicional.

Também apresenta a peculiaridade de ser um dos poucos ácidos graxos presentes na natureza, cuja estrutura química possui três grupos funcionais reativos: o grupo carbonila no 1° carbono, uma dupla ligação ou insaturação no 9° carbono e o grupo hidroxila no 12° carbono, que o caracterizam como um polioliol natural trifuncional.

Os polióis derivados do óleo de mamona são obtidos por modificações estruturais por meio de reações de transesterificação e esterificação direta do ácido ricinoléico, resultando em produtos com considerável interesse para aplicação na síntese de poliuretanos.

Para reagir com o ácido ricinoléico foram utilizados dois tipos de isocianatos derivados do HDI (hexametileno diisocianato): o HDB (biureto de hexametileno diisocianato) e o HDT (trímero do hexametileno diisocianato). São isocianatos alifáticos, viscosos, transparentes e possuem três agrupamentos NCO em sua estrutura. Esses reagentes foram utilizados na forma pura. Por não conterem solventes e não serem isocianatos aromáticos, apresentam a vantagem de possuir toxicidade inferior aos demais isocianatos, característica determinante para a sua escolha, dada a finalidade de aplicação dos PUs na área médica. Além disso, são produtos pouco reportados na literatura, o que contribui para o ineditismo deste trabalho.

#### **3.2. Metodologia**

Na metodologia são descritas as etapas realizadas para à síntese dos PUs e todas as técnicas de caracterização envolvidas nesse trabalho.

**3.2.1. Síntese de Poliuretanos**

Os poliuretanos foram preparados pelo processo chamado de “*one-shot*”, onde os dois componentes a serem usados na reação, polioliol e isocianato, são misturados mecanicamente e a reação de formação dos PUs ocorre de maneira relativamente rápida.

As massas de isocianatos e de polioliol necessárias para a síntese foram calculadas pelas seguintes equações:

$$\text{Massa de Isocianato} = \text{Equivalente grama de NCO} = \frac{\text{massa de NCO} \cdot 100}{(\% \text{NCO})} \quad (3.1)$$

onde, massa de NCO = 42g

(%NCO) = 22% (Representa a porcentagem de ligações NCO presentes na molécula de isocianato. Este valor é fornecido pelo fabricante, apresentado na tabela do Anexo 2).

Para ambos os isocianatos, HDB e HDT, a massa equivalente é a mesma, assim como a %NCO. Logo, as massas a serem utilizadas nas reações também são as mesmas.

$$\text{Massa de Polioliol} = \text{Equivalente grama de OH} = \frac{\text{massa de OH} \cdot 100}{(\% \text{OH})} \quad (3.2)$$

onde, massa de OH = 17g

(%OH) =  $I_{OH}/32,94$

$I_{OH}$  = 167,6 mgKOH/g (O Índice de Hidroxila fornecido pelo fabricante através de laudo de análise, disponível no Anexo 1)

A partir das porcentagens de NCO e OH, foram calculados os equivalentes gramas de cada um dos reagentes e definida a quantidade de cada um deles. Assim, a razão entre os dois componentes pode ser obtida por:

$$\text{Massa de isocianato (HDB ou HDT)} = \left( \frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \right) * \text{Equival. grama de isocianato} \quad (3.3)$$

Neste trabalho foram sintetizados poliuretanos com razões NCO/OH iguais a 1,0; 1,5 e 2,0. Ou seja, a massa de polioliol foi mantida constante e, a massa de isocianato foi variada de acordo com as proporções 1:1, 1:1,5 e 1:2.

Definidas as massas de cada reagente, foi estabelecida a nomenclatura para os seis polímeros obtidos. Assim, os poliuretanos foram nomeados com as letras “PU”, seguido da variedade de isocianato utilizado (para HDB foi determinada a letra “B” e para o HDT foi usada a letra “T”) e da proporção NCO/OH empregada. Exemplo: **PUB 1.5** – poliuretano sintetizado com HDB + Ácido Ricinoléico, na proporção NCO/OH = 1,5.

A parte de síntese dos PUs foi dividida em duas etapas:

1<sup>a</sup> – Desenvolvimento do polímero em bancada de laboratório. Através da síntese do PU em escala laboratorial, é possível determinar as melhores condições de processo e os parâmetros a serem adotados;

2<sup>a</sup> – Síntese dos poliuretanos em unidade experimental de polimerização em batelada (Projeto desenvolvido pela Dr<sup>a</sup>. Maria Carolina Burgos Costa no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado - LOPCA) (COSTA, 2009), constituída por um reator de polimerização (autoclave), um sistema de suprimento de nitrogênio (cilindros), um sistema de vácuo (bomba de vácuo), um sistema de suprimento de água para refrigeração e de lavagem e um sistema de granulação de polímero (picador).

### **3.2.1.1. Síntese em Bancada**

A síntese dos PUs pode ser realizada por dois processos, o primeiro deles é chamado de "two steps" e é o mais indicado para a fabricação de elastômeros e adesivos. A primeira etapa da síntese envolve uma mistura de polioliol com excesso de isocianato em atmosfera inerte levando à formação de um pré-polímero de alta massa molar com grupos isocianatos nas extremidades, para na segunda etapa, quando é adicionada uma mistura de polioliol de baixa massa molar (extensor de cadeia), surfactante, catalisadores, entre outros, finalizar a formação do poliuretano.

O segundo processo chamado de “*One Shot*” é o mais indicado para a síntese de espumas e por isso foi o método utilizado nas sínteses dos PUs neste estudo. A escolha

deste processo é devido ao conhecimento prévio (reações de teste) de que a reação se desenvolve de maneira rápida, por isto, sem a necessidade do uso de catalisadores. Extensores de cadeia também não foram empregados, uma vez que, tanto o ácido ricinoléico quanto os isocianatos apresentam cadeia longa, formando produtos com características desejadas. Nesse processo são desenvolvidas as etapas mostradas na (Figura 3.1)

Nos testes preliminares, as reações de formação dos polímeros foram desenvolvidas em becker de vidro de 250mL. Inicialmente foi medida a massa de isocianato e, em seguida, a massa de polioliol, que por ser bem menos viscosa, é mais fácil de ser dosada. Logo que o material é dosado e misturado (agitação manual), a massa polimérica fica saturada de dióxido de carbono, dando ao líquido uma aparência cremosa, sendo esta a etapa de "resina ou creme", fenômeno que ocorre em menos de 1 min após a mistura dos componentes.

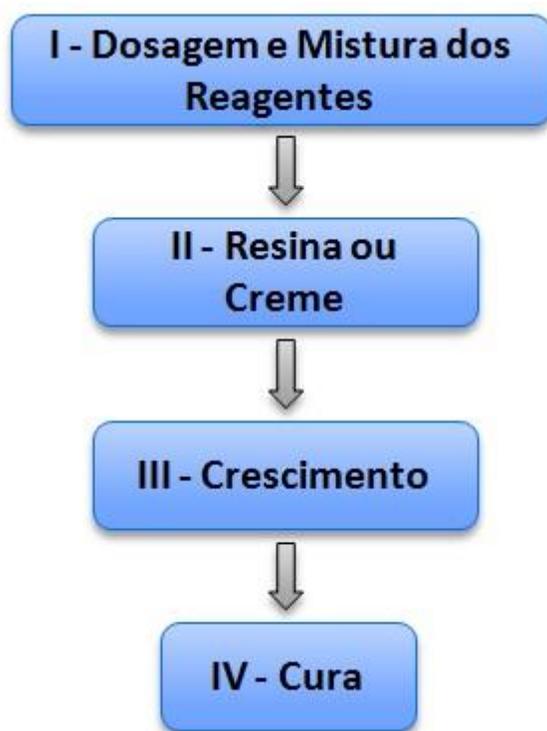


Figura 3.1. Etapas da síntese de formação dos PUs pelo método "One Shot".

Tempos de "resina ou creme" muito baixos indicam alta reatividade do polioliol ou quantidade excessiva de catalisador (SERVE, 2007). Como todas as reações foram desenvolvidas sem catalisador, é possível afirmar que o ácido ricinoléico tem alta reatividade com os isocianatos HDB e HDT.

Então, o material foi aquecido em um aquecedor com agitador magnético. Como o material é muito viscoso, a agitação teve que ser realizada com o auxílio de um bastão de vidro

Seguinte à etapa da dosagem e, quase que juntamente com a etapa II, ocorre a etapa de crescimento, na qual acontece a formação contínua de dióxido de carbono e difusão desse gás para as microbolhas, fazendo com que a massa em polimerização se expanda até atingir o seu crescimento total (Figuras 3.2 e 3.3). A mistura foi aquecida até aproximadamente 50 °C por cerca de 5 min e depois aquecida até cerca de 100 °C por mais 5min. É a fase final de formação da espuma (Figura 3.4).



Figura 3.2. Síntese PUB 1.5 - Mistura e aquecimento.



Figura 3.3. Síntese PUB 1.5 - Agitação final.



Figura 3.4. Síntese PUB 1.5 - Fase final de reação.

Quando utilizado o isocianato HDT, foi necessário um acréscimo no tempo, de aproximadamente 2 min em cada etapa, pois, a reação apresentou-se um pouco mais lenta.

Finalmente, vem a etapa de cura onde a matriz polimérica ou o poliuretano propriamente dito, já estruturado, é transferido para uma área de cura. Os polímeros foram colocados em um dessecador de vidro, na presença de sílica como agente dessecante, onde permaneceram por um período mínimo de 5 dias antes de serem manuseados. Esta fase compreende o tempo na qual a espuma não apresenta mais a 'pegajosidade' exterior ao toque.

A literatura remete à utilização de estufas, com exposição dos PUs à temperaturas de 70 a 100 °C, num período de 24 horas, para acelerar a cura e aumentar a reticulação (THOMSON, 2005; SERVE, 2007). No entanto, como o processo desenvolvido nesse trabalho utilizou temperaturas elevadas de reação em relação aos referenciados e, como o objetivo é aplicação em dispositivos médicos, optou-se pela utilização de um dessecador, com maior tempo de cura, a fim de evitar exposição do material a agentes externos contaminantes.

Logo nos primeiros testes, foi necessária a substituição do becker de vidro por cadinhos de porcelana. Essa mudança deve-se ao fato que depois de reagido, o PU se aderiu às nas laterais do becker, impossibilitando a retirada do produto. Em cadinhos de porcelana, a retirada do PU pôde ser feita com o auxílio de espátula.

A Figura 3.5 apresenta a síntese de PUB 1.5 em cadinho e a Figura 3.6 apresenta a imagem do PUB 1.5 já curado.



Figura 3.5. Síntese de PUB 1.5 em cadinho.



Figura 3.6. Produto final: Poliuretano PUB 1.5.

**3.2.1.2. Síntese em Unidade Experimental**

No desenvolvimento das sínteses na unidade experimental (Figuras 3.7 e 3.8), foram realizadas as mesmas etapas da síntese em bancada.

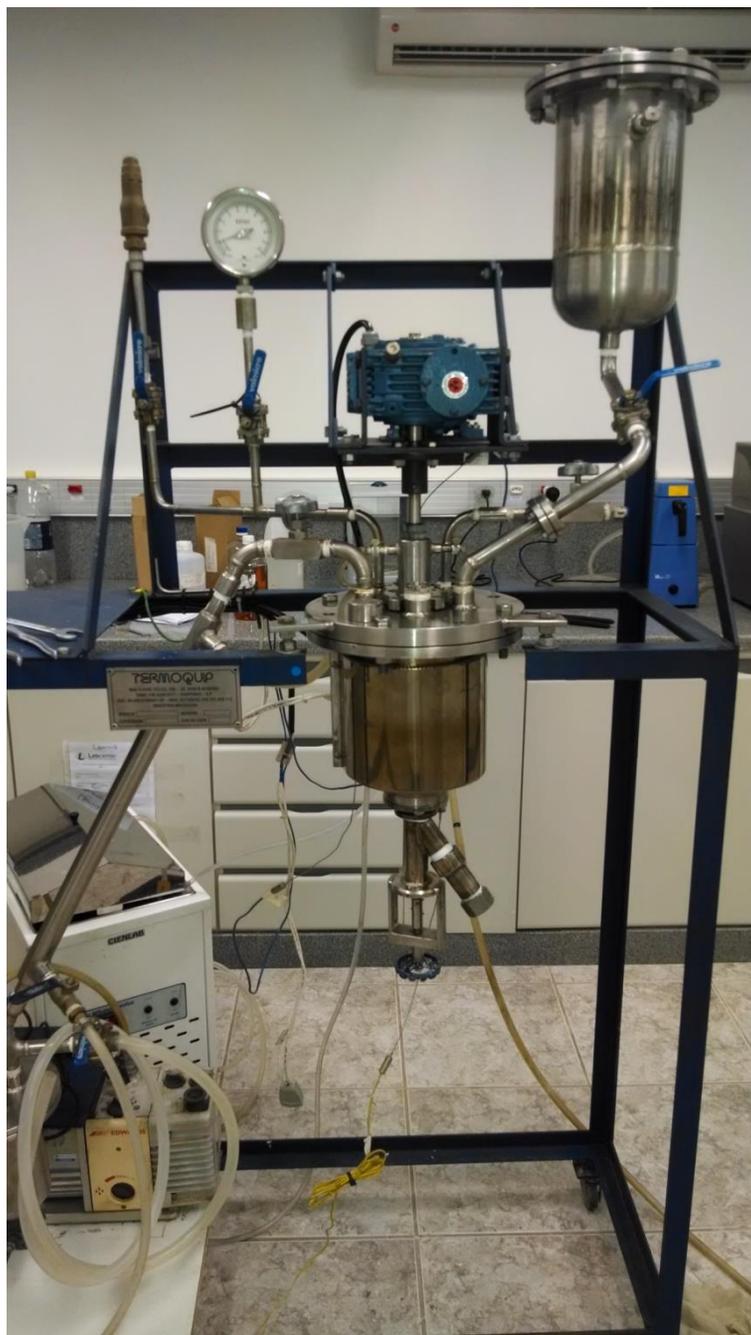


Figura 3.7. Unidade Experimental de polimerização (COSTA, 2009).



Figura 3.8. Painel de controle da unidade experimental de polimerização.

Inicialmente, os reagentes foram introduzidos no reator, onde foram submetidos à agitação por 3 min, em temperatura ambiente. Em seguida, iniciou-se o processo de aquecimento, em aproximadamente 50 °C por 5min, depois em volta de 80 °C por mais 5

min , quando foi passado para entorno de 110 °C por mais 10 min. Então, desligou-se o agitador, abriu-se o reator e foi efetuada a retirada do material, como mostra a Figura 3.9.



Figura 3.9. Produto final da síntese de PUB 1.5 dentro do reator.

Assim como nas sínteses em cadinhos, os PUs apresentaram aderência e tiveram que ser retirados do reator com o auxílio de espátulas. Em seguida, após o tempo de cura em dessecador, os PUs foram cortados em tamanhos ideais exigidos para cada tipo de análise de caracterização.

### **3.2.2. Métodos de Análise e Caracterização**

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada.

A rápida evolução dos polímeros e plásticos, em particular, foi impulsionada pelo desenvolvimento da técnica e instrumentos. Medidas precisas, rápidas, e simples de fenômenos como temperatura de fusão, transição vítrea, e cristalização, bem como a

habilidade de acompanhar processos de cura, degradação, e oxidação de polímeros e materiais associados têm levado a uma ampla aceitação das análises térmicas. Partindo disso, as técnicas térmicas utilizadas para analisar a síntese dos PUs foram a Calorimetria Diferencial Exploratória e a Análise Termogravimétrica.

Para caracterizar as estruturas químicas, foi utilizada a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier. As morfologias de superfície, distribuição e tamanho de poros, foram determinadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Microtomografias de Raio X. As temperaturas de transição vítreas foram definidas através de Análises Termodinâmico-Mecânicas. Com o auxílio de testes *in vitro*, foi possível determinar a citotoxicidade dos PUs. O *software* ANSYS CFX<sup>®</sup> foi usado para simular a distribuição de calor gerado pela incidência de laser de CO<sub>2</sub>. A Figura 3.10 apresenta as etapas realizadas para caracterizar os materiais e suas finalidades.

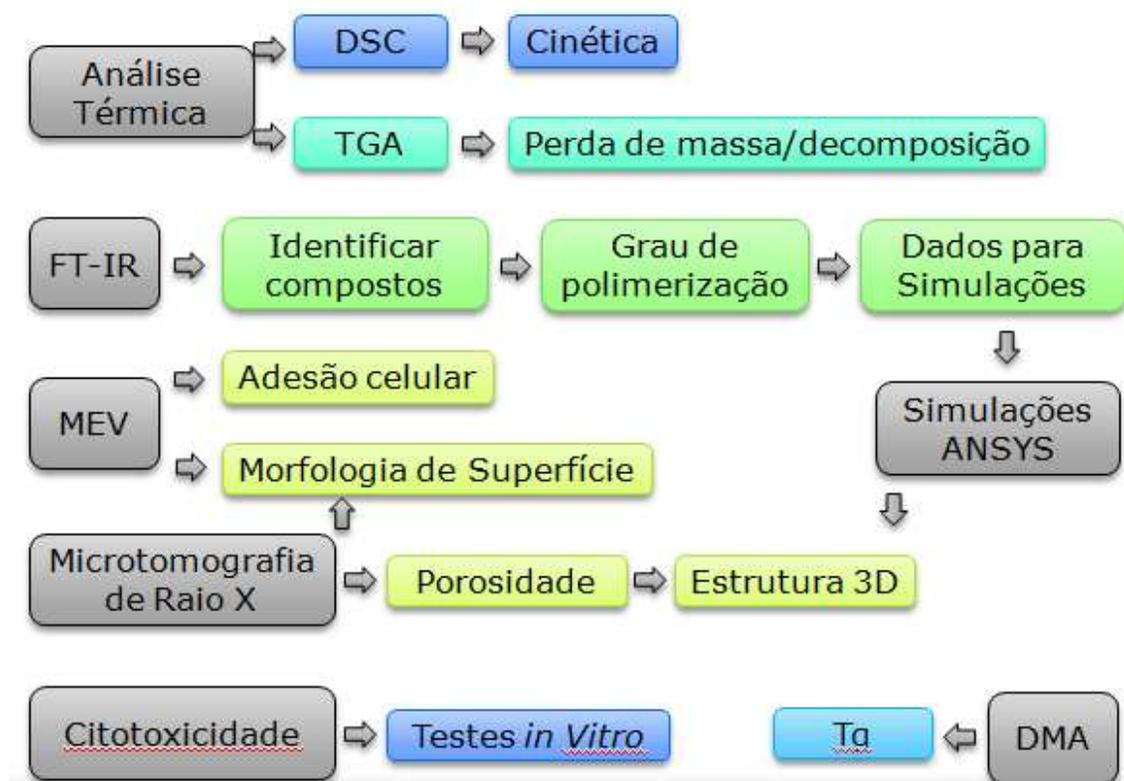


Figura 3.10. Etapas desenvolvidas na caracterização dos PUs.

### **3.2.2.1. Calorimetria Diferencial Exploratória**

As equações utilizadas para descrever a cinética e os principais conceitos empregados na técnica de DSC estão detalhados no Apêndice 1.

Para realização das análises térmicas por DSC, foram realizadas análises isotérmicas para as temperaturas de 45, 60, 75, 90 e 105 °C, num intervalo de tempo de 30 min, e análises dinâmicas, para as taxas de 5, 10, e 20 °C/min, a temperatura de 25 a 250 °C, com purga de gás nitrogênio (50 mL/min). As amostras, com massa variando entre 5 e 10 mg, foram colocadas em cadinhos de alumínio de 40µL, com tampa furada, e fechadas sob pressão. As análises foram realizadas em triplicata em um calorímetro Mettler Toledo DSC 823e disponível no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado-LOPCA/Biofabris da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

### **3.2.2.2. Análise Termogravimétrica**

Para se determinar as mudanças e a influência que o aquecimento pode provocar na variação das massas dos PUs, utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA). Esta técnica permite estabelecer, principalmente, a faixa de temperatura em que começam a se decompor o material, por meio de variação da massa da amostra (perda ou ganho), permitindo estabelecer as temperaturas de processamento dos PUs.

As análises de TGA, em triplicata, foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu (modelo TGA-50), com variação da temperatura de 30 °C até 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min).

### **3.2.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier**

A espectroscopia no infravermelho é um importante método físico para análises. A FT-IR analisa um espectro inteiro no mesmo intervalo de tempo que um IR convencional demoraria para analisar um simples elemento espectral (ORÉFICE *et al.*, 2012).

A Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. É especialmente útil na medida do grau de polimerização na manufatura de polímeros e por isso foi adotada (SILVERTEIN *et al.*, 2006).

Os PUs sintetizados e os reagentes foram analisados através da técnica de FT-IR para ver quais os tipos de ligações estão presentes nas amostras. Os espectros de infravermelho foram medidos com Nicolet 6700 da Thermo Scientific e a medida foi feita no modo transmitância com o acessório TRANSMITANCE na faixa (wavenumber) de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  e 32 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises de FT-IR foram realizadas em triplicata no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

#### **3.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para o estudo da estrutura fina e da morfologia de materiais, há várias técnicas de microscopia eletrônica, sendo que o MEV é geralmente empregado para o estudo da morfologia de superfície (CANEVAROLO, 2007). Devido a maneira como são criadas, imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e, por isso, são muito úteis para avaliar a estrutura superficial dos PUs.

As análises foram desenvolvidas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC), na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Para isto, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios-X. Modelo MEV: Leo 440i; marca: LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra). Utilizou-se tensão de aceleração igual a 10 kV e corrente do feixe igual a 50 pA para obtenção das micrografias. As imagens foram obtidas com aumento de 45x e 150x.

#### **3.2.2.5. Microtomografia de Raio-X**

Definida como uma técnica não-destrutiva, a microtomografia computadorizada de raios-x (microCT) reconstrói e modela estruturas de amostras na escala micrométrica, com resolução e contraste aplicáveis a vários problemas atuais na área da química de sólidos e materiais. Esta técnica fornece um mapa preciso da atenuação de raios-X em uma amostra,

independente da existência de uma subestrutura de diferentes fases bem definidas (RODRIGUES, 2004)

Os PUs foram avaliados no Laboratório de Química do Estado Sólido do Instituto de Química da Unicamp. As análises foram realizadas em um microtomógrafo de bancada Skyscan - modelo 1024. As amostras foram analisadas utilizando um tempo de exposição de raios-X de 360 ms, voltagem de 40 kV e corrente de 1000  $\mu$ A. As imagens das seções transversais foram reconstruídas por meio do software Skyscan Cone Reconstruction. As análises morfológicas foram obtidas com o auxílio do software CT Analyser.

Os Poliuretanos PUB 1,0 e PUT 1,0 não foram avaliados, pois, não apresentaram a rigidez mínima para as condições de operação do equipamento de análise.

#### **3.2.2.6. Análise Dinâmico-Mecânica**

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DMTA) tem como um dos principais objetivos correlacionar às características macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, com as relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (CANEVAROLO, 2004). A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, e de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, sob variação de frequência ou de temperatura (WUNDERLICH, 1997).

Os PUs PUB 1.5, PUB 2.0, PUT 1.5 E PUT 2.0, sintetizados tanto em bancada como em unidade experimental, foram analisados por compressão no equipamento DMA 2980 TA Instruments, Clamp: Shear Sandwich. As análises foram feitas em duplicata e as amostras (com dimensões de aproximadamente 15 mm X 15 mm x 10mm de espessura) foram submetidas à faixa de temperatura de - 60 a 100 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de oscilação de 15 microns e frequência de 1 Hz.

As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Poliméricos - LAPOL da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

### 3.2.2.7. Análise de Citotoxicidade

Os PUs (PUB 1.0, PUB 1.5, PUB 2.0, PUT 1.5 e PUT 2.0) foram esterilizados em autoclave a 121°C por 15 minutos.

A viabilidade das células foi realizada no Laboratório de Biomateriais em Ortopedia (LABIMO/NMCE/FCM) da UNICAMP. As células foram avaliadas por meio de uma variação no método do MTT brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-yl)-2,5-difenil tetrazolium descrito por MOSMANN (1983). A redução do MTT é promovida enzimaticamente pelas succinato-desidrogenase das mitocôndrias. Assim, este método avalia o correto funcionamento das células, indicando a quantidade de células viáveis (RENZI *et al.*, 1993).

Foram usadas células tronco mesenquimais derivadas do tecido adiposo humano (MSC/TA). Estas células foram doadas por pacientes submetidos à cirurgia plástica no Hospital de Clínicas da Universidade Estadual de Campinas (HC/UNICAMP), os quais assinaram o Termo de Consentimento Livre e Esclarecido e concordaram com a doação. Os procedimentos adotados foram aprovados pelo comitê de Ética em Pesquisa da UNICAMP (processo CEP n° 0226.0146.000-08) (REGO, 2011).

Uma suspensão celular, na 4ª passagem, com concentração de  $1 \times 10^3$  células/mL foi inoculada em placa de cultura de 96 poços (Corning Costar Corporation, Cambridge, MA, USA) e a placa incubada em meio de cultura DMEM LG com 10% SFB (soro fetal bovino) a 37°C por 24h. Para avaliar o possível efeito citotóxico dos *scaffolds* estudados frente a cultura celular, foi adotado o método de análise direta.

Para o ensaio de toxicidade direta, os *scaffolds* foram adicionados nos poços (n=4), em contato direto com as células e mantidos em incubadora de CO<sub>2</sub> por 24h a 37°C, de acordo com as normas internacionais recomendadas para avaliação de biomateriais (ISO-10993-5, 1992; ISO-10993, 1997; NBR-ISO 10993, 1999; SJOGREN, 2000).

Foi utilizado como controle positivo de toxicidade (CPT) uma solução de meio DMEM com 10% de fenol e como controle negativo de toxicidade (CNT), o extrato de poliestireno (própria placa).

Decorrido o período de incubação, o meio de cultura juntamente com os *scaffolds* foram retirados e os poços lavados com 200  $\mu\text{L}$  de PBS (tampão fosfato salino). Foi adicionado 200  $\mu\text{L}$  de DMEM com 50  $\mu\text{L}$  de MTT Sigma (5  $\mu\text{g}$  MTT/mL PBS) e a placa incubada no escuro por 4h a 37°C. Após este período de incubação, o meio com MTT foi substituído por 200  $\mu\text{L}$  de DMSO (dimethyl sulphoxide) e a placa mantida sob agitação por 30 minutos.

Foi feita a medida da absorbância em leitor de microplacas (Microplate Reader FilterMax F5 Molecular Devices) em comprimento de onda de 540 nm. Foram utilizados como controle de reação, poços onde não houve o cultivo de células (branco), nos quais foram adicionados os mesmos reagentes descritos anteriormente. As médias das absorbâncias foram comparadas por Tukey utilizando o módulo ANOVA no software STATISTICA 7.0.

#### **3.2.2.8. Simulação Computacional**

A realização de simulações computacionais utilizando o *software* ANSYS CFX<sup>®</sup> 14.5 tem como propósito a simulação da transferência de calor e da geração de calor devido a aplicação do feixe laser de CO<sub>2</sub> sobre os reagentes para a formação dos PUs. A simulação possibilita a análise da distribuição de temperatura em uma determinada região da amostra durante o processo.

As simulações foram desenvolvidas no Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA) na Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, mantendo-se o tempo de 0,005 s e velocidade de varredura de 0,16 m/s. Assim, foram variadas as Potências (0,5; 1 e 2 Watts) e adotadas duas profundidades de absorção de laser (0,01 e 0,065 mm). Assim, foi nomeada de "SI 1" para potência de 0,5W, "SI 2" para potência de 1W e "SI 3" para potência de 2W. Os resultados são apresentados para a síntese de PUB 1,5.



## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1. Síntese de Poliuretanos**

Por meio dos estudos das primeiras formulações propostas na metodologia, as sínteses utilizando apenas os reagentes principais (HDB, HDT e ácido ricinoléico) confirmaram que a obtenção de poliuretanos apresentaram bom crescimento, com boa homogeneidade dos poros, não necessitando de outros reagentes como, por exemplo, catalisadores ou agentes de expansão.

VILAR (2004) reporta que quando se reage isocianato com algum ácido carboxílico, obtém-se novamente um composto instável que se decompõe em amida e gás carbônico. Isto acontece porque ocorre a formação de um grupo anidrido vicinal a um nitrogênio, sendo esta estrutura muito instável.

As duas carbonilas, a do ácido carboxílico e a do isocianato são eletrofílicas e competem para reagir com o nitrogênio nucleófilo do isocianato, após a formação do intermediário, como mostra a Figura 4.1.

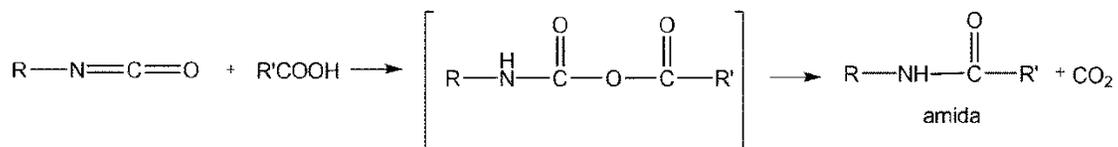


Figura 4.1. Representação da reação entre o isocianato e ácido carboxílico.

Por um mecanismo de rearranjo e formação de um composto mais estável, o nitrogênio reage com a carbonila do ácido. É uma reação que vai ter como subproduto o  $\text{CO}_2$ , representada na Figura 4.2.

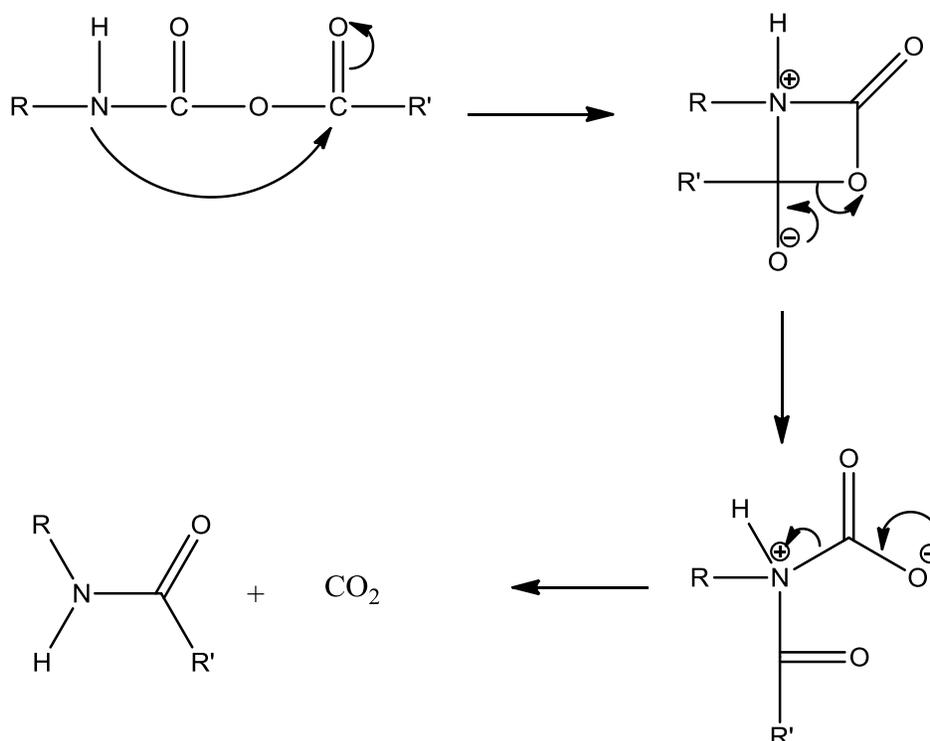


Figura 4.2. Esquema de rearranjo para a o intermediário da síntese de PUs entre isocianatos e ácidos carboxílicos.

Quando o grupamento isocianato reage com o grupamento hidroxila alcoólico, o grupamento carbonila presente no produto desta reação é oriundo do grupamento isocianato. Quando o grupamento isocianato reage com o grupamento ácido do poliálcool, o grupamento carbonila remanescente no produto desta reação provém do grupamento ácido carboxílico, como exposto na Figura 4.2 (CAREY *et al.*, 2007).

É possível que todos os OHs possam se ligar com todos os NCOs, inclusive, formando duas ligações entre uma molécula de isocianato e uma molécula de poliálcool. Quando forma-se uma segunda ligação entre OH e um NCO em posições diferentes na mesma molécula ocorre uma reação intramolecular. No entanto, quando cada OH de uma mesma molécula de poliálcool reage com NCOs de moléculas de isocianato diferentes, a reação é denominada intermolecular.

As ligações serão majoritariamente intermoleculares porque, há menos impedimento estérico e é mais rápido um NCO de outra molécula de isocianato se aproximar do segundo OH do poliálcool e reagir, do que o poliálcool chegar a uma conformação

espacial tal que possa reagir com o segundo NCO da mesma molécula. Para isso, seria preciso mais energia no sistema para a molécula alcançar esta conformação.

O primeiro OH a reagir deve ser o do ácido, porque possui o hidrogênio mais ácido que o OH da função álcool e a carboxila estabiliza melhor a carga negativa. Além disso, a hidroxila, carbinólica (de álcool) é secundária. Estericamente é mais impedida, ou seja, os outros grupos alquila ligados a ela impedem parcialmente e espacialmente a reação com a mesma (SOLOMONS *et al.*, 2013).

A síntese de obtenção dos poliuretanos PUBs é representada pelas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. A Figura 4.3 apresenta as estruturas moleculares dos reagentes HDB e ácido ricinoléico. Em seguida, é apresentada a estrutura molecular dos monômeros de PUB formados por reações favorecidas termodinamicamente (Figura 4.4) e não-favorecidas (Figura 4.5).

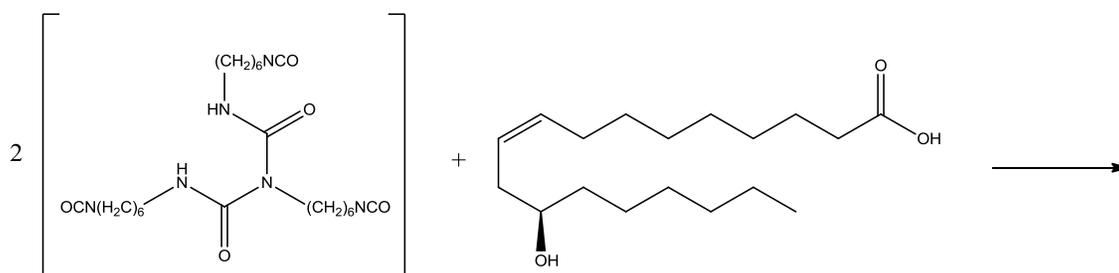


Figura 4.3. Reação de polimerização entre HDB e ácido ricinoléico.

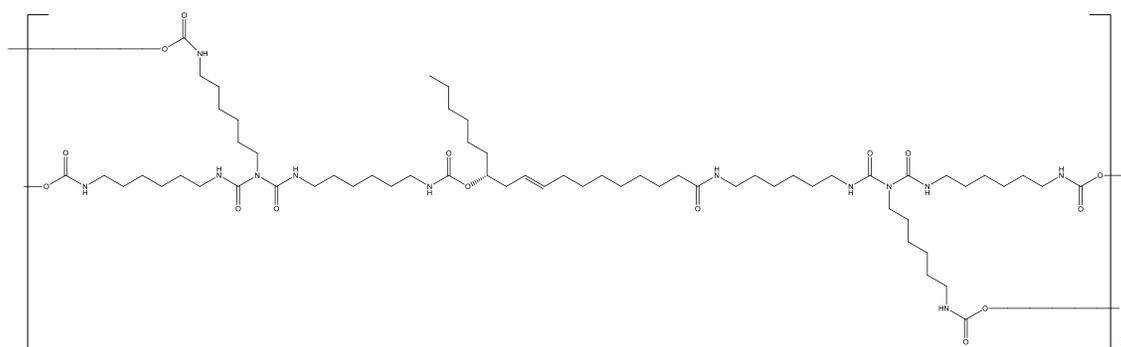


Figura 4.4. Monômero (PUB) obtido por reação intermolecular entre HDB e ácido ricinoléico. Reação favorecida termodinamicamente.

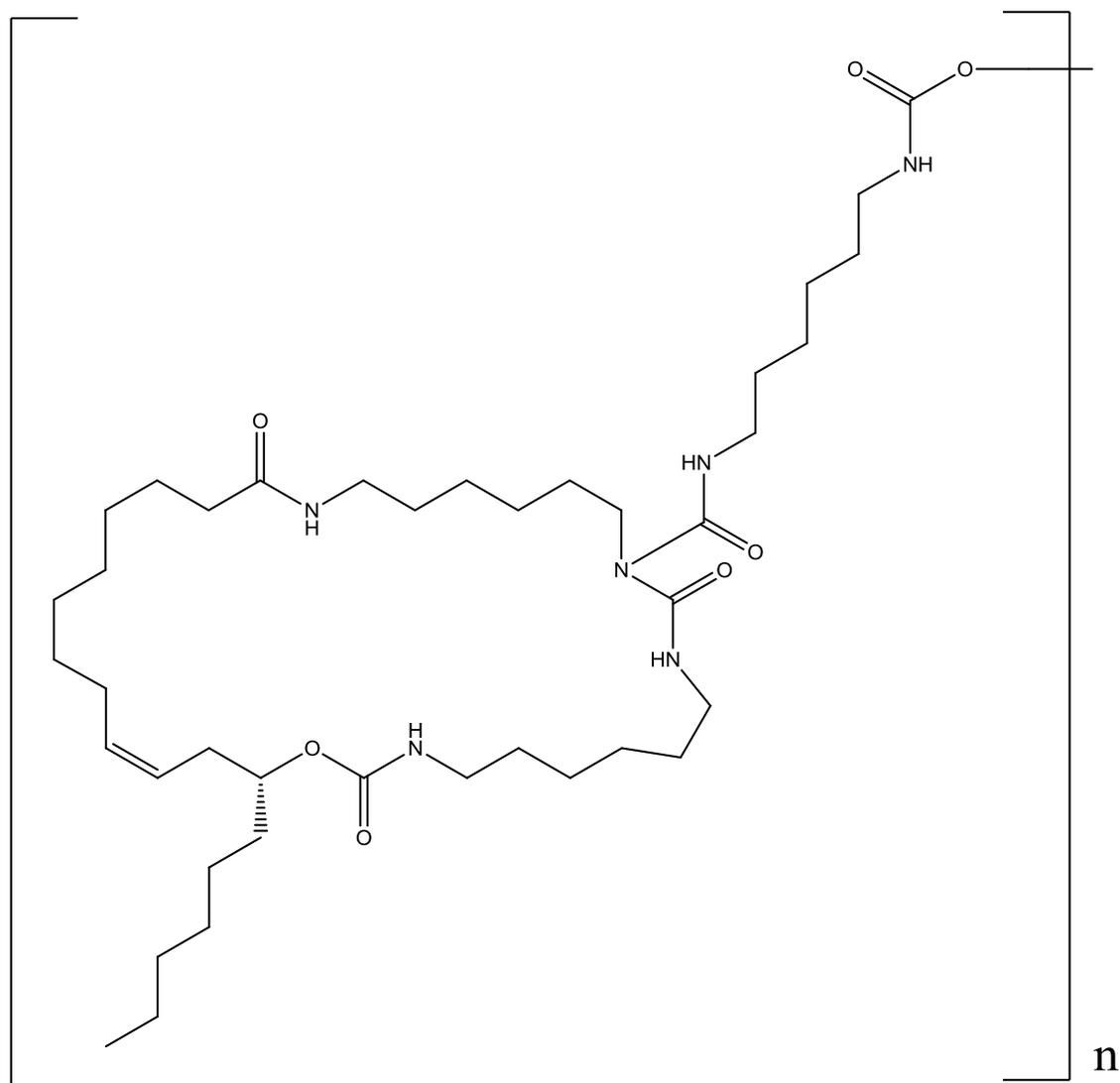


Figura 4.5. Monômero (PUB) obtido por reação intramolecular entre HDB e ácido ricinoléico. Reação não favorecida termodinamicamente.

A síntese de obtenção dos poliuretanos PUTs, é representada pelas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8. A Figura 4.6 apresenta as estruturas moleculares dos reagentes HDT e ácido ricinoléico. Na Figura 4.7 é representada a estrutura molecular dos monômeros de PUT que são formados por reações favorecidas termodinamicamente. O monômero não-favorecido consta na Figura 4.8.

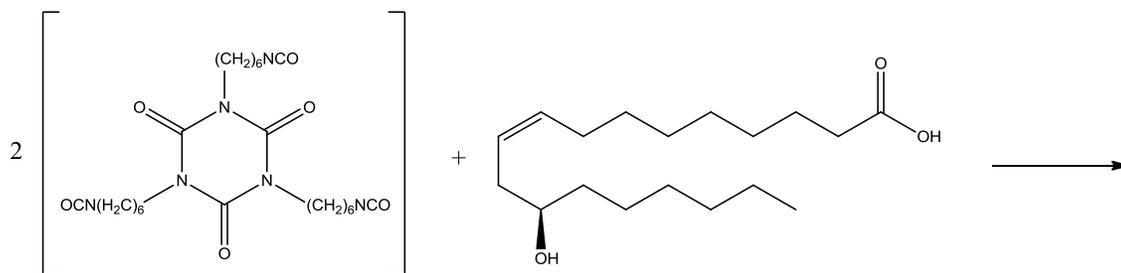


Figura 4.6. Reação de polimerização entre HDT e ácido ricinolico.

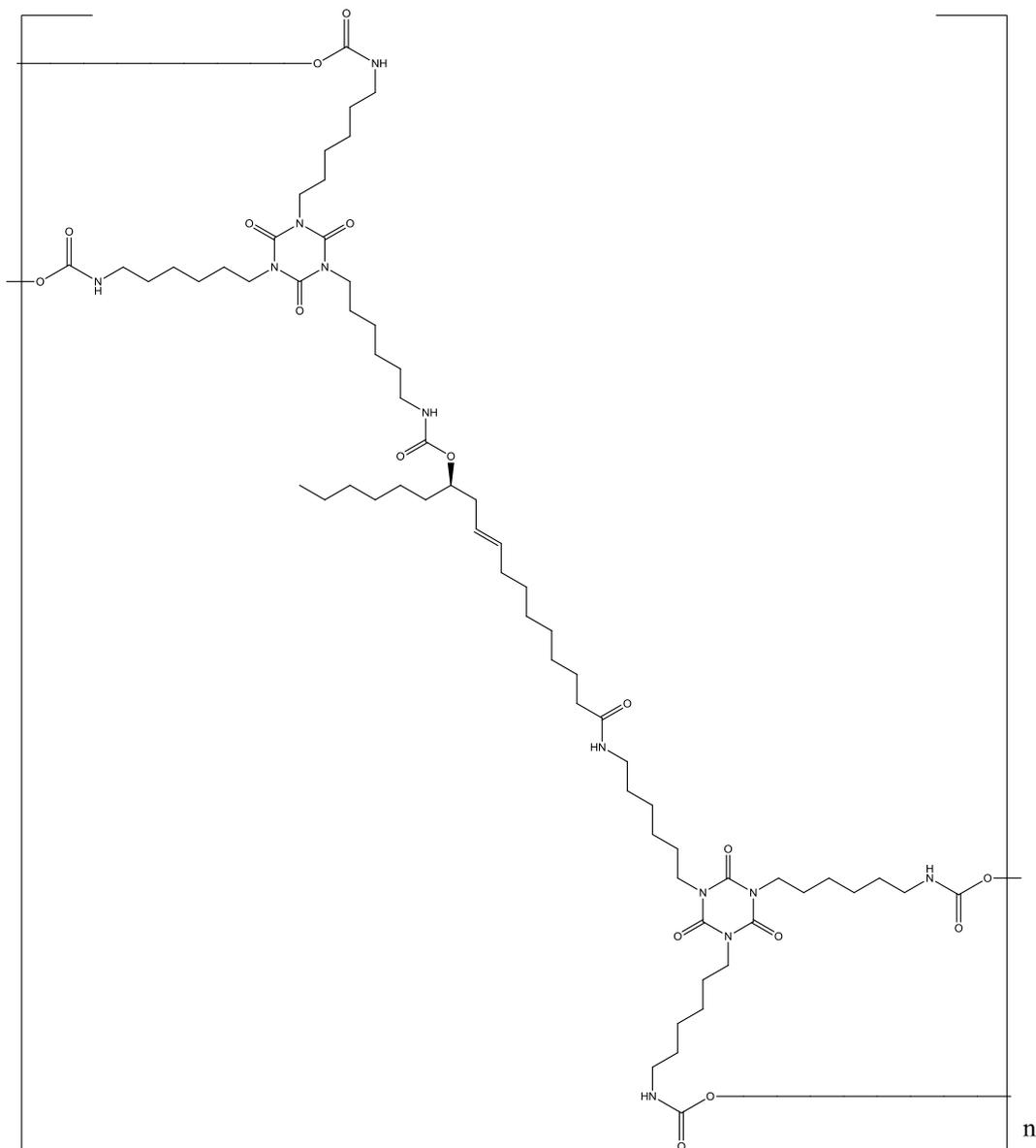


Figura 4.7. Monômero (PUT) obtido por reação intermolecular entre HDT e ácido ricinolico. Reação favorecida termodinamicamente.

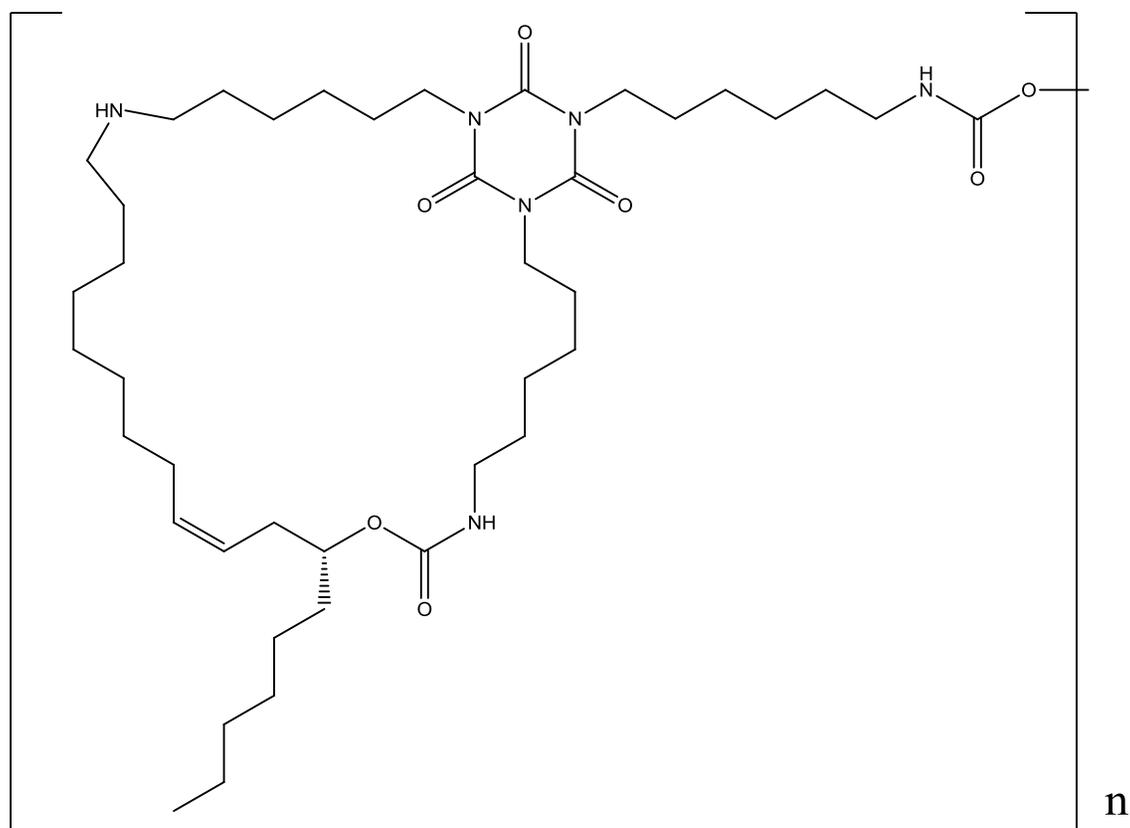


Figura 4.8. Monômero (PUT) obtido por reação intramolecular entre HDT e ácido ricinoléico. Reação não favorecida termodinamicamente.

É muito importante ressaltar que, em todas as reações de síntese dos monômeros, ocorre também a liberação de  $\text{CO}_2$ , não apresentada nas Figuras 4.4, 4.5, 4.7 e 4.8.

#### 4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

A taxa de reação é influenciada pela temperatura, concentração das espécies, catalisadores e inibidores. Alguns métodos têm sido desenvolvidos para se determinar os parâmetros cinéticos por DSC. A simplicidade e a rapidez são as vantagens desses métodos sobre os tradicionais. As pesquisas de análise cinética de reações incluem estudos isotérmicos e não-isotérmicos ou dinâmicos (com variação de temperatura).

Os resultados de caracterização por DSC são apresentados em 4 seções, sendo duas delas em formato de artigo. O primeiro artigo apresenta a análise cinética através de equações de Arrhenius. Seguido pelas análises isotérmicas e dinâmicas. No segundo artigo é apresentada a análise cinética e de FT-IR especificamente para o PUT 1.5.

**4.2.1. Synthesis of Biobased Polyurethane from Ricinoleic Acid, Evaluation and Reaction Kinetics Study**

**Este artigo foi publicado no 20<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012: 25 – 29 August 2012, Prague, Czech Republic.**

E. S. Mallmann<sup>1</sup>, M. I. R. Barbosa<sup>1</sup>, R. Maciel Filho<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>State University of Campinas (UNICAMP), Laboratory of Optimization, Design and Advanced Control (LOPCA),

PO Box 6066, CEP 13081-970, Campinas/SP, Brazil;

tel. +55 19 35213971, e-mail: [engqui.butia@gmail.com](mailto:engqui.butia@gmail.com)

**ABSTRACT** - The polyurethane formation reaction from liquid monomers involves a combination of physical and chemical phenomena, promoting the rapid transformation of a liquid mixture of low molecular weight components into an often solid and spongy structure. The kinetics of polymerization of polyurethanes through the reactions of HDB and HDT isocyanates with ricinoleic acid (major fatty acid in castor oil) were analyzed. The NCO/OH ration used in this study was 1.5 for both HDB and HDT. The analyses were performed by Differential Scanning Calorimetry (DSC), with at least three runs per sample, at different heating rates to determine the activation energy of polymerization. The synthesized polyurethanes were also evaluated by Infrared Spectroscopy (FTIR) in order to investigate the possible combinations between functional groups. Activation energies determined in this study were 66.55 and 69.93 kJ/mol, respectively.

**Keywords:** polyurethanes; cure kinetics; ricinoleic acid; activation energy.

## **1. Introduction**

Discovered and patented by Otto Bayer and co-workers in the end of the 1930s, polyurethanes (PUs) have been occupying positions of increasing importance among the most used polymers due to their great versatility in terms of technological applications, ranging from paints, adhesives, thermal and acoustic insulators, kitchenware, toys, coatings and packaging to implants in human beings (biomaterials) [1 - 4]. For such applications, a wide variety of monomers can be used, allowing to synthesize the polymer according to the final product, including materials derived from renewable resources. PUs have as a chemical characteristic the presence of urethanic bonds in PUs chains is a chemical characteristic, which is a result of the reaction between an isocyanate (di or polyfunctional – NCO) and a polyol, containing two or more reactive groups (OH). Besides, different compounds, such as cure and expansion agents, catalysts, additives and fillers, are commonly employed in the manufacture [5 - 7].

The synthesis of vegetable oil-based PU has received much attention in the last decades, especially due to the renewable nature of this feedstock and its ecological appeal, which makes that research with this type of material follow the global trend. In this study, the employed polyol was ricinoleic acid (12-hydroxy-cis-octadec-9-enoic acid), derived from castor oil (85 - 95% of the oil composition) [8 - 10]. The polyol reaction was developed with two different types of isocyanates derived from HDI (hexamethylene diisocyanate): HDB (biuret of hexamethylene diisocyanate), and HDT (trimer of hexamethylene diisocyanate).

The purpose of this study is to determine the cure conditions of polyurethanes, the activation energy and the analysis of the functional groups present in the formed polymers. The chosen techniques for data obtention were Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The kinetic parameters were determined through the Arrhenius method.

## **2. Materials and Methods**

### **2.1. Materials**

Riciniolic acid (Figure 1) was provided by A. Azevedo Ind. e Com. de Óleos LTDA (Brazil). Properties: acidity index of 176.6 mgKOH/g; saponification index of 189.5 mgKOH/g and hydroxyl index of 155.1 mgKOH/g. The riciniolic acid is stored in plastic bottles and kept away from light, heat and humidity. The informed purity was of 99%; thus, the polyol was used without further purification.

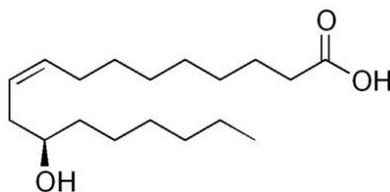


Figure 1. Riciniolic acid molecular structure.

The employed isocyanates, derived from HDI were used: HDB, a high-viscosity aliphatic polyisocyanate, and HDT (trimer of hexamethylene diisocyanate), a medium-viscosity aliphatic polyisocyanate (HDI-derived isocyanates) were used. Their molecular structures are represented in Figures 2 (a,b).

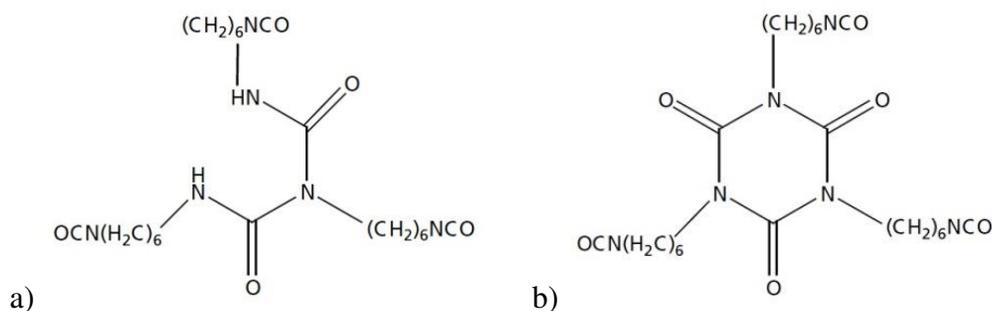


Figure 2. a) - HDB molecular structure; b) - HDT molecular structure.

These HDI-derived isocyanates were chosen due to their easy handling and, specially, for presenting lesser toxicity than other available isocyanates. According to

Perstorp, both HDB (viscosity of 9000 mPa.s; 100% solids and under 0.3% of free monomers) and HDT (viscosity of 2400 mPa.s; 100% of solids and under 0.2% of free monomers) present 22% of NCO.

## 2.2. Methods

DSC is a technique that measures the temperature and heat flow associated to material transitions (reactions) as a function of time and temperature in a controlled atmosphere. Thus, acid ricinoleic + HDB/HDT systems were monitored and analysed through DSC in a TA Instruments (DSC 2920 Modulated) equipment. The measurements were carried out in samples weighing between 7 and 8 mg and an empty cell as reference. The samples were prepared adopting NCO/OH ration equal to 1.5. Then, the samples were placed in aluminum pans, which were hermetically sealed and put in the DSC equipment for analysis. The pans were submitted to heating from 303K to 523 K, with heating rates of 5, 10 and 20 K/min. A nitrogen source was used as purge gas, with flow rate of 50 mL/min. The equipment was calibrated with zinc and indium as reference. To facilitate the understanding, each sample was named according to the involved reagents, NCO/OH ratio and heating rate employed. Example: sample of the reaction between ricinoleic acid and HDB, with NCO/OH ratio of 1.5 and heating rate of 10 K/min was named PUB 1.5 – 10.

With this dynamic method by heating at multiple rates (ASTM E 698) with the three adopted heating rates (5, 10 and 20 K/min), it was possible to determine the absolute temperature corresponding to the maximum exothermic peak in each of the experiments, which is considered as the point of isoconversion among the different curves [11]. The unity models proposed by Arrhenius to calculate the activation energy and pre-exponential factor from DSC data at constant heating rates were studied. The graphic of  $\log_{10}\beta$  versus  $1/T$ , T being the measured temperature at the peak maximum of each DSC curve, must be a line whose slope allows to determine the activation energy ( $Ea$ ) (Eq. 1).

$$Ea \cong -2,19R \left[ \frac{d \log_{10} \beta}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \right] \quad (1)$$

where R is the universal gas constant and  $[d \log_{10} \beta / d(1/T)]$  is the line's slope.

The Arrhenius pre-exponential factor can be calculated according to Eq. 2.

$$A = (\beta E_a e^{\frac{-E_a}{RT}}) / RT^2 \quad (2)$$

where  $\beta$  is the heating rate corresponding to the middle of the range used in the different experiments and T is the temperature at the peak maximum related to the DSC curve obtained with the rate  $\beta$ .

With the activation energy and the pre-exponential factor, it is possible to determine the temperature-dependent reaction rate through the utilization of Eq. 3.

$$k = A \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (3)$$

FTIR can be used to identify compounds or investigate the composition of a sample. This technique is especially useful in the measurement of the degree of polymerization in the manufacture of polymers, thus being interesting to this study. Two types of polyurethanes were analyzed: PUB1.5 and PUT1.5. The infrared spectra were obtained with a Nicolet 6700 equipment from Thermo Scientific and the measurements were made in the transmittance mode with the TRANSMITTANCE accessory in the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  wave number range, with 32 scans and resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

These methods are advantageous in being more precise and sensitive, requiring less sample quantities and obtaining results in short time [12].

### **3. Results and Discussion**

Following the established methodology, it was possible to plot the DSC curves. Both the PUB and the PUT presented exothermic reaction behavior. The curves for the different heating rates, the heat amount and the temperature range necessary to polymer

cure are shown in Figures 3 and 4. As the isocyanates used in the reactions have similar properties, it was already expected that the DSC curves also presented similar behaviors.

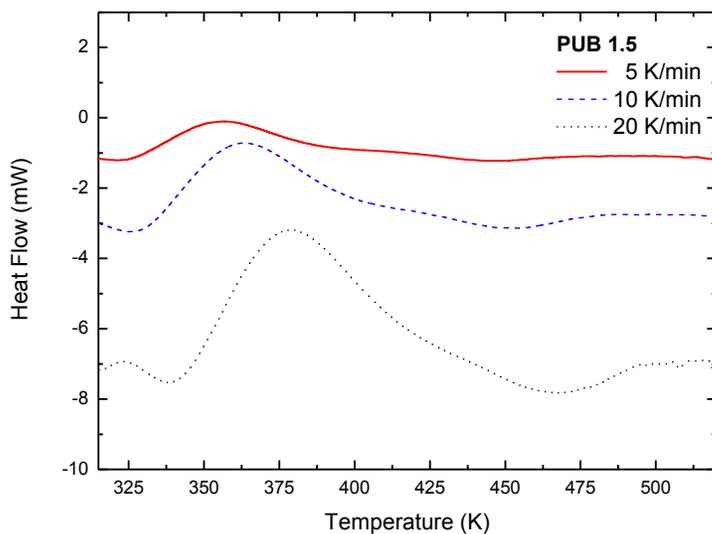


Figure 3. DSC curves for ricinoleic acid and HDB reactions.

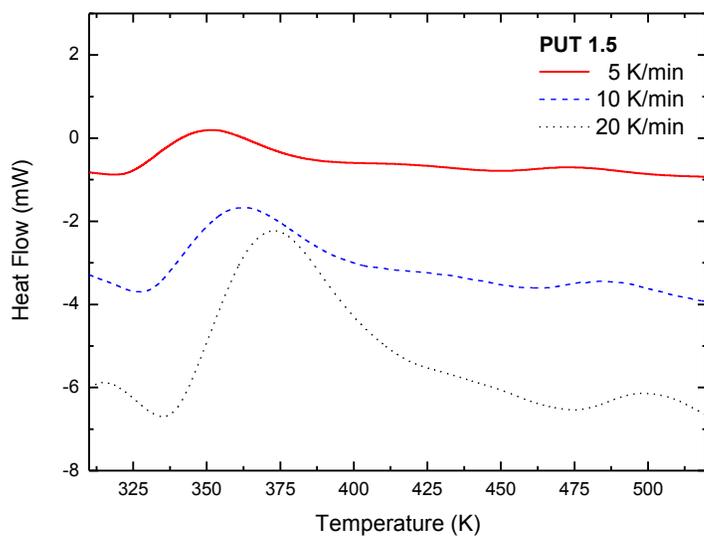


Figure 4. DSC curves for ricinoleic acid and HDT reactions.

With the DSC curves obtained with constant heating rates (5, 10 and 20 K/min), it was possible to calculate, according to the Arrhenius method, the activation energy ( $E_a$ ) and

the pre-exponential factor ( $A$ ) for each case. According to the curves, the absolute temperatures corresponding to the maximum of exothermic peaks in each experiment were determined. Thus, it was possible to plot the  $1/T$  versus  $\ln(1/\beta)$  graphics, shown in Figures 5 and 6. The slope of each line allows to calculate the  $E_a$  involved in the polymer synthesis.

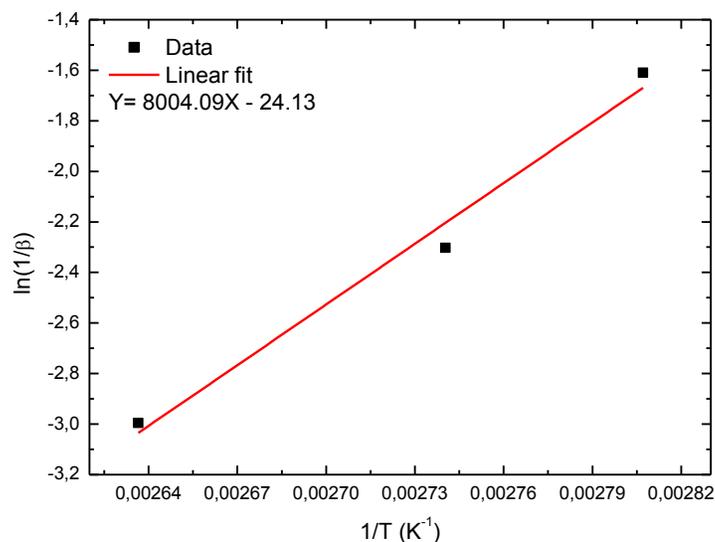


Figure 5. Arrhenius curve of heating rate versus the inverse temperature – PUB 1.5 synthesis.

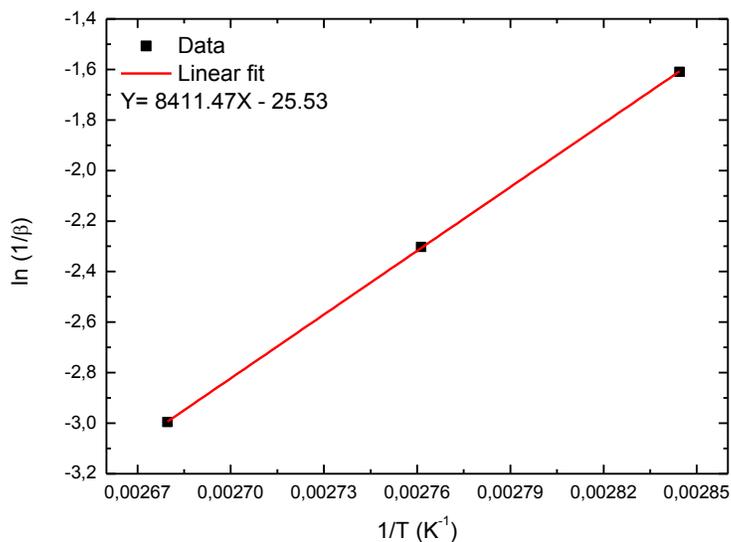


Figure 6. Arrhenius curve of heating rate versus the inverse temperature – PUT 1.5 synthesis.

Through graphic analysis, it is possible to determine in which temperature range polymer cure occurs. The reactions start around 325 K and end around 425 K. It is important to note that as the heating rate increases, the exothermic curves shift towards the right side of the graphic, which indicates the need for higher temperatures in order to promote PU cure.

Table 1 presents the temperatures of the exothermic peaks and the kinetic parameters determined through the experimental analyses and the Arrhenius method. Applying these data in equation 3, it is possible to determine the cure reaction rate of PUB1.5 and PUT1.5 at different temperatures.

Table 1. Peak Temperatures and Kinetic Parameters.

	Exothermic peak temperature (K)			$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
	Heating rate (k.min <sup>-1</sup> )					
	5	10	20			
PUB 1.5	356.24	364.92	379.28	66.55	2.63E-07	0,9690
PUT 1.5	351.56	362.14	373.18	69.93	6.85E-08	0.9999

With Arrhenius' equation (Eq. 3) and analyzing data from Table 1, it is possible to state that an increase in the system's activation energy decreases the reaction velocity.

Isocyanate consumption is directly linked to polymerization kinetics, i.e., to the formation of urethanic bonds (conversion of the NCO group into a urethanic group). Through FTIR analysis, it is possible to know if conversion was total or if traces of excess isocyanate are still present after polyurethane synthesis. Figure 7 show the FTIR spectra of PUB 1.5 and PUT1.5.

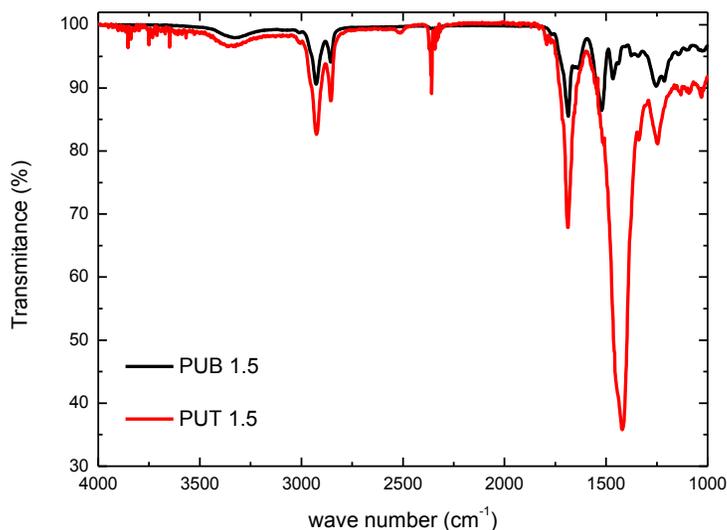


Figure 7. FTIR spectra for PUB 1.5 and PUT 1.5 polymers.

Analyzing FTIR spectra, knowing that the characteristic band position of the carbonyl group is near the  $1685\text{ cm}^{-1}$  region, it is possible to state that both synthesized PUs present this type of bond, which shows that not all isocyanate has been consumed in the reaction. Bands between  $2928$  and  $2852\text{ cm}^{-1}$  are linked to C-H bonds. The  $2359\text{ cm}^{-1}$  band present in the PUT 1.5 spectrum indicates the presence of HDT in the polymer. The bands near  $1500\text{ cm}^{-1}$  indicate the presence of urethanic bonds, as expected. These bands are characteristic of C=O and N-H bonds [6, 13].

#### **4. Conclusions**

Reaction monitoring using DSC analysis, in the dynamic method, was adequate to determine the behavior, the temperatures and the heat involved in PUs synthesis. With the Arrhenius' equation, it was possible to calculate the kinetic parameters of the synthesis reaction (activation energy) and those of the cure process of the PUs. FTIR spectroscopy showed the characteristic absorption region of each material, being an useful technique in polymer characterization. These results allow studying the applicability of this polymer in

rapid prototyping techniques. The characterization and evolution kinetics of the formed were investigated in order to provide a comprehensive study on the subject, complementing the data on equivalent systems currently available in the literature

### Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support provided by CAPES, FAPESP (The Scientific Research Foundation for the State of São Paulo – Process 2010/07034-0) and INCT-BIOFABRIS (National Institute of Science and Technology in Biofabrication).

### References

- [1] Rodrigues JME, Pereira MR, Souza AG, Carvalho ML, Dantas Neto AA, Dantas TNC, Fonseca JLC. DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. *Thermochimica Acta* 2005; **427**: 31-36.
- [2] Xue L, Greisler HP, Vasc J. *Surg.* 2003; **37**: 472–480.
- [3] Mahkam M, Sharifi-Sanjani N. *Polym. Degrad. Stabil.* 2003; **80** : 199–202.
- [4] Ren WJ, Robinson DN. *Mater. Sci. Eng. A: Struct.* 2002; **332**: 320–326.
- [5] Wegener G, Brandt M, Duda L, Hofmann J, Kleszczewski B, Koch D. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001; **221**: 303–335
- [6] Trovati G, Sanches EA, Neto SC, Mascarenhas YP, Chierice GO. Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science* 2010; **115**: 263 – 268.
- [7] Cordeiro N, Belgacem MN, Gandini A, Neto CP. Urethanes and Polyurethanes from suberin: Kinetics study. *Industrial Crops and Products* 1997; **6**: 163 – 167.
- [8] Elwell MJ, Ryan AJ, Grünbauer HJM, Van Lieshout HC. An FTIR study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems. *Polymer* 1996; **37**: 1353 – 1361.

[9] Hablot E, Zheng D, Bouquey M, Avérous L. Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties. *Macromolecular Materials and Engineering* 2008; **293**: 922 – 929.

[10] Suarez PAZ. Conversion of triglycerides into fuels, polymeric materials and supplies. *Quim. Nova* 2007; **30,3**: 667-676.

[11] Canevarolo Jr SV, *Polymer Characterization Techniques*. 1st ed. Artliber, 2004.

[12] Souza AG, Conceição MM, Macedo RO. Determination of humidity content and ash and kinetic analysis of maize and derivatives. *An. Assoc. Bras. Quim.* 1998; **67(4)**: 361-367.

[13] Elvell MJ, Ryan Aj. An FTIR study of reaction kinetics and structure development in modal flexible polyurethane foam systems. *Polymer* 1996; **37**: 1353 – 1361

#### **4.2.2. Análise Isotérmica**

O único meio de se determinar a natureza do mecanismo de reação por DSC é através da realização de experimentos isotérmicos. Nestes, se a cinética é de *ordem n*, a reação química tem início tão logo a temperatura de reação é alcançada, e a taxa máxima de conversão ocorre em  $t = 0$ . Entretanto, as reações autocatalisadas são caracterizadas por uma taxa acelerada de reação isotérmica, atingindo seu máximo entre 20 e 40% de conversão (COSTA *et al.*, 1999; MACHADO e MATOS, 2003).

Para escolher as temperaturas isotérmicas as serem analisadas, é necessário fazer uma análise dinâmica inicial. Assim, temperaturas isotérmicas devem ficar entre a temperatura de início da reação e a temperatura do pico exotérmico.

As Figuras 4.9 a 4.14 apresentam os perfis de curvas isotérmicas obtidos para os PUs estudados, para as temperaturas de 45, 60, 75, 90 e 105 °C.

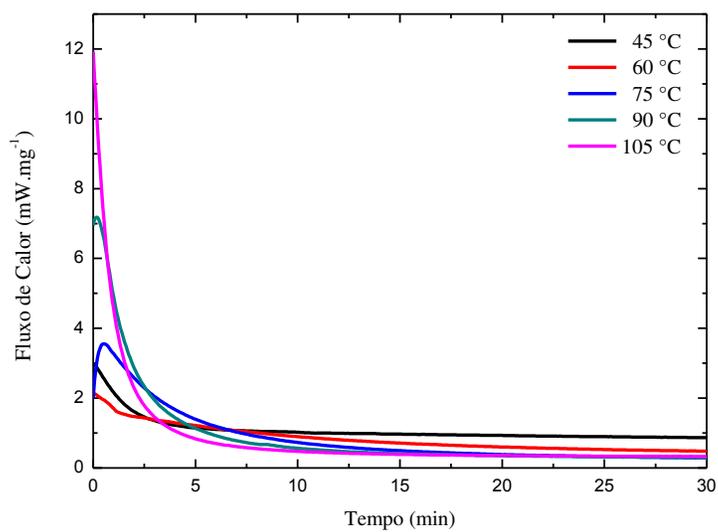


Figura 4.9. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUB 1.0.

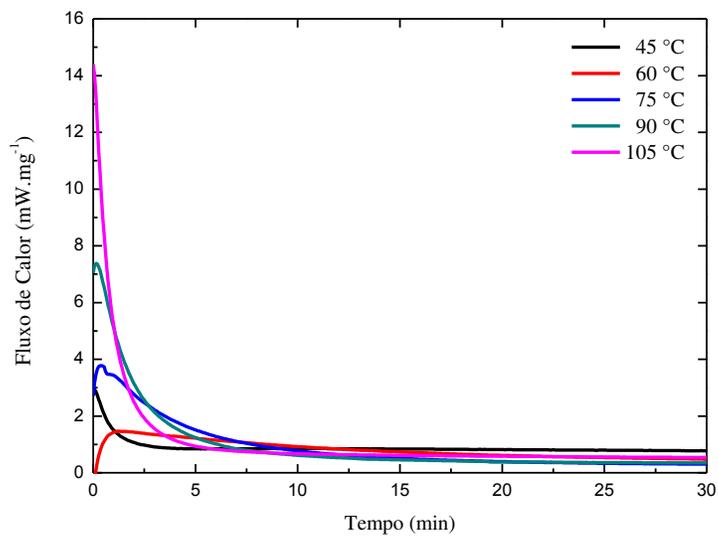


Figura 4.10. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUB 1.5.

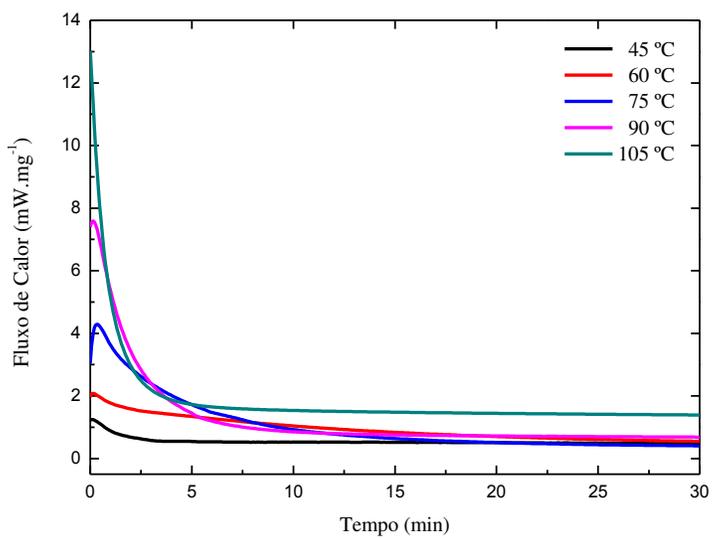


Figura 4.11. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUB 2.0.

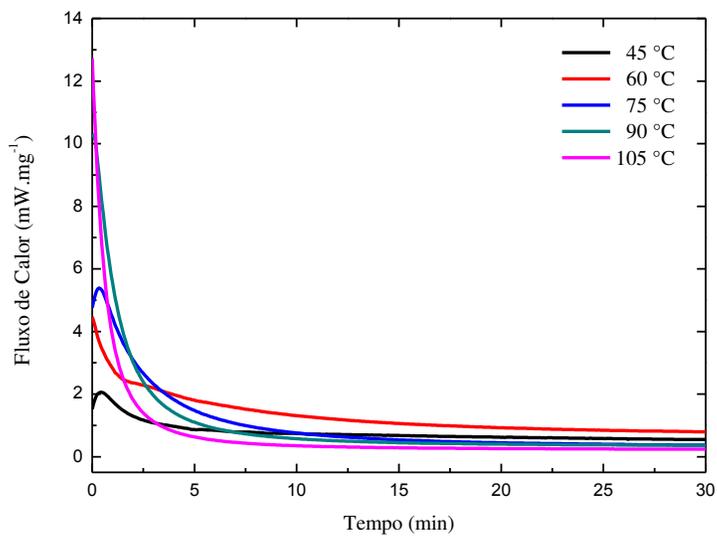


Figura 4.12. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUT 1.0.

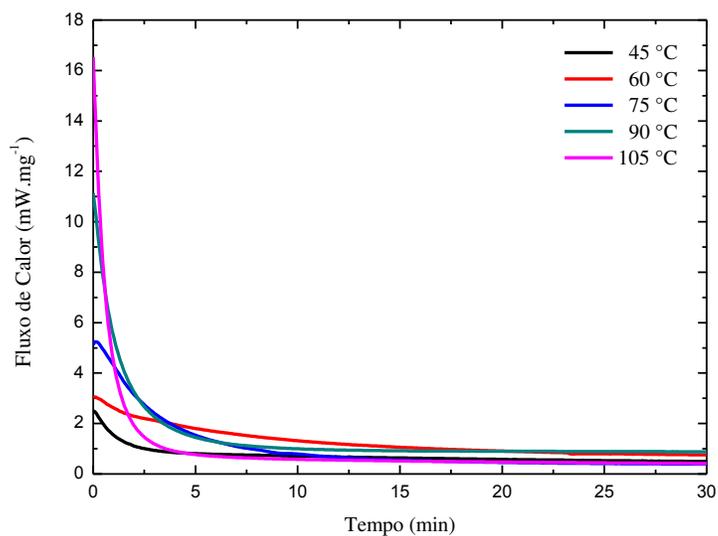


Figura 4.13. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUT 1.5.

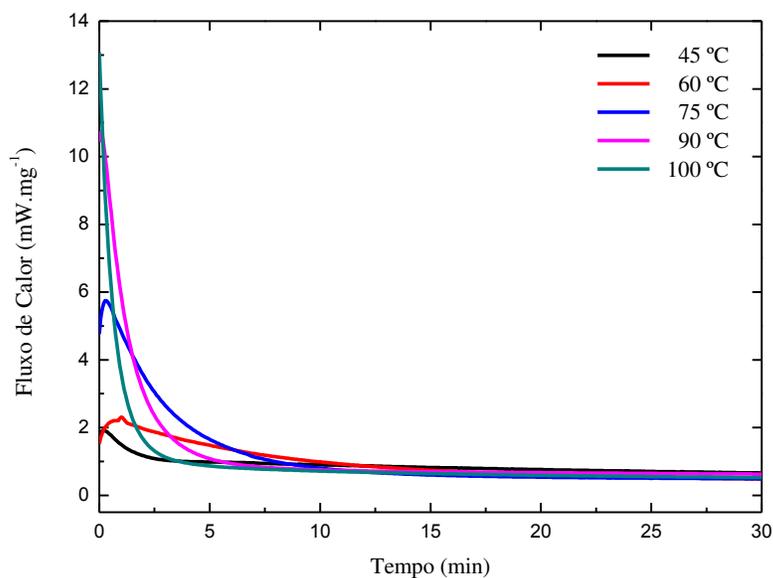


Figura 4.14. Perfil de curvas isotérmicas para o sistema PUT2.0.

Pelos gráficos das Figuras 4.9 a 4.14, pôde-se observar que, de modo geral, quanto maior a temperatura isotérmica que material foi submetido, maior a quantidade de energia térmica fornecida ao sistema.

É possível supor que a reação de polimerização dos PUs é de *ordem n*, pois, a reação química tem início tão logo a temperatura de reação é alcançada. Ou seja, a taxa máxima de reação ocorre em  $t$  (tempo) = 0 (zero).

Nenhuma análise isotérmica apresentou um máximo na taxa de reação entre 20 a 40 % da reação total de cura, portanto, não se caracterizam como reações autocatalíticas.

#### **4.2.3. Análise Dinâmica**

O conhecimento do mecanismo de reação é decisivo na escolha do método a ser empregado, uma vez que os métodos dinâmicos usam a taxa de evolução de calor como parâmetro computacional, assumindo implicitamente que a reação é não autocatalítica e nem é afetada pela variação da concentração ou do volume dos reagentes. Ou seja, são métodos que se aplicam exclusivamente a reações de *ordem n*.

Nos experimentos cinéticos dinâmicos, as reações geram curvas DSC semelhantes entre si, com a formação de pico exotérmico uniforme e monomodal à medida que a temperatura aumenta.

Os poliuretanos estudados (PUB 1.0; PUB 1.5 e PUB 2.0; PUT 1.0; PUT 1.5 e PUT 2.0) foram submetidos a condições dinâmicas de cura para diferentes taxas de aquecimento: 5, 10 e 20 °C/min, com temperatura variando de 25 a 250 °C, com purga de gás nitrogênio (50 mL/min).

As variações do fluxo de calor e da temperatura para diferentes taxas de aquecimento para os sistemas estudados são apresentadas nas Figuras 4.15 a 4.20.

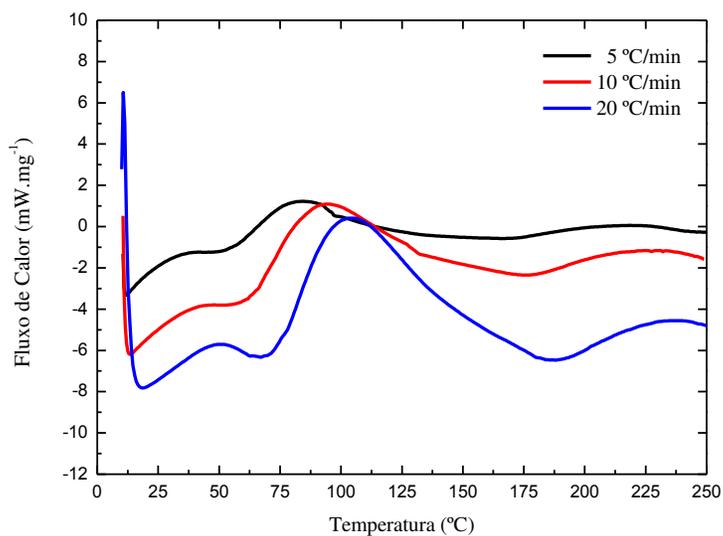


Figura 4.15. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUB 1.0.

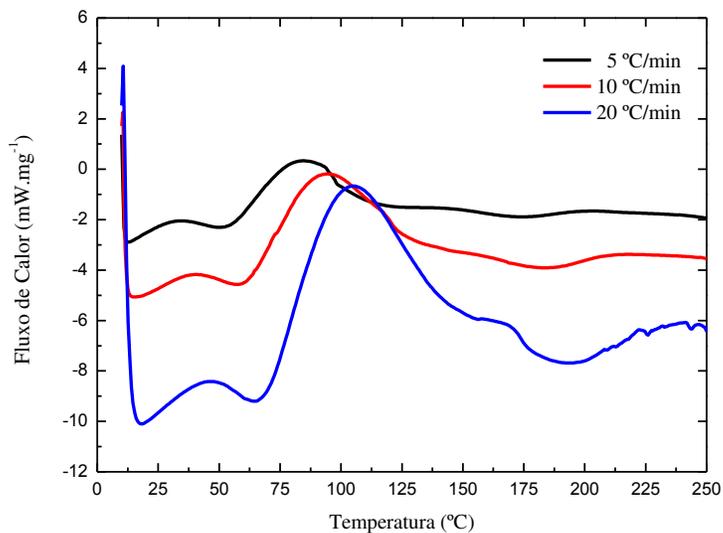


Figura 4.16. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUB 1.5.

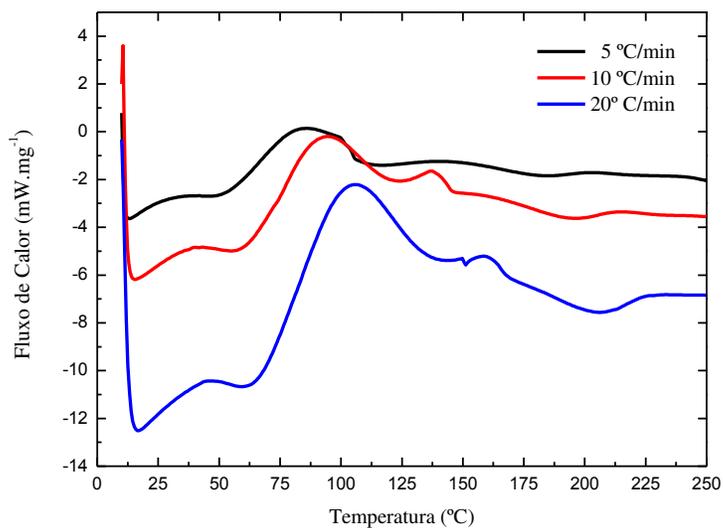


Figura 4.17. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUB 2.0.

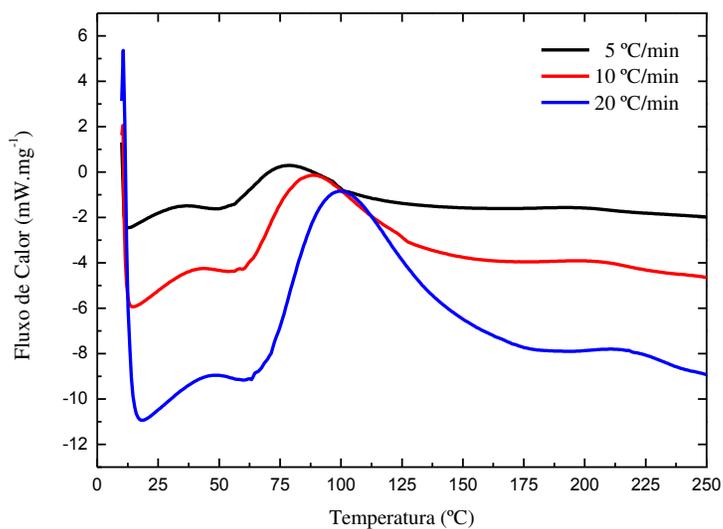


Figura 4.18. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUT 1.0.

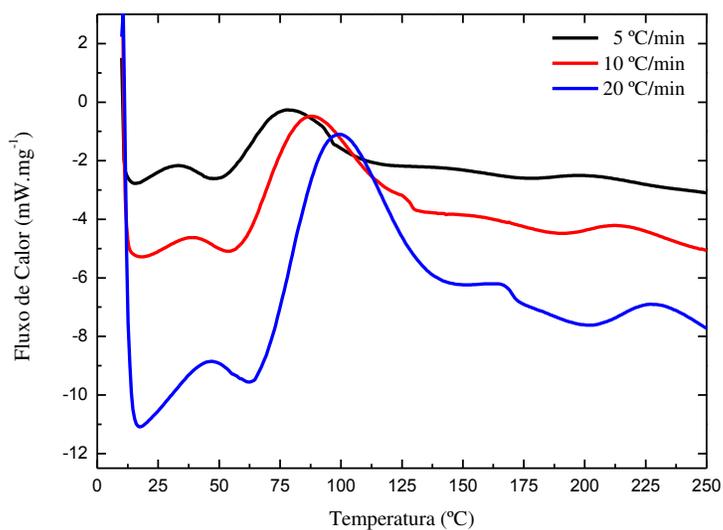


Figura 4.19. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUT 1.5.

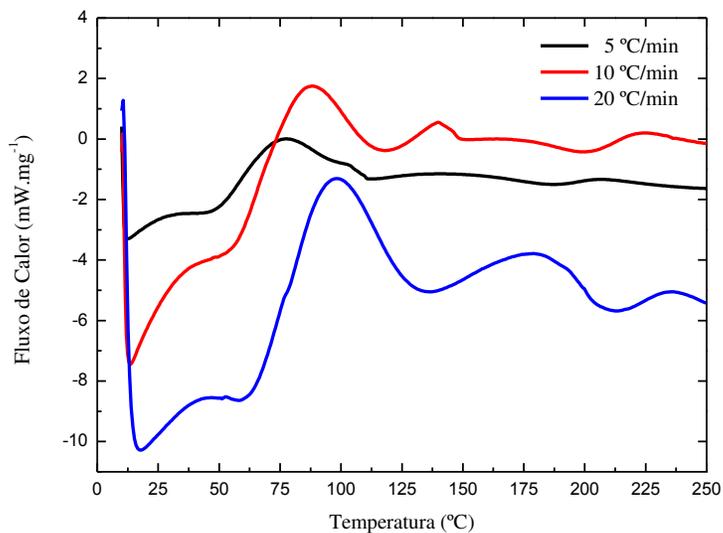


Figura 4.20. Perfil da curva dinâmica em função da temperatura e do fluxo de calor para o PUT 2.0.

Os menores picos observados no começo do segmento dinâmico são devido ao *start-up effect* (efeito de inércia inicial do forno), bem como a súbita diferença no sinal de DSC em ambos os pontos, iniciais e finais, do segmento dinâmico.

Com o aumento da taxa de aquecimento foi possível perceber grande variação de fluxo de calor entre a temperatura de início e a temperatura máxima (temperatura de pico) da reação. Pelos gráficos foi possível determinar em qual faixa de temperatura ocorre a polimerização, ou seja, a cura do polímero. Os picos exotérmicos indicam em qual temperatura ocorre a máxima liberação de calor.

A temperatura absoluta correspondente ao pico exotérmico em cada um dos experimentos é considerado ponto de "isoconversão" entre as diferentes curvas. A máxima liberação de calor ocorre na faixa de 83 e 105 °C nas reações de síntese de PUBs e entre 78 e 100°C nas reações de obtenção de PUTs. É possível perceber que existe variação de 22 °C entre os picos com taxas de aquecimento de 5 °C/min e 20 °C/min. Assim, as curvas dinâmicas mostram que quanto maior a taxa de aquecimento, maior será a temperatura dos picos isotérmicos

Mesmo variando a composição e a proporção dos reagentes empregados na síntese dos PUs, é possível perceber que todas as curvas apresentam comportamentos semelhantes, exceto na Figura 4.20, onde a curva PUT 2.0 com taxa de aquecimento de 10 °C/min apresentou um comportamento anormal, mesmo na triplicata.

As Figuras 4.21 a 4.24 mostram a conversão obtida experimentalmente para os PUs estudados. Essas curvas podem ser consideradas um complemento das curvas de fluxo de calor por temperatura. Ou seja, as temperaturas onde iniciam e acabam as reações são basicamente os mesmos.

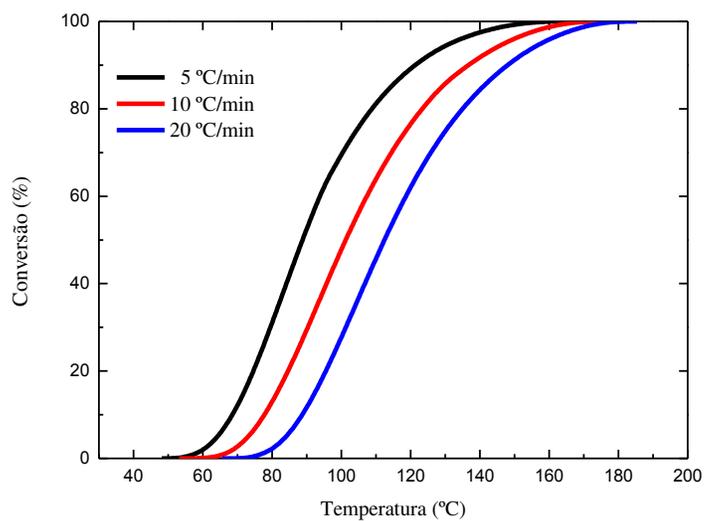


Figura 4.21. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUB 1.0

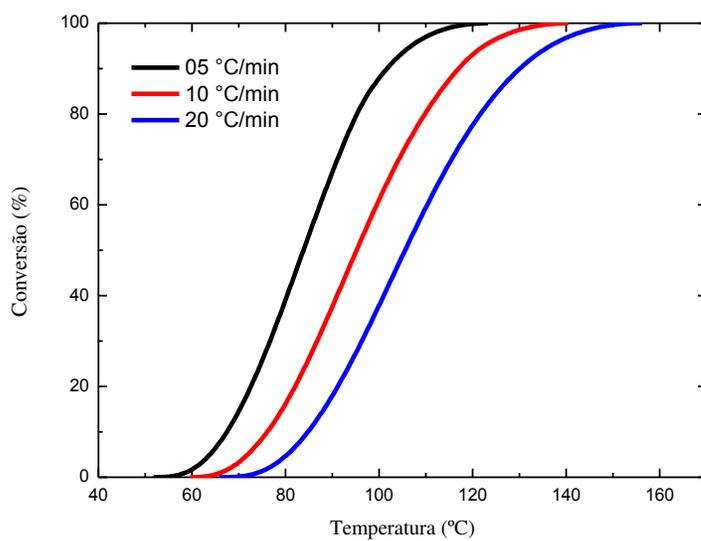


Figura 4.22. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUB 1.5

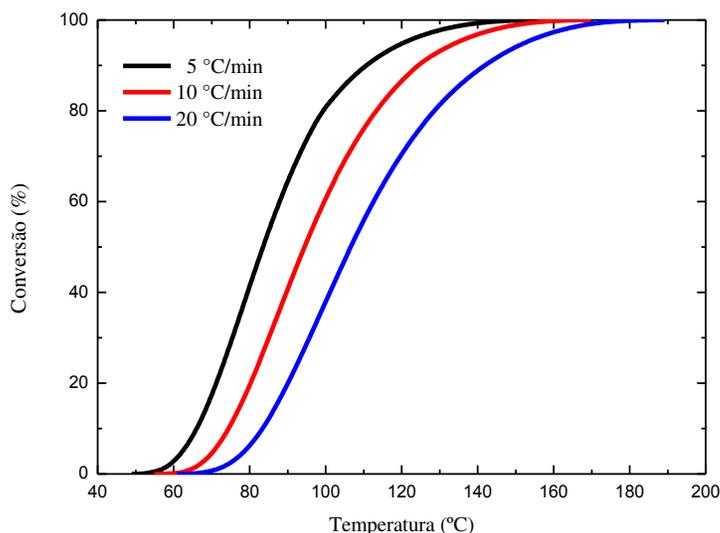


Figura 4.23. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUT 1.0

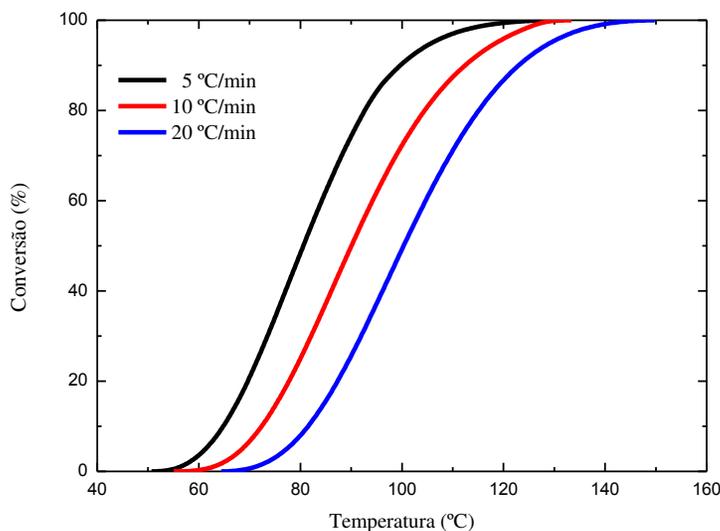


Figura 4.24. Curvas de conversão em função da temperatura para o PUT 1.5.

A energia de ativação ( $E_a$ ), é a energia necessária para formar um complexo ativado (produto) a partir dos reagentes. Elas foram determinadas a partir do *software* " *Model Free Kinetics*", que é a base do programa que comanda o DSC, que é baseado nos

modelos/métodos de Vyazovkin, descritos no apêndice 1. As Figuras 4.25 a 4.28 mostram os perfis das curvas de  $E_a$  em função da conversão (%).

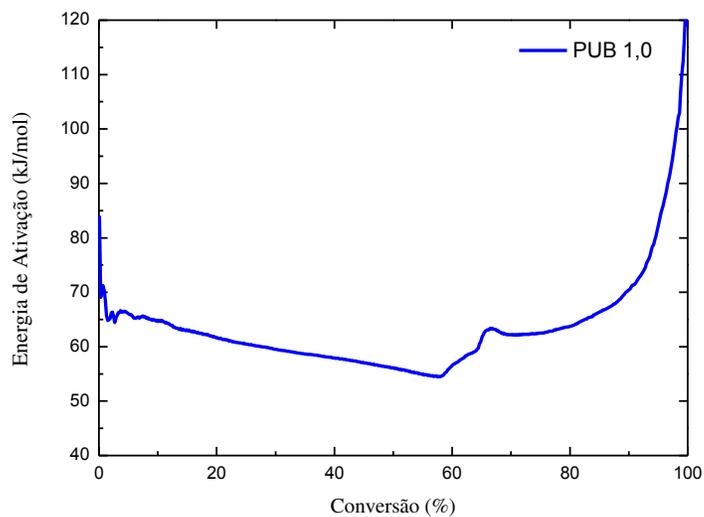


Figura 4.25. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUB 1.0.

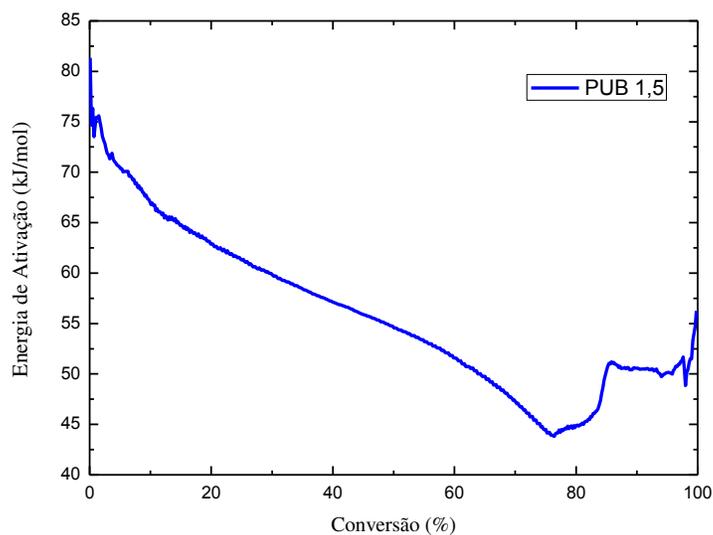


Figura 4.26. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUB 1.5.

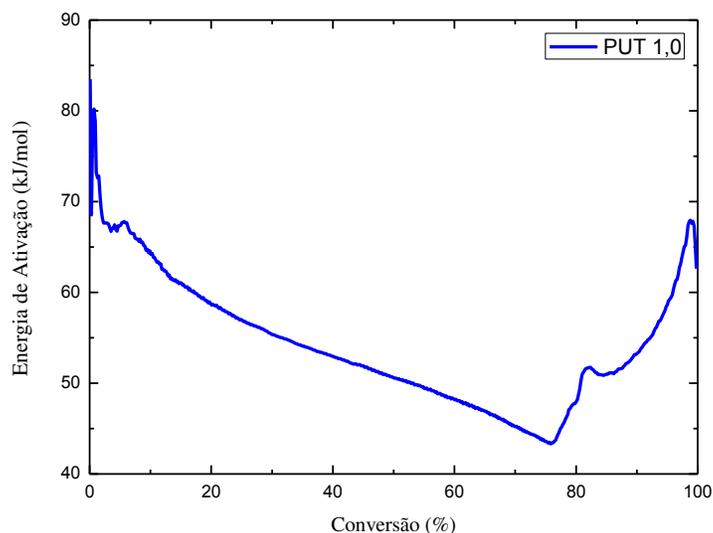


Figura 4.27. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUT 1.0.

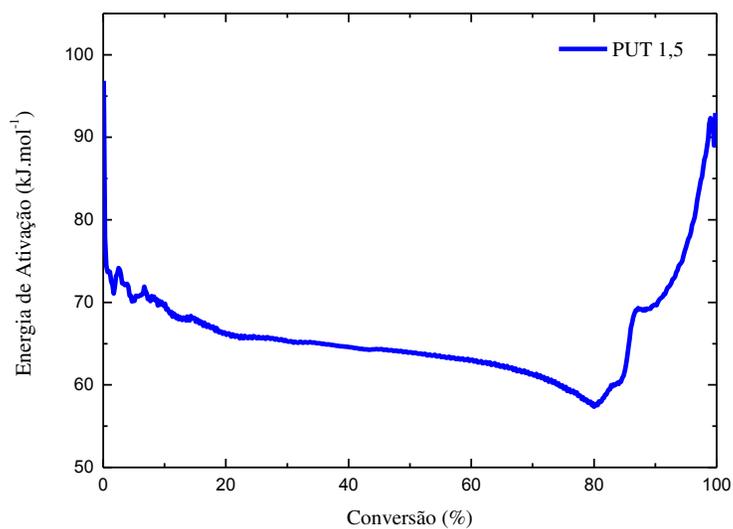


Figura 4.28. Curva de Energia de ativação ( $E_a$ ) em função da conversão (%) para a síntese do PUT 1.5.

Os valores de  $E_a$  avaliados experimentalmente são razoáveis e consistentes com as estimativas da literatura para as energias de ativação.

As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 mostram também que depois de 80% a  $E_a$  começa a subir muito, o que significa que existem poucos grupos funcionais disponíveis para ligações, ou seja, para ter maior mobilidade para as moléculas se ligarem é preciso de uma energia maior.

Como os PUs podem apresentar ligações cruzadas, tendem a ter elevada massa molar. Assim, aumenta-se muito o consumo das moléculas ativas (grupos funcionais) do material num primeiro momento e, com o passar do tempo, o nº de grupos disponíveis diminui, a massa molar aumenta, diminui a mobilidade das "cadeias poliméricas" e, conseqüentemente, aumenta a energia necessária para que a reação se complete. É por isso que não podemos dizer que há uma conversão de 100%, e sim, de aproximadamente 100%. A conversão real nunca chega a 100%.

Segundo GHAEMY *et al* (2007), o grau de conversão indica uma autoaceleração nas fases iniciais do processo de reação do sistema. Ao resolver as equações do método Vyazovkin, descrito no Apêndice 1 para as diferentes conversões, foi possível determinar a conversão com a temperatura (T) e/ou a dependência da conversão com a temperatura na taxa de aquecimento desejada. Nas Figuras 4.29 a 4.32, observa-se a conversão das reações de polimerização em função do tempo, para diferentes temperaturas.

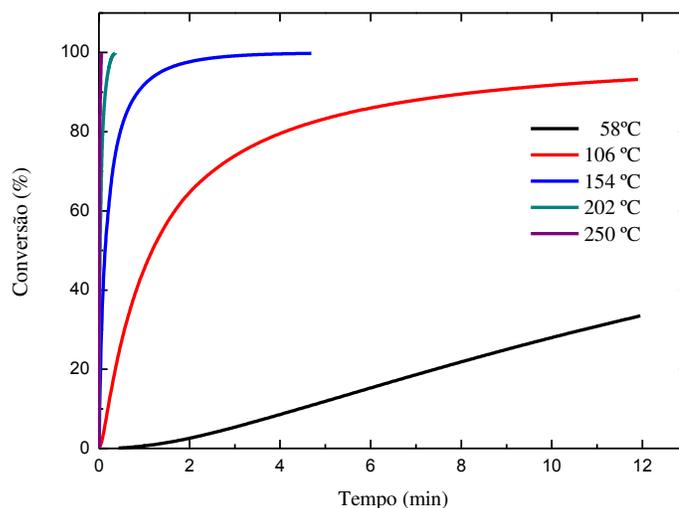


Figura 4.29. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUB 1.0.

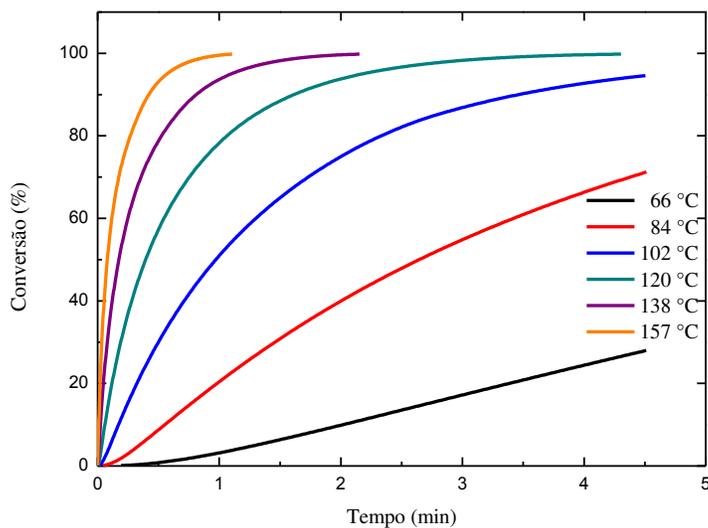


Figura 4.30. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUB 1.5.

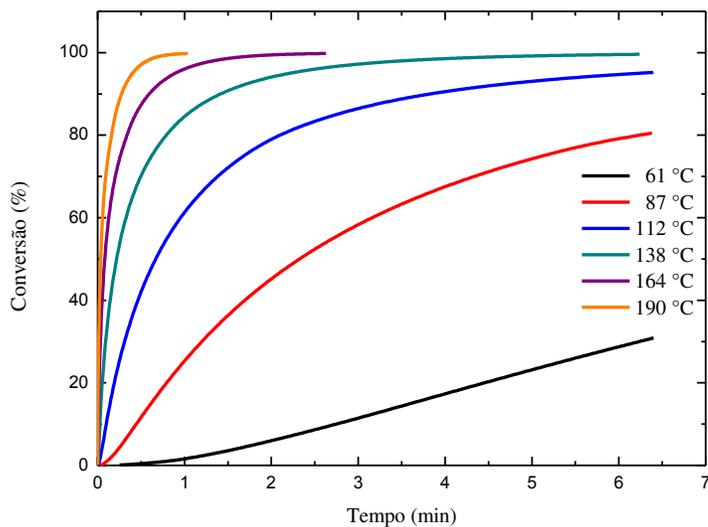


Figura 4.31. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUT 1.0.

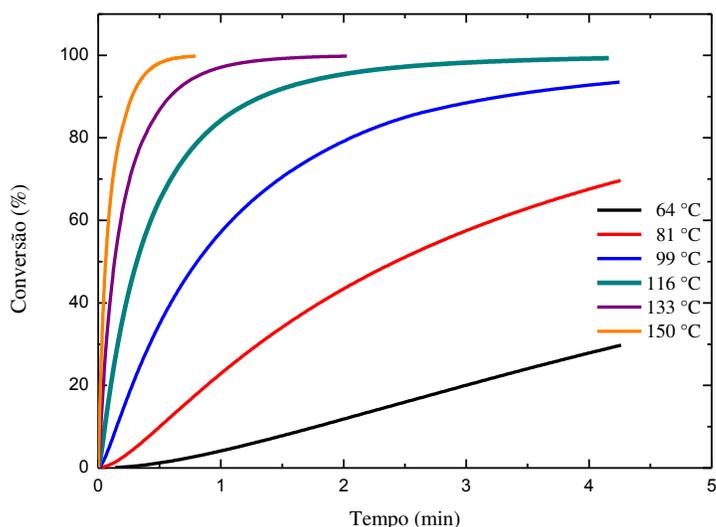


Figura 4.32. Curvas de conversão em função do tempo para a cura do PUT 1.5.

A análise do gráfico permite concluir que quanto maior a T de aquecimento, mais rápida a reação ocorre. No entanto, vale ressaltar que as curvas são produzidas por modelos matemáticos. Experimentalmente, tanto em bancada quanto em escala piloto, é praticamente impossível obter níveis tão elevados de conversão em períodos tão curtos de tempo. Nas sínteses experimentais, os volumes a serem reagidos são muito maiores que os volumes utilizados no DSC, logo, as taxas de transferência de calor para a amostra que está reagindo, num período tão curto limitam as conversões.

**4.2.4. Assessment of Biobased Polyurethane Reaction Kinetics through DSC and FTIR Analysis**

**Este artigo foi submetido para publicação no International Journal of Scientific Research in Chemical Engineering (IJSRCE)**

Evandro Stoffels Mallmann<sup>1</sup>, Maria Ingrid Rocha Barbosa<sup>1</sup>, Rubens Maciel Filho<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>State University of Campinas (UNICAMP), Laboratory of Optimization, Design and Advanced Control (LOPCA),

500 Albert Einstein Av., CEP 13083-852, Campinas/SP, Brazil;

tel. +55 19 3521 3971, e-mail: [engqui.butia@gmail.com](mailto:engqui.butia@gmail.com)

**Abstract.** The polyurethane (PU) formation reaction from liquid monomers involves a combination of physical and chemical phenomena, promoting the rapid transformation of a liquid mixture of low molecular weight components into an often solid and spongy structure. The kinetics of polymerization of polyurethanes through the reaction of the HDT isocyanate with ricinoleic acid (major fatty acid in castor oil) was analyzed. The NCO/OH ratio used in this study was 1.5 for HDT. The analyses were performed by Differential Scanning Calorimetry (DSC) with both dynamic and isothermal methods. With the dynamics methods (heat flow as a function of temperature), it was possible to determine reaction kinetics and conversion, as well as the needed activation energy to form an activated complex (product). Through the isothermal methods (heat flow as a function of time) it was determined that the formation reaction of PU is a reaction of  $n^{\text{th}}$  order or an autocatalytic reaction. The synthesized PU was also evaluated by Infrared Spectroscopy (FTIR) in order to investigate the possible combinations between functional groups.

**Keywords:** Polyurethanes, Cure Kinetics, Polymer Characterization, Ricinoleic Acid, Activation Energy.

## 1. INTRODUCTION.

Discovered and patented by Otto Bayer and co-workers in the end of the 1930s, polyurethanes (PUs) have been occupying positions of increasing importance among the most used polymers due to their great versatility in terms of technological applications, ranging from paints, adhesives, thermal and acoustic insulators, kitchenware, toys, coatings and packaging to implants in human beings (biomaterials) (Rodrigues *et al.*, 2005), (Xue and Greisler, 2003), (Mahkam and Sharifi-Sanjani, 2003), (Ren and Robinson, 2002). For such applications, a wide variety of monomers can be used, allowing synthesizing the polymer according to the final product, including materials derived from renewable resources. PUs have as a chemical characteristic the presence of urethanic bonds in PUs chains is a chemical characteristic, which is a result of the reaction between an isocyanate (di or polyfunctional – NCO) and a polyol, containing two or more reactive groups (OH). Besides, different compounds, such as cure and expansion agents, catalysts, additives and fillers, are commonly employed in the manufacture (Wegener *et al.*, 2001), (Trovati *et al.*, 2010), (Cordeiro *et al.*, 1997).

The cure reaction of thermosetting polymers involves the formation of a rigid three-dimensional network and it is a complex process. Understand the mechanisms and kinetics of the cure reactions are essential for designing materials with required properties and applications. The kinetic method based on calorimetry concepts appears as a good alternative to investigate the structure-property relationships and how operating conditions affect the obtained material. Models for curing kinetics are generally developed by analyzing extensively experimental results obtained by DSC both in the isothermal and dynamic methods. Differential scanning calorimetry (DSC) which measures the heat flow from the reacting system is a very convenient tool to study the overall cure of polyurethanes and others thermosetting polymes (Barbosa *et al.*, 2009), (Vinnik and Roznyatovsky, 2003), (Ghaemy *et al.*, 2007), (Ramírez *et al.*, 2007), (Vyazovkin and Sbirrazzuoli, 1996).

The synthesis of vegetable oil-based PU has received much attention in the last decades, especially due to the renewable nature of this feedstock and its ecological appeal, which makes that research with this type of material follow the global trend. In this study,

the employed polyol was ricinoleic acid (12-hydroxy-cis-octadec-9-enoic acid), derived from castor oil (85 - 95% of the oil composition) (Elwell *et al.*, 1996), (Hablott *et al.*, 2008), (Suarez, 2007). The polyol reaction was developed with one type of isocyanate derived from HDI (hexamethylene diisocyanate): HDT (trimer of hexamethylene diisocyanate).

The purpose of this study is to determine the cure conditions of polyurethanes, the activation energy and the analysis of the functional groups present in the formed polymers. The chosen techniques for data obtention were Differential Scanning Calorimetry (DSC) with both dynamic and isothermal methods and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Materials**

Ricinoleic acid was provided by A. Azevedo Ind. e Com. de Óleos LTDA (Brazil). Properties: acidity index of 186.6 mgKOH/g; saponification index of 198.6 mgKOH/g and hydroxyl index of 167.6 mgKOH/g. The ricinoleic acid is stored in plastic bottles and kept away from light, heat and humidity. The informed purity was of 99%; thus, the polyol was used without further purification. The employed isocyanate, derived from HDI, was the HDT (trimer of hexamethylene diisocyanate), a medium-viscosity aliphatic polyisocyanate. These HDI-derived isocyanates were chosen due to their easy handling and, specially, for presenting lesser toxicity than other available isocyanates. According to Perstorp, HDT (viscosity of 2400 mPa.s; 100% of solids and under 0.2% of free monomers) present 22% of NCO.

### **2.2. Methods**

DSC is a technique that measures the temperature and heat flow associated to material transitions (reactions) as a function of time and temperature in a controlled atmosphere. Thus, acid ricinoleic + HDT system was monitored and analyzed through DSC in a Mettler Toledo DSC 823e calorimeter. The measurements were carried out in samples weighing between 7 and 8 mg and an empty cell as reference. The samples were prepared

adopting NCO/OH ratio equal to 1.5 (PUT 1.5). Then, the samples were placed in aluminum pans, which were hermetically sealed and put in the DSC equipment for analysis. Dynamic analyses were performed at 5, 10 and 20 K/min heating rates and in the temperature range from 300 to 525 K. A nitrogen source was used as purge gas, with flow rate of 50 mL/min.

The isothermal method (heat flow as a function of time) and the non-isothermal or dynamic method (heat flow as a function of temperature) present advantages in comparison to traditional ones due to their quickness and simplicity in determining kinetic parameters with DSC analysis (Machado and Matos, 2004), (Canevarolo, 2004). Depending on the chemical elements involved, the reaction may be represented by a  $n^{\text{th}}$ -order or an *autocatalytic* reaction.

Isothermal analyses were carried out at the temperatures of 318, 333, 348, 363 and 378 K for 30 min each. All results were obtained using the Vyazovkin method (Vyazovkin and Sbirrazzuoli, 1996).

FTIR technique is especially useful in the measurement of the degree of polymerization in the manufacture of polymers, thus being interesting to this study. The infrared spectra were obtained with a Nicolet 6700 equipment from Thermo Scientific. The measurements were made in the transmittance mode with the TRANSMITTANCE accessory in the 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  wave number range, with 32 scans and resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ . These methods are advantageous in being more precise and sensitive, requiring less sample quantities and obtaining results in short time (Souza *et al.*, 1998).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The reaction between the HDT isocyanate and risonoleic acid, shown in Fig. 1, generates PUT 1.5 polyurethane (Fig. 2) as the main product and also releases  $\text{CO}_2$ .

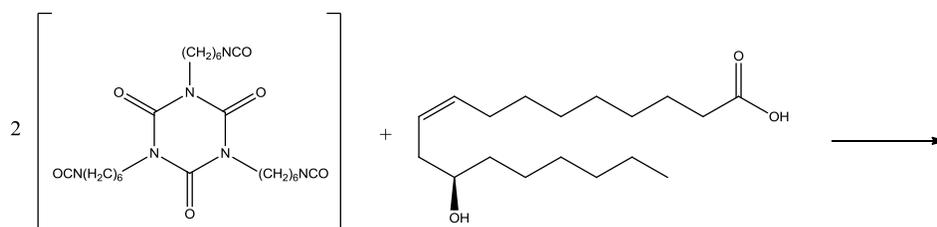


Fig 1. Polymerization reaction between HDT and ricinoleic acid.

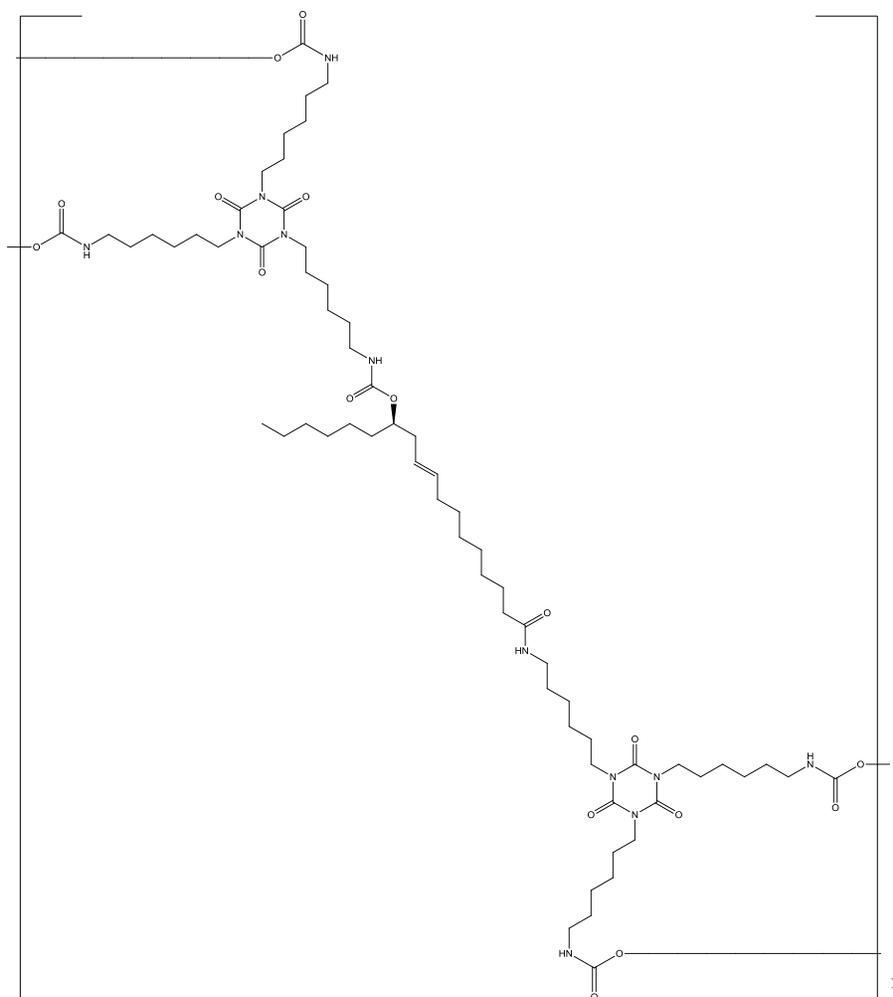


Fig 2. Product (PUT 1.5) of the reaction between HDT and ricinoleic acid.

The first OH to react must be the one from the acid function, because its hydrogen is more acid than that of the alcohol function and better stabilizes the negative charge. Besides, the carbinolic hydroxyl (from the alcohol) is secondary and more sterically hindered, i.e., the bonded alkyl groups partially and spatially difficult the reaction with it.

The reaction control must be due to kinetics and the bonds are mainly intermolecular: it is more favourable for a NCO group to approach the second hydroxyl and react than to reach a certain spacial conformation able to react with the second NCO group from the same molecule.

The PUT 1.5 presented exothermic reaction behavior. The curves for the different heating rates, the heat amount and the temperature range necessary to polymer cure are shown in Fig. 3. It was observed that the reactions occur between 352 and 400 K. With higher heating rates, it is possible to perceive a great heat flow variation between the initial and maximum temperatures (reaction's peak temperature).

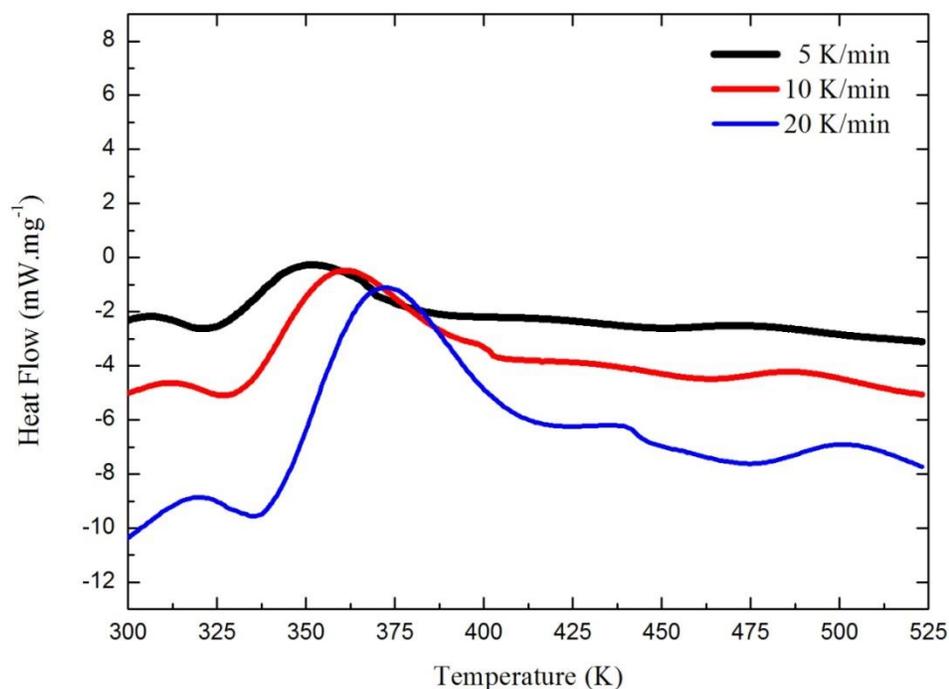


Fig 3. DSC curves (dynamic method) for PUT 1.5 synthesis.

Through the plots, it can be determined in which temperature range the polymerization takes place, i.e. the polymer cure. At the beginning of the reaction the process is very rapid and disordered, so that is difficult to establish any kinetic parameter at this stage as well as at the end of the reaction. In this latter case the reason is that few

groups are still available to respond, and again the description of this curing phase is not representative of the kinetics as a whole. The exothermic event is recorded in lower temperatures at lower the heating rate, because low heating rates allow observing the conversion of a majority of chemical groups present in the reaction of thermosetting polymers (Costa *et al.*, 2005), (Costa *et al.*, 2006). The lowest observed peaks in the beginning of the dynamic section are due to a *start-up effect* (effect of the oven's initial thermal inertia).

Fig. 4 shows the experimentally-obtained conversion and Fig 5. present the activation energy ( $E_A$ ) calculated by the Vyazovkin method for the studied PUT 1.5 system. It can be observed that, for lower heating rates, the polymerization reaction starts at lower temperatures. This behavior is justified through the fact that the sample remains under heating action for longer periods, thus favoring energy distribution and polymer cure, according to mentioned above.

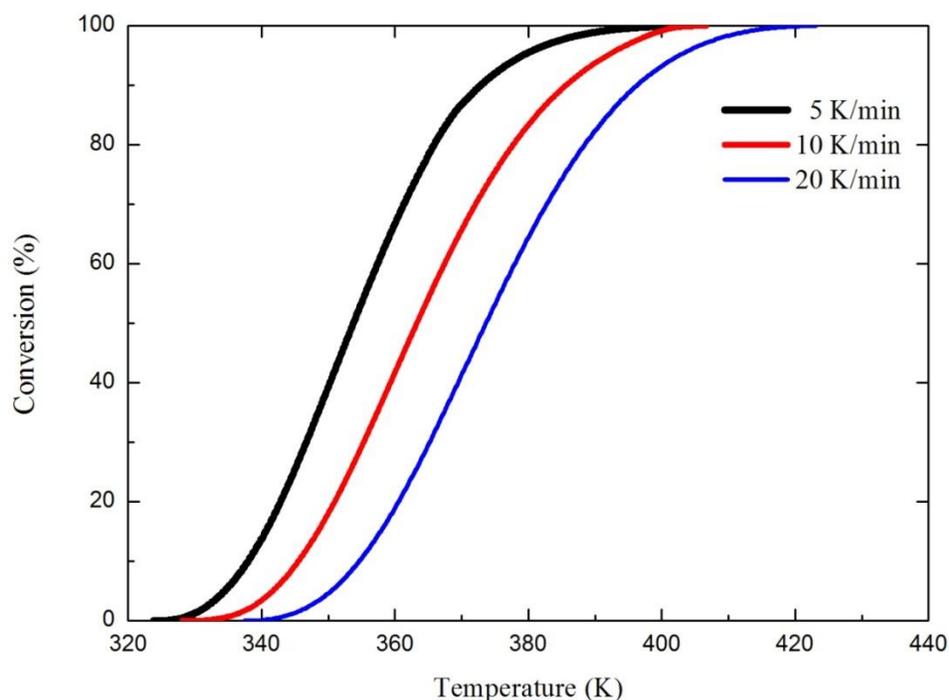


Fig 4. Conversion as a function of temperature for the system PUT 1.5.

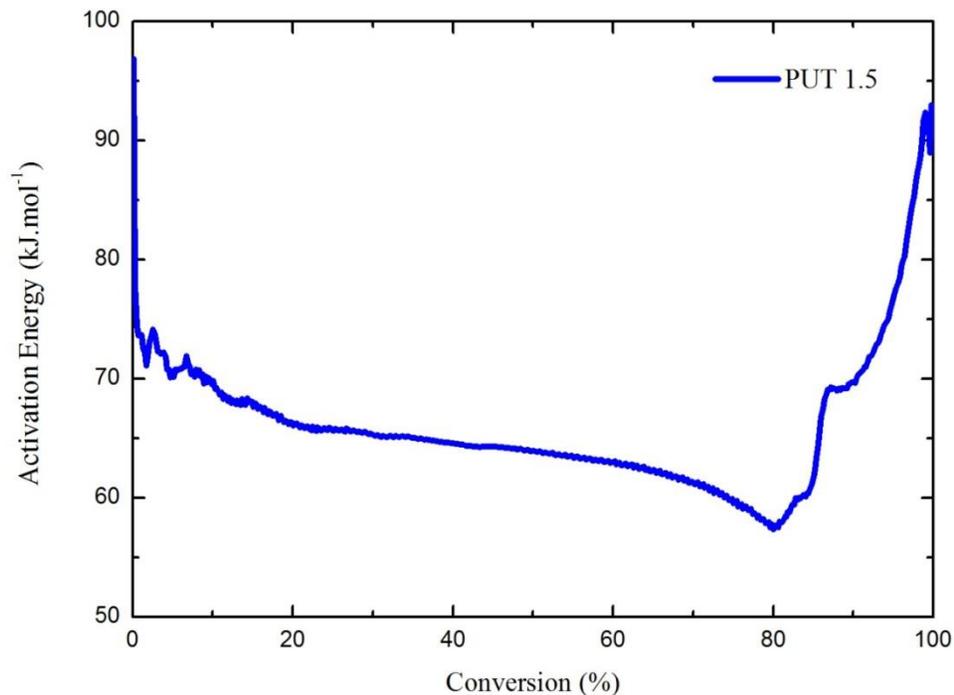


Fig 5. Activation energy (EA) for the PUT 1.5 system.

The chemical kinetics is often limited by diffusion and/or mobility control. In principle, the reaction can proceed to a point  $T_g > T_{cure}$ , where all movement ceases and the chain reaction is not more extended due to the complete absence of polymer chains mobility. This conduces to a lower conversion end to the unit of diffusion under controlled conditions, which can causes differences in the activation energy (EA) (Fig. 5). The final conversion can also be lower due to the fact that other reactive groups can not react even in the absence of any diffusion impediment. It is important to take into account the cure rate as a function of conversion fraction, temperature and time, since the temperature at which a chemical reaction occurs affects significantly the reaction rate (Ghaemy *et al.*, 2007). The  $E_A$  values experimentally determined are reasonable and consistent with the literature for activation energies. This energy is the necessary amount to form an activated complex (product) from the reactants.

Considering the dynamic analyses, isothermal analyses were performed to identify the nature of the reaction mechanism. Analyzing the plot in Fig. 6, it can be seen that, the greater the temperature to which the material is exposed, the greater is the thermal energy amount supplied to the system and, in consequence, lower the time for reaction completion. It is possible to assume that the PUT 1.5 polymerization reaction is of  $n^{\text{th}}$  order. Curves in Fig 6 remain stable after 15 min of analysis time.

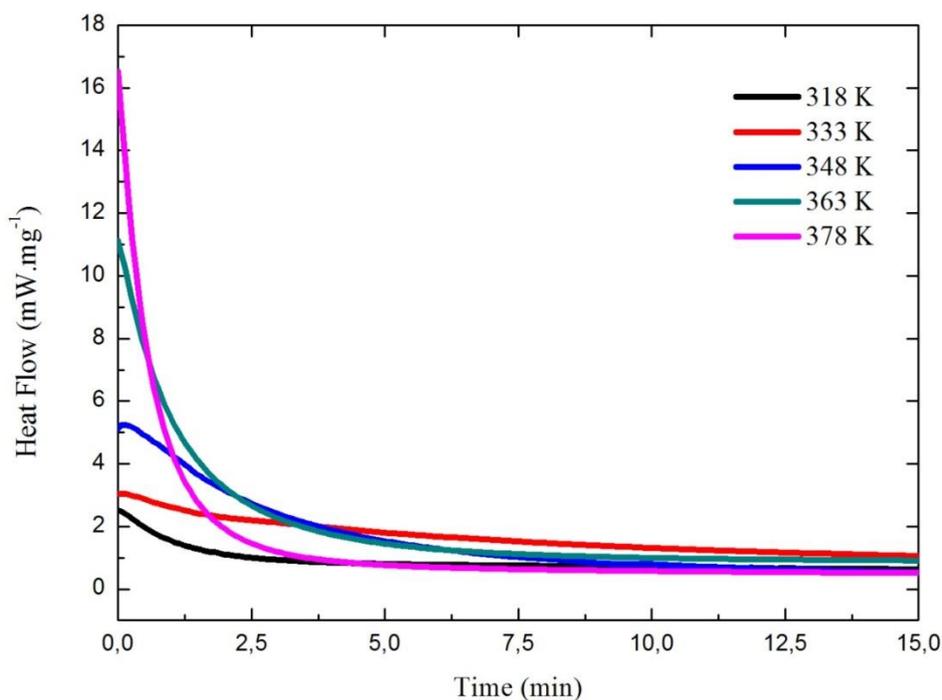


Fig 6. Isothermal profiles for the PUT 1.5 system.

Isocyanate consumption is directly linked to polymerization kinetics, i.e., to the formation of urethanic bonds (conversion of the NCO group into a urethanic group). Through FTIR analysis (Fig. 7), it is possible to know if conversion was total or if traces of excess isocyanate are still present after polyurethane synthesis.

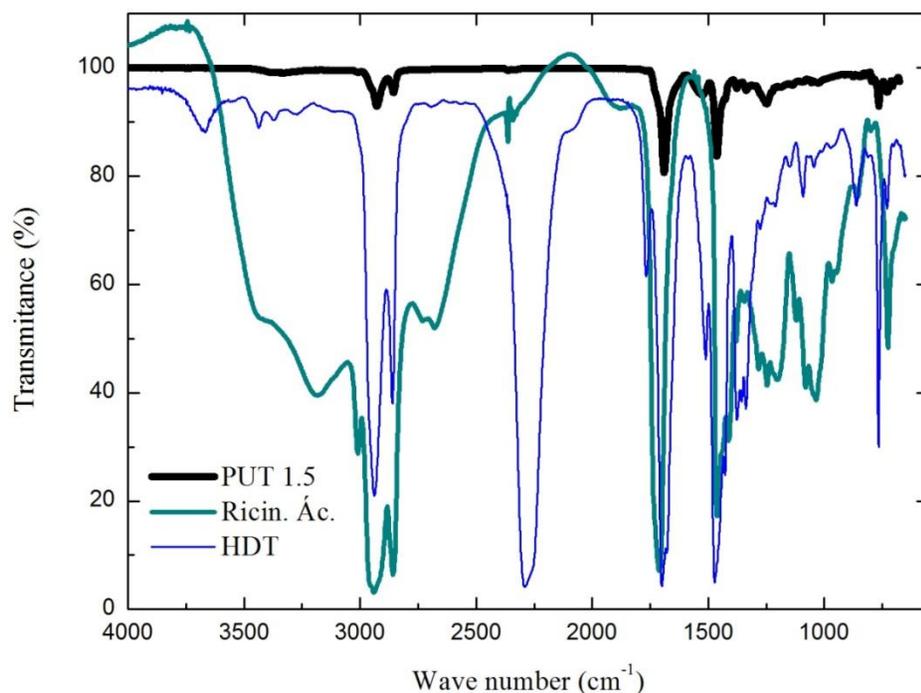


Fig. 7. FTIR spectra of reactants and PUT 1.5 polymer.

The isocyanate groups present axial deformation of double bonds accumulated in the 2280 cm<sup>-1</sup> region (Silverstein *et al.*, 2006). These peaks almost disappear in the polymer spectra since these bonds are broken in order to form urethane bonds.

Characteristic peaks of PU were observed in the range of 3360 cm<sup>-1</sup>, which represent the NH group belonging to the urethane bond; of 2928-2856 cm<sup>-1</sup>, characteristic of asymmetrical and symmetrical vibrations of the CH<sub>2</sub> group respectively; of around 1690 cm<sup>-1</sup>, assigned to C=O bonds of urethane and ester groups; of 1456 cm<sup>-1</sup>, characteristic of the asymmetrical vibration of the CH<sub>2</sub> bonds; of 1239 cm<sup>-1</sup>, assigned to the CO-O ester group, being in agreement to the results found in the literature (Trovati *et al.*, 2010), (Elvell and Ryan, 1996).

## 4. CONCLUSIONS

Reaction monitoring using DSC analysis, with the dynamic and isothermal methods, was adequate to determine the behavior, the temperatures and the heat involved in PUT 1.5 synthesis. It was possible to calculate the kinetic parameters of the synthesis reaction (activation energy) and those of the cure process of the PUT 1.5. FTIR spectroscopy showed the characteristic absorption region of each material, being an useful technique in polymer characterization. These results allow studying the applicability of this polymer in rapid prototyping techniques. The characterization and evolution kinetics of the formed PUs were investigated in order to provide a comprehensive study on the subject, complementing the data on equivalent systems currently available in the literature.

### 4.1. Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the financial support provided by CAPES, FAPESP (The Scientific Research Foundation for the State of São Paulo – Process 2010/07034-0) and INCT-BIOFABRIS (National Institute of Science and Technology in Biofabrication).

## REFERENCES

Barbosa, M. I. R.; Costa, M. C. B.; Rezende, R.; Jardim, A. L.; Maciel Filho, R.(2009) Hibrid Organic-Inorganic Nanocomposite for Infrared Laser Stereolithography Process. In: Bártolo, Paulo (Ed.). (Org.). *Innovative Developments in Design and Manufacturing Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping*. London: CRC Press, p. 389-395.

Canevarolo Jr SV, (2004). *Polymer Characterization Techniques*. 1st ed. Artliber.

Cordeiro N, Belgacem MN, Gandini A, Neto CP, (1997). Urethanes and Polyurethanes from suberin: Kinetics study. *Industrial Crops and Products*. 6: 163 – 167.

Costa, M.L., Botelho, E.C., Rezende, M.C., (2006). Monitoring of cure kinetic prepreg and cure cycle modeling, *Journal of Materials Science* 41: 4349–4356.

Costa, M.L., Pardini, L.C., Rezende, M.C., (2005). Influence of aromatic amine hardners in th cure kinects of an epoxy resin used in advanced composites, *Materials Research* 8(1): 65-70.

Elvell MJ, Ryan Aj., (1996). An FTIR study of reaction kinetics and structure development in modal flexible polyurethane foam systems. *Polymer*, 37: 1353 – 1361.

Elwell MJ, Ryan AJ, Grünbauer HJM, Van Lieshout HC., (1996). An FTIR study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems. *Polymer*; 37: 1353 – 1361.

Ghaemy, M., Amini Nasab, S. M., Barghamadi, M., (2007). Nonisothermal Cure Kinetics of Diglycidylether of Bisphenol-A/Amine System Reinforced with Nanosilica Particles, *Journal of Applied Polymer Science* 104: 3855–3863.

Hablot E, Zheng D, Bouquey M, Avérous L., (2008) Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 293: 922 – 929.

Machado, L.D.B.; Matos, J.R.; (2004). Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In: Canevarolo Junior., S.V., (Ed.). *Polymer Characterization Techniques*. São Paulo: Artliber, p.229-261.

Mahkam M, Sharifi-Sanjani N.,(2003). Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent. *Polym. Degrad. Stabil.*; 80 : 199–202.

Ramírez C., Rico, M., Barral, L., Díez, J., García-Garabal, S., Montero, B., (2007). Organic/inorganic hybrid materials from an epoxy resin cured by an amine silsesquioxane, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87(1): 69–72.

Ren WJ, Robinson DN., (2002). Creep behavior of a continuous stand, swirl mat reinforced polymeric composite in simulated automotive environments for durability investigation part 2I creep – deformation and model development. *Mater. Sci. Eng. A: Struct.* 332: 320–326.

Rodrigues JME, Pereira MR, Souza AG, Carvalho ML, Dantas Neto AA, Dantas TNC, Fonseca JLC, (2005). DSC monitoring of the cure kinetics of a castor oil-based polyurethane. *Thermochimica Acta*; 427: 31-36.

Silverstein, R. M; Webster, F. X; Kiemle, D. J., (2006). Identificação Espectrosmétrica de Compostos Orgânicos, LTC editora, 7ª ed.

Souza AG, Conceição MM, Macedo RO., (1998). Determination of humidity content and ash and kinetic analysis of maize and derivatives. *An. Assoc. Bras. Quim*, 67(4): 361-367.

Suarez PAZ., (2007) Conversion of triglycerides into fuels, polymeric materials and supplies. *Quim. Nova*, 30,3: 667-676.

Trovati G, Sanches EA, Neto SC, Mascarenhas YP, Chierice GO, (2010) Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD. *Journal of Applied Polymer Science*. 115: 263 – 268.

Vinnik, R. M., Roznyatovsky, V. A., (2003). Kinetic Method by Using Calorimetry to Mechanism of Epoxy-Amine Cure Reaction Part I. Mangelsdorf's approach. *J. Therm. Anal. Cal.* 73: 807-817.

Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N., (1996). Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* 29: 1867-1873.

Wegener G, Brandt M, Duda L, Hofmann J, Kleszczewski B, Koch D., (2001). *Appl. Catal. A: Gen*; 221: 303–335.

Xue L, Greisler HP, (2003) Biomaterials in the development and future of vascular grafts. *J Vasc Surg*; 37(2):472–480.

### 4.3. Análise Termogravimétrica

Para se avaliar as mudanças e a influência que o aquecimento pode provocar na variação das massas dos materiais, utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA). Esta técnica permite estabelecer, principalmente, a faixa de temperatura em que começa a se decompor o material, por meio de variação da massa da amostra (perda ou ganho), permitindo estabelecer as temperaturas de processamento dos PUs.

As análises de TGA foram realizadas, variando as temperaturas de 30 °C até 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio. As curvas termogravimétricas dos reagentes são apresentadas na Figura 4.33, 4.34 e 4.35.

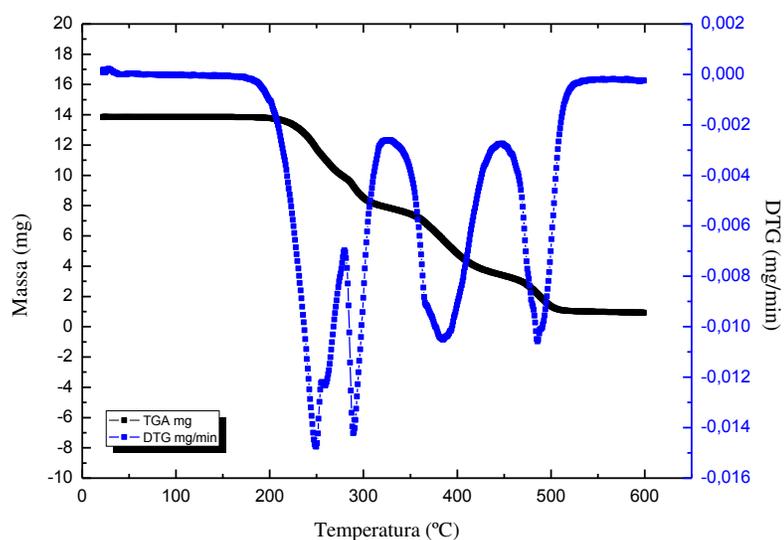


Figura 4.33. Curvas termogravimétricas do reagente HDB.

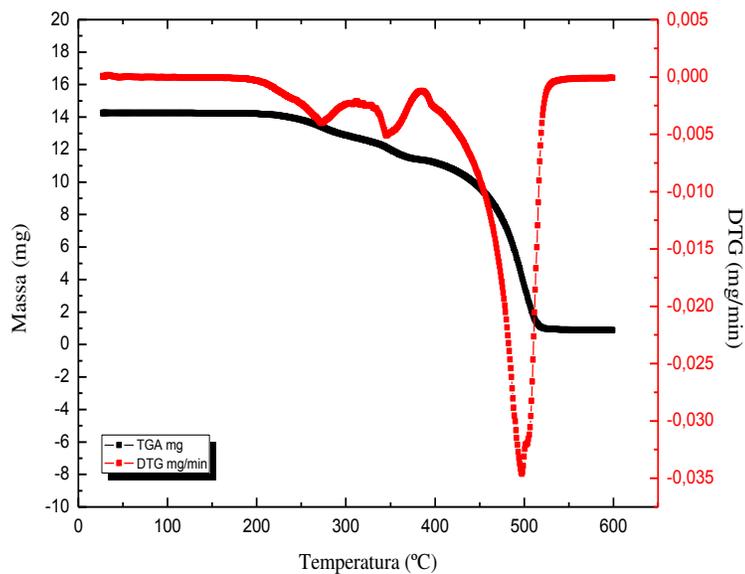


Figura 4.34. Curvas termogravimétricas do reagentes HDT.

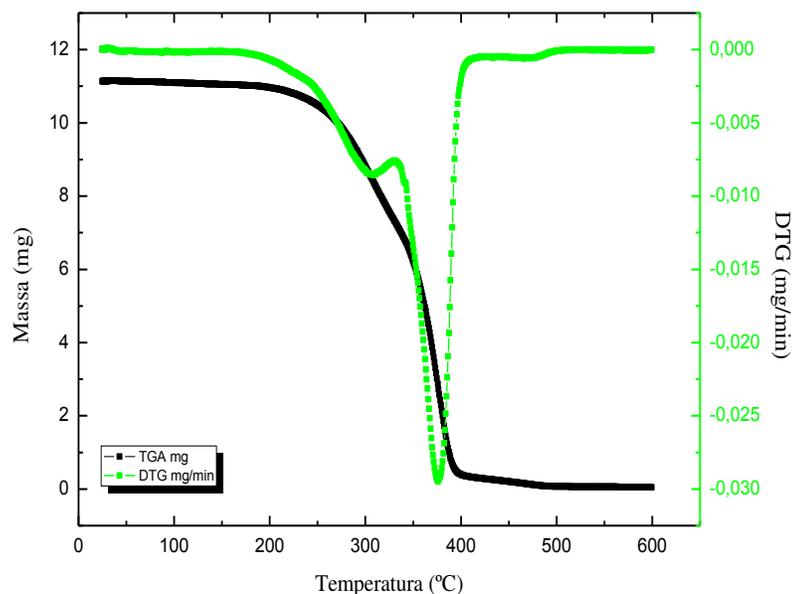


Figura 4.35. Curvas termogravimétricas do Ácido Ricinoléico.

As curvas coloridas representam a DTG, que é a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo (t) ou da temperatura (T). Os ‘degraus’

correspondentes às variações de massa da TGA são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às variações de massa. Uma curva DTG não contém mais informações do que uma curva TGA, apenas apresenta os dados de forma mais facilmente visualizável.

Na Figura 4.33, é possível perceber que para o HDB existe grande quantidade de perda de massa entre as temperaturas de 250 e 300 °C. Também são registrados picos de perda de massa próximos a 400 °C e a 500 °C. No isocianato HDT (Figura 4.34) há menores picos entre 300 e 400 °C e um grande pico de perda de massa próximo a 500 °C. Já o ácido ricinoléico (Figura 4.35) apresenta picos de perda de massa em torno de 300 e 400 °C.

As Figuras 4.36, 4.37 e 4.38 mostram as curvas de TGA dos PUs sintetizados com HDB.

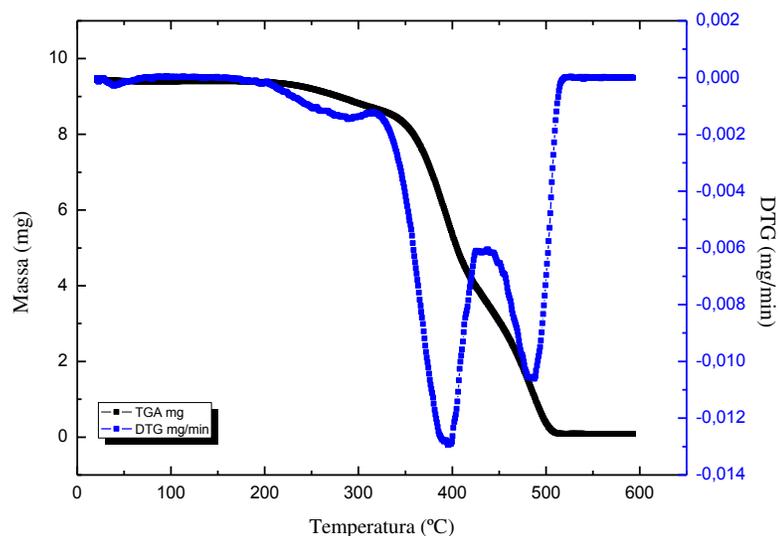


Figura 4.36. Curva termogravimétrica da amostra de PUB 1.0.

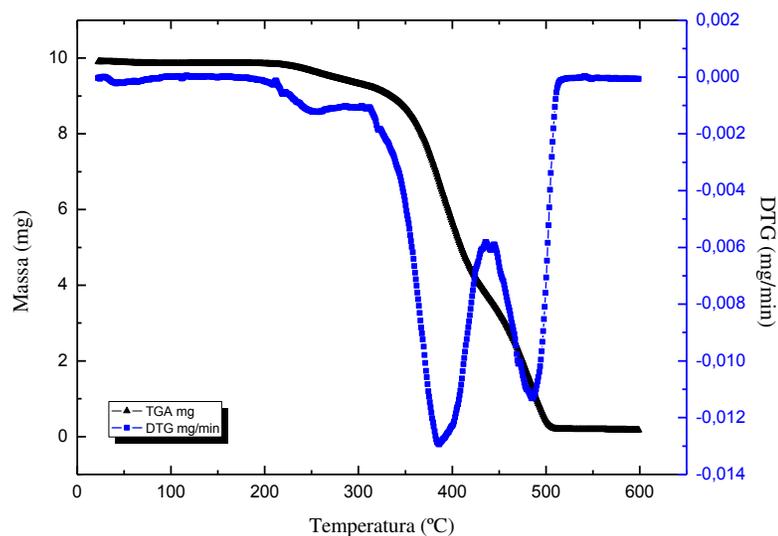


Figura 4.37. Curva termogravimétrica da amostra de PUB 1.5.

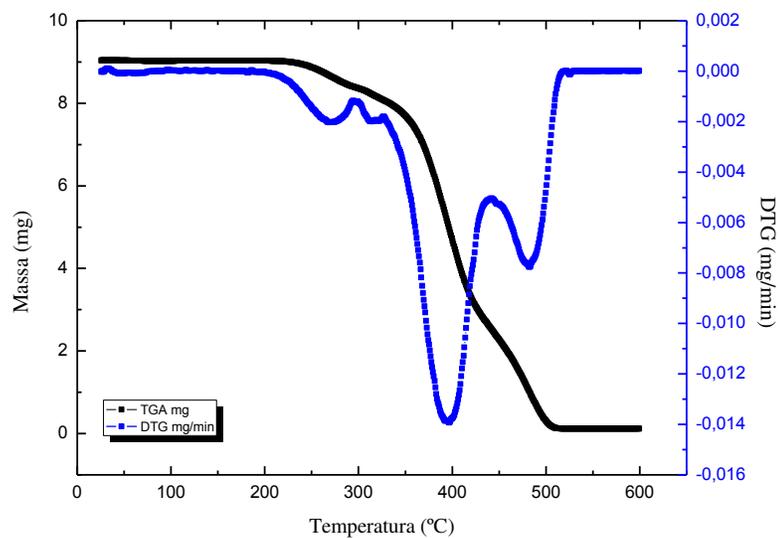


Figura 4.38. Curva termogravimétrica da amostra de PUB 2.0.

Através das curvas termogravimétricas dos diferentes PUBs, foi possível observar que os materiais sintetizados possuem temperatura inicial de degradação térmica em torno de 250 °C. A temperatura final de degradação ficou próxima a 500 °C. O PUB nas

diferentes frações apresenta picos semelhantes aos picos verificados na curva do HDB. À medida que a proporção de isocianato na amostra aumenta, cresce também a área do pico próximo a 250 °C. Como a área do pico é proporcional à variação da massa, com o aumento do pico em 250°C ocorre a diminuição da variação da massa no pico próximo a 500 °C. O pico próximo a 400 °C pode ser característico tanto do isocianato quanto do polioli.

As Figuras 4.39, 4.40 e 4.41 representam as curvas termogravimétricas para PUs sintetizados a partir do isocianato HDT.

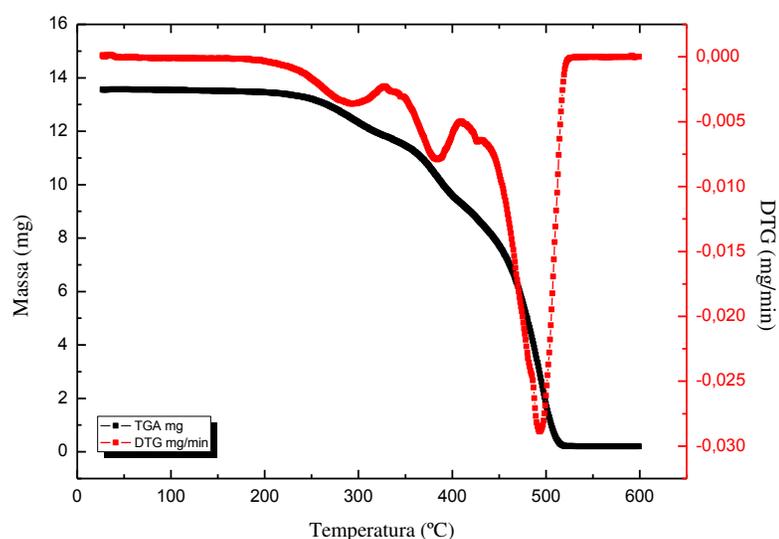


Figura 4.39. Curva termogravimétrica da amostra de PUT 1.0.

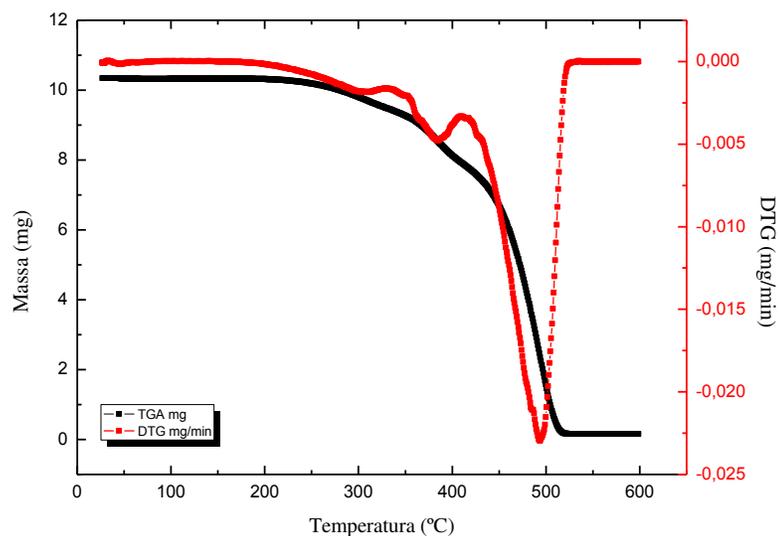


Figura 4.40. Curva termogravimétrica da amostra de PUT 1.5.

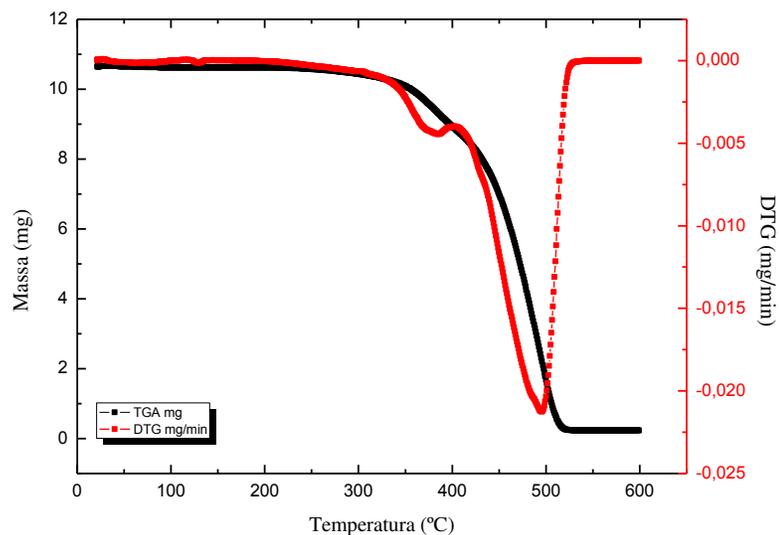


Figura 4.41. Curva termogravimétrica da amostra de PUT 2.0.

De maneira semelhante aos PUBs, os PUTs também apresentam temperatura inicial de degradação entre 250 e 300°C. A medida que a fração de isocianato aumenta,

diminui o pico próximo de 250 °C até o seu desaparecimento, aumentando a área do pico em 500 °C. As temperaturas finais de degradação também ficaram ao redor de 500 °C

#### 4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

A FT-IR analisa um espectro inteiro no mesmo intervalo de tempo que um IR convencional demoraria para analisar um simples elemento espectral (ORÉFICE *et al.*, 2012). A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. É especialmente útil na medida do grau de polimerização na manufatura de polímeros (SILVERTEIN *et al.*, 2006). As Figuras 4.42 a 4.44 mostram os espectros dos reagentes utilizados na síntese dos PUs e, a Figura 4.45 mostra a comparação entre eles.

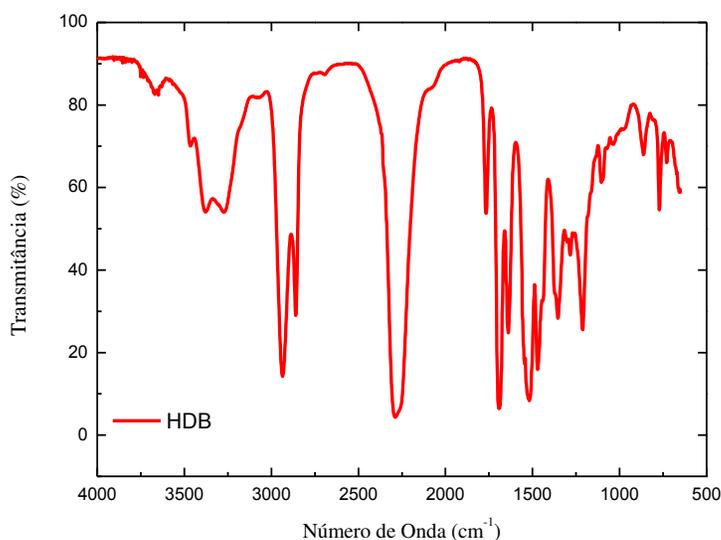


Figura 4.42. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier do HDB.

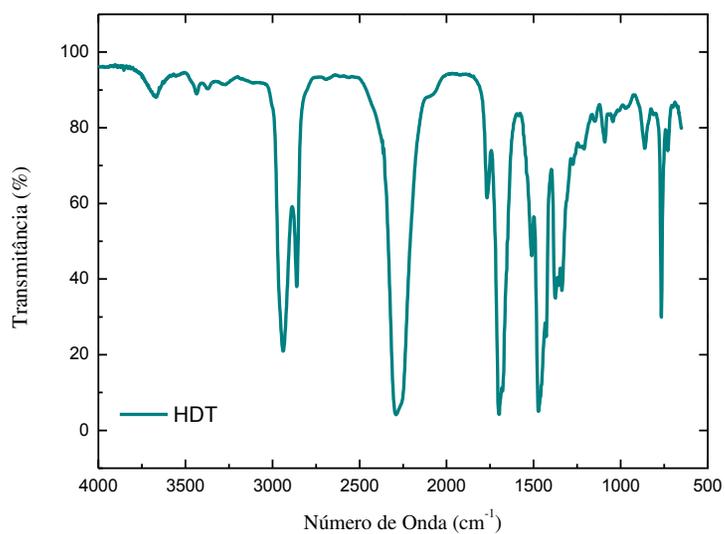


Figura 4.43. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier do HDT.

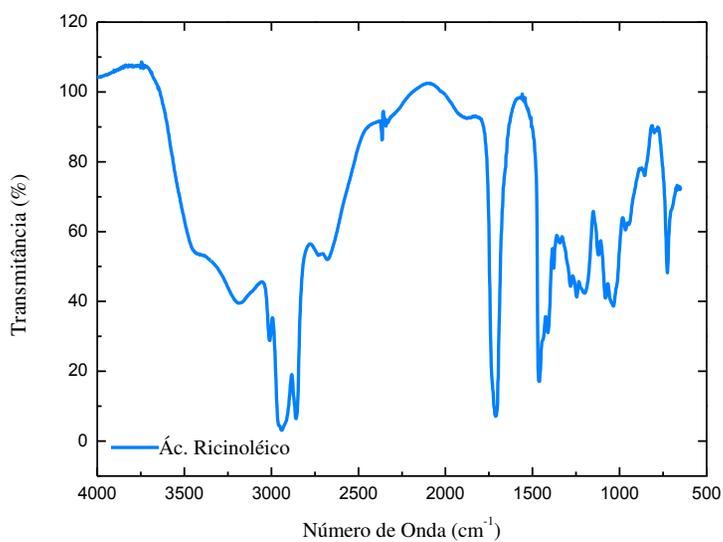


Figura 4.44. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier do ácido ricinoléico.

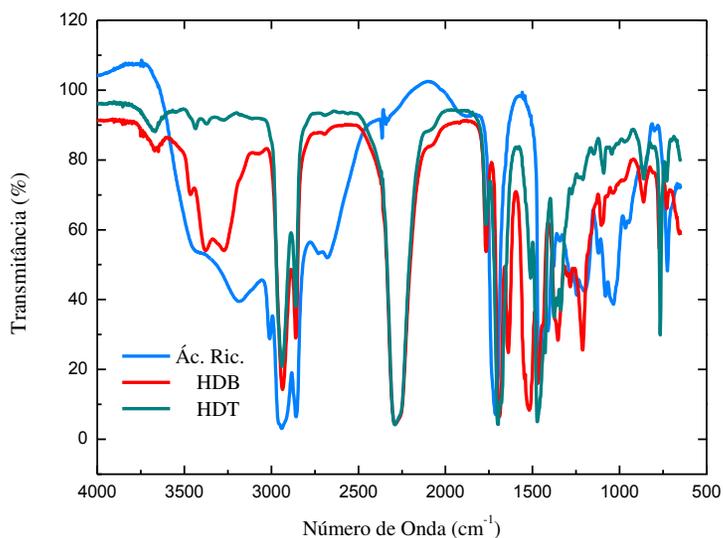


Figura 4.45. Comparação dos espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos reagentes utilizados na obtenção dos poliuretanos.

Os grupos isocianatos apresentam as deformações axiais da ligação dupla acumulada na região de 2280 cm<sup>-1</sup> (SILVERSTEIN *et al.*, 2006). Como nas reações de polimerização essa dupla ligação é quebrada para a formação das ligações uretânicas, essas bandas praticamente desaparecem, como pode ser conferido nas Figuras 4.46 e 4.47.

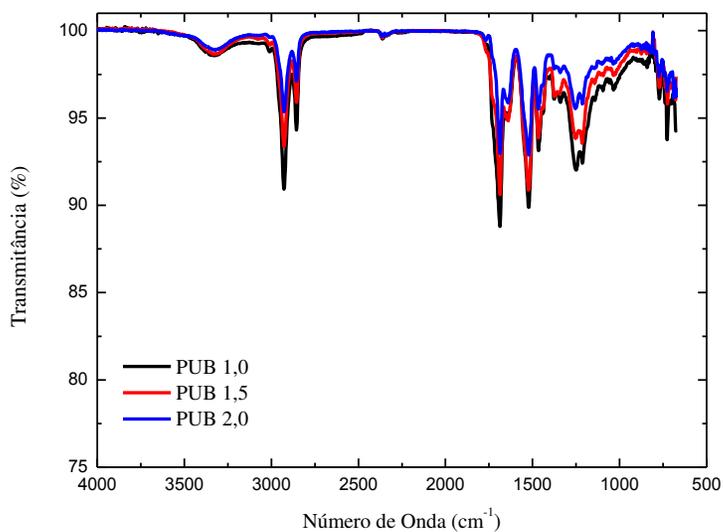


Figura 4.46. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos PUs sintetizados com HDB em bancada.

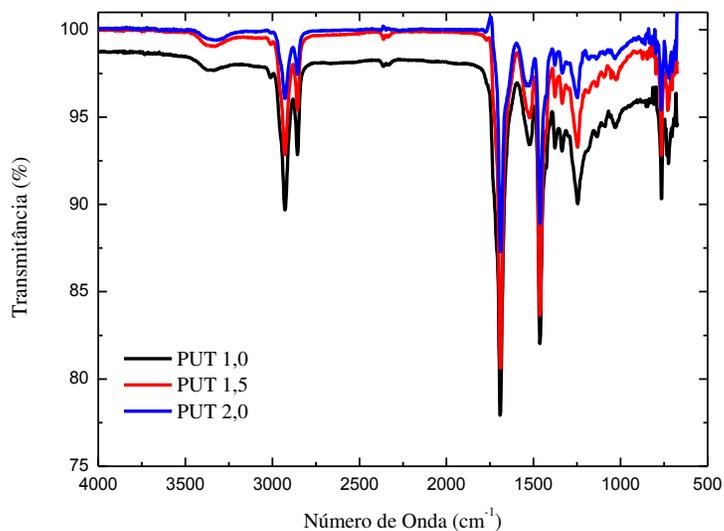


Figura 4.47. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos PUs sintetizados com HDT e bancada.

A Tabela 4.1 mostra os principais grupos funcionais e suas bandas de vibração.

Tabela 4.1. Grupos funcionais e respectivas bandas.

Grupo funcional	Nº de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
N—H	~3360	$\nu_s$ NH (uretano)
—CH <sub>2</sub>	~2900	$\nu_{as}$ CH <sub>2</sub>
—CH <sub>2</sub>	~2800	$\nu_s$ CH <sub>2</sub>
C=O	~1700	$\nu$ C=O (uretano e éster)
—CH <sub>2</sub>	~1450	$\delta_{as}$ CH <sub>2</sub>
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C}-\text{O} \end{array}$	~1230	$\nu$ CO-O (éster)
C—O	~1160	$\nu$ C-O (éster)

$\nu$ =estiramento; s=simétrica; as=assimétrica;  $\delta$ =deformação.

Foram observados espectros característicos de PU por meio de bandas em torno de  $3360\text{ cm}^{-1}$  que caracteriza o grupo NH pertencente ao grupo uretano, banda entre  $2928\text{--}2856\text{ cm}^{-1}$ , característica, respectivamente, da vibração assimétrica e simétrica do grupo  $\text{CH}_2$ , banda em torno de  $1690\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo  $\text{C=O}$  dos grupos uretano e éster, banda em  $1456\text{ cm}^{-1}$ , característica da vibração assimétrica da ligação  $\text{CH}_2$ , banda em torno de  $1239\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao grupo  $\text{CO-O}$  do éster, corroborando com os resultados encontrados na literatura.

A Figura 4.48 apresenta os espectros sobrepostos dos seis PUs que foram sintetizados em bancada e na Figura 4.49 é possível visualizar os espectros dos PUs sintetizados na unidade experimental. Assim, é possível visualizar a semelhança entre eles, com a presença dos mesmos grupos funcionais em cada um dos PUs.

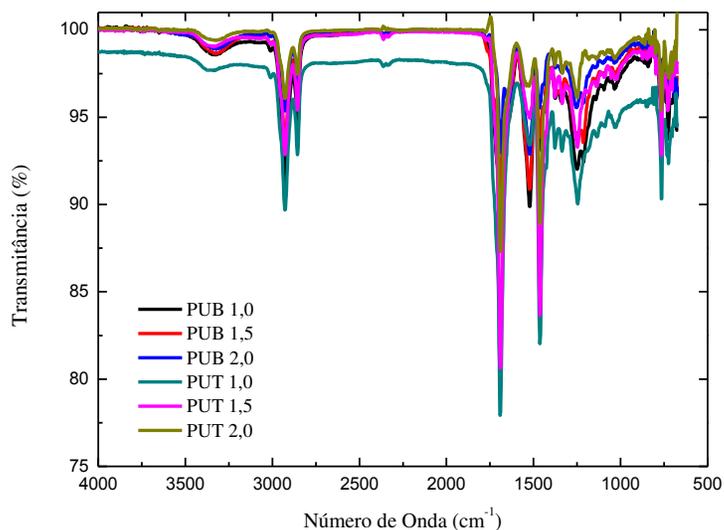


Figura 4.48. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier de todos os PUs obtidos em bancada.

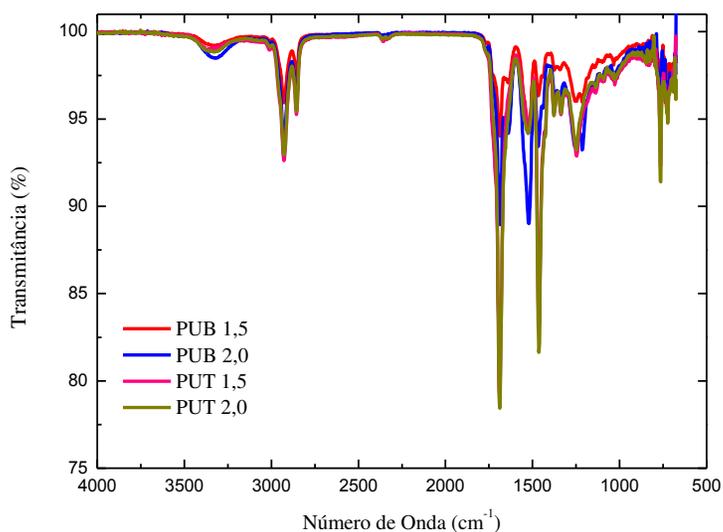


Figura 4.49. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier de todos os PUs obtidos em unidade experimental.

A importância desse método deve-se ao fato de mostrar todos os tipos de ligações presentes nas amostras.

Ausência de picos entre  $2270\text{ cm}^{-1}$  e  $2100\text{ cm}^{-1}$ , que é o gama de absorção característica de  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ , indicam que os grupos de isocianatos estão totalmente reagidos (ZHANG *et al.*, 2014). Nas sínteses, sejam realizadas em bancada ou em unidade experimental, apresentam picos muito reduzidos nessa faixa. Como os isocianatos utilizados nas reações apresentam três grupos NCO, mas apenas dois reagem, é possível que esses picos sejam de pequenas vibrações das ligações NCO remanescentes.

#### **4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura**

Para o estudo da estrutura e morfologia de materiais, há várias técnicas de microscopia eletrônica, sendo que a MEV é geralmente empregada para o estudo da morfologia de superfície (CANEVAROLO, 2007). Devido à maneira como são criadas,

imagens de MEV têm uma aparência tridimensional característica e, por isso, são muito úteis para avaliar a estrutura superficial dos PUs.

As micrografias dos PUs produzidos em bancada são apresentadas nas Figuras 4.50 a 4.54, com aumento de 45x (a) e 150x (b).

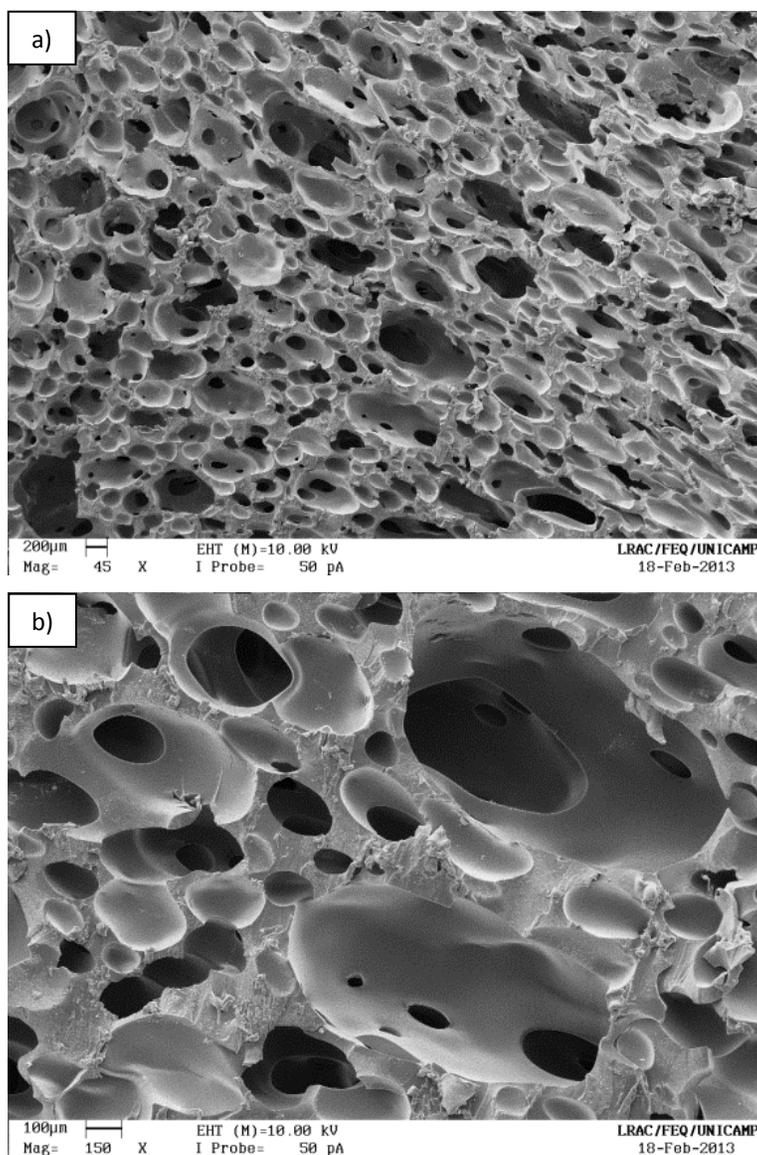


Figura 4.50. Micrografias do poliuretano PUB 1.0. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x.

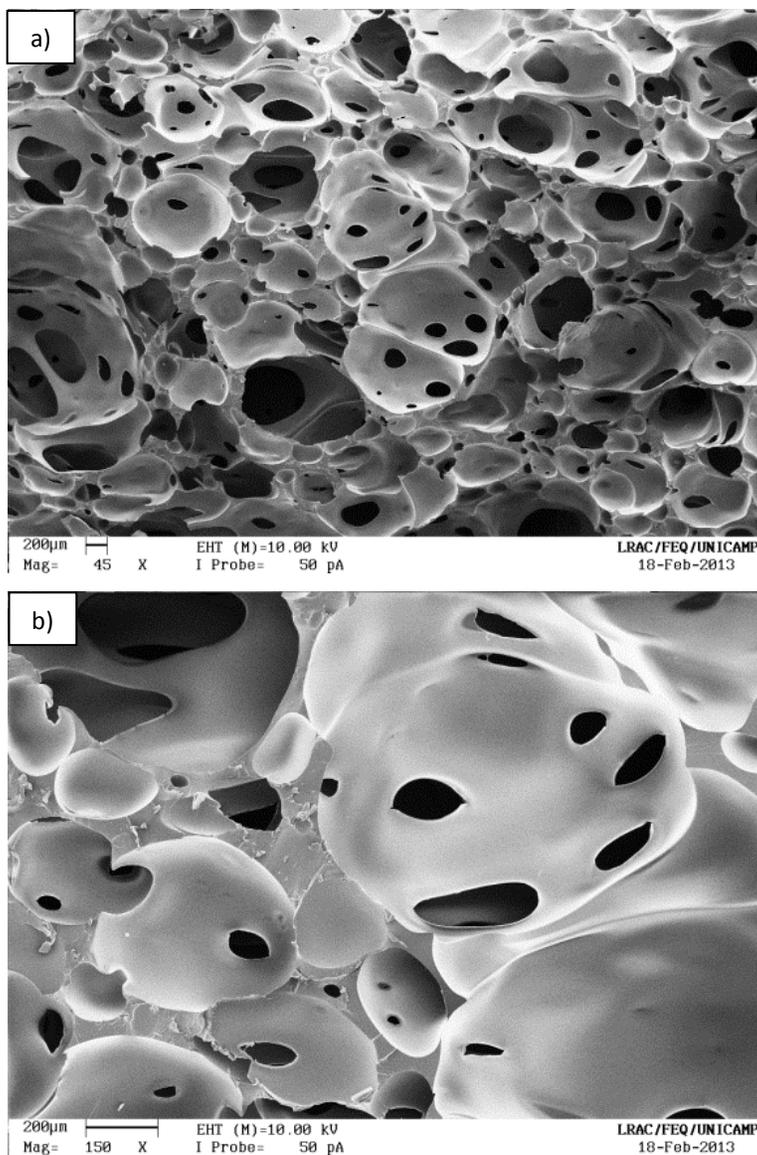


Figura 4.51. Micrografias do poliuretano PUB 1.5. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x.

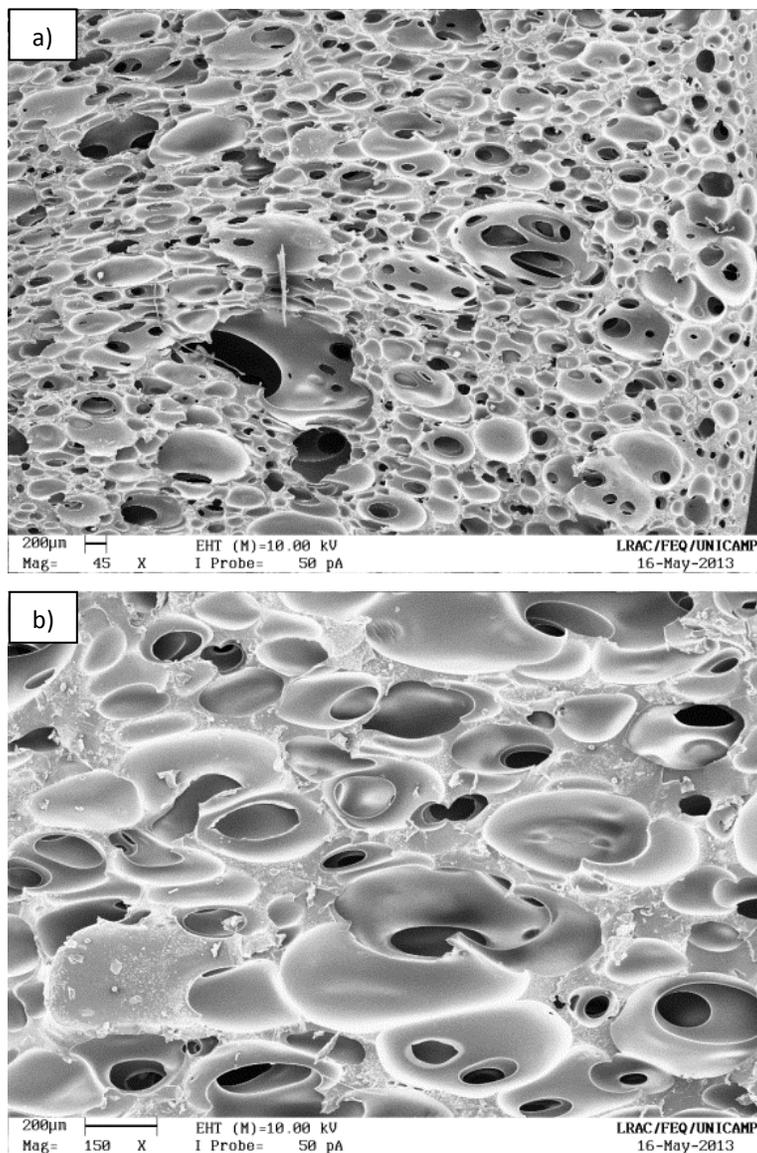


Figura 4.52. Micrografias do poliuretano PUB 2.0. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x.

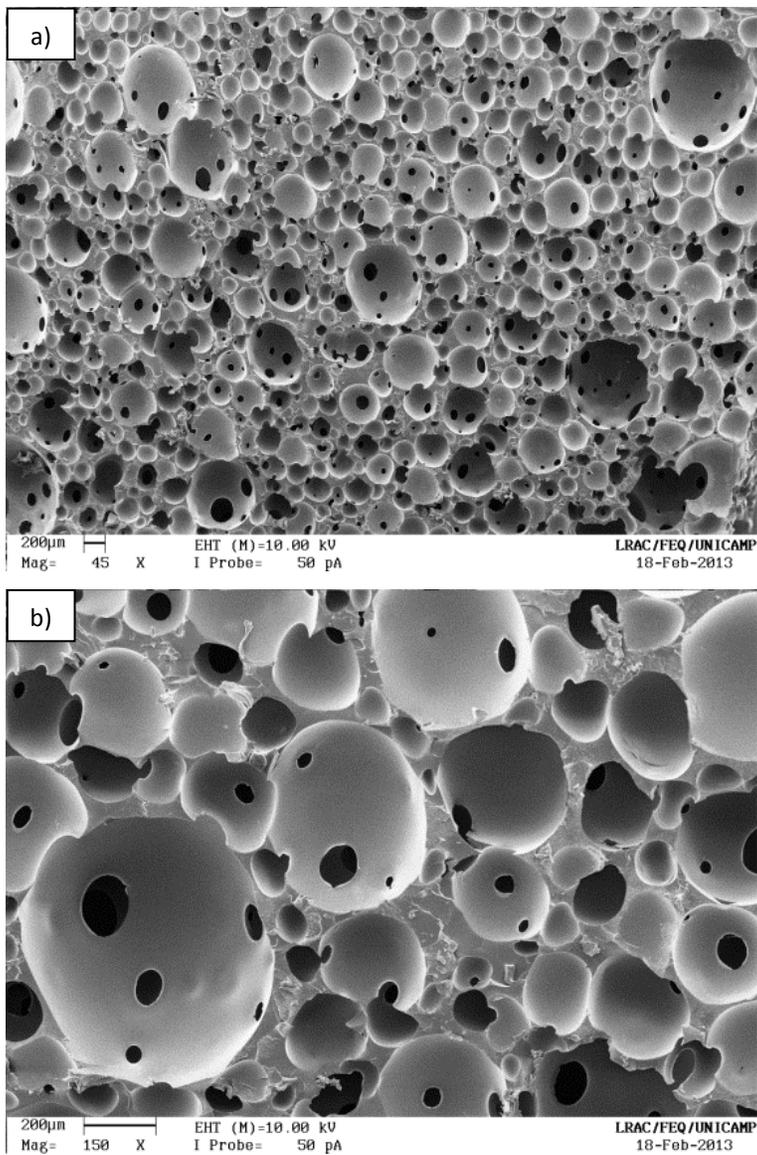


Figura 4.53. Micrografias do poliuretano PUT 1.5. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x.

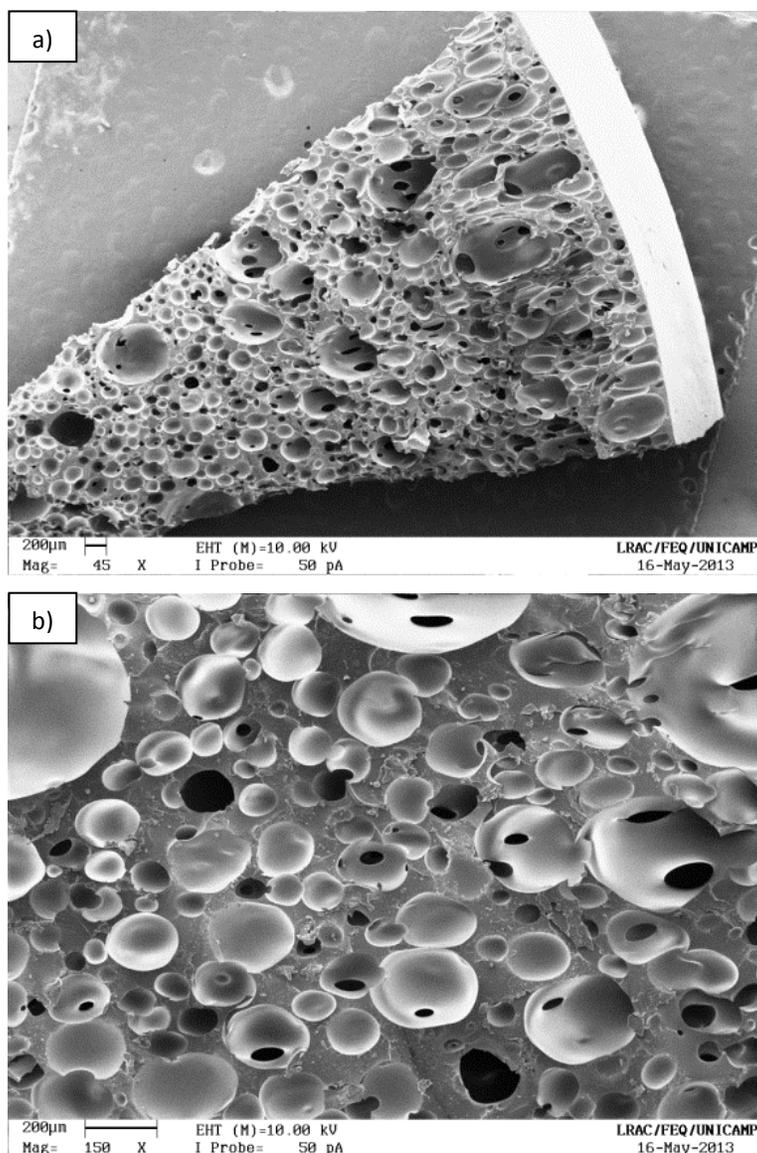


Figura 4.54. Micrografias do poliuretano PUT 2.0. a) com aumento de 45x; b) com aumento de 150x.

A partir das análises das micrografias dos PUs sintetizados, pode-se observar que o tamanho dos poros está diretamente associado às proporções dos reagentes utilizados. Quanto maior a fração de isocianatos (%NCO), mais compacto é o PU formado e, assim, menor é o tamanho médio dos poros, o que pode ser comprovado visualmente pelas micrografias de MEV e, também, pelas análises de microtomografia de raio-X, a seguir.

Com exceção do PUT 1.0, que não foi possível analisar através do MEV, pois, é um PU com características de resina e o equipamento disponível não analisa esse tipo de

amostra, todos os demais PUs apresentaram interligação entre os poros, pelo menos como característica superficial.

#### **4.6. Microtomografia de Raio-X**

Ao atravessar um objeto em análise em diversos ângulos, possibilita a construção de imagens da estrutura interna em 2D e 3D (MAYO *et al.*, 2010). Em consequência da riqueza e da qualidade de informações, a técnica de tomografia computadorizada vem ganhando cada vez mais espaço. Segundo LASSO *et al* (2008), a tomografia de raios-X é uma técnica bastante versátil, pois além de ser não-destrutiva, permite obter importantes parâmetros morfológicos dos materiais investigados sem exigir uma preparação especial das amostras. Esta é uma técnica bastante difundida na área médica, como em exames do cérebro e, com maior clareza, os limites do sistema ventricular e as partes ósseas do crânio (AMARO Jr. e YAMASHITA, 2001).

Partindo destes princípios, foram avaliadas as potencialidades da técnica na análise de amostras compreendidas na área de materiais porosos, por sua crescente importância e potencial para aplicação, em especial na área médica. A porosidade é um parâmetro estrutural de grande relevância nestes materiais já que possui influência direta em propriedades como permeabilidade, contração, módulo de elasticidade e resistência mecânica.

Através da microtomografia de raios-X foi possível determinar o levantamento da distribuição de porosidades total (%) e, com o auxílio do software *ImageJ*, as microtomografias foram tratadas para que se pudesse determinar os diâmetros médios de poros ao longo das seções transversais dos PUs analisados.

Primeiramente, foi calibrada a imagem no programa *ImageJ*. Cada amostra de PU foi dividida em 100 cortes (imagens). Para efetuar as análises de porosidade, foram escolhidas as imagens 01, 50 e 100. Assim, para a calibração, a imagem é aberta no programa, e com a utilização da ferramenta *Straight* é feita uma linha do tamanho da barra de metragem da imagem e, então, com a ferramenta *Set Scale* na opção *Analyze* da barra de ferramentas, é colocada a distância conhecida e a unidade utilizada na microtomografia. Como exemplo, a Figura 4.55 mostra a calibração do PUB 1,5 para o corte 01. Neste caso,

a distância conhecida (*known distance*) é de 6,34 mm que equivalem a 303 pixels, obtendo-se assim a calibragem para a imagem de 47,79 pixels/mm.

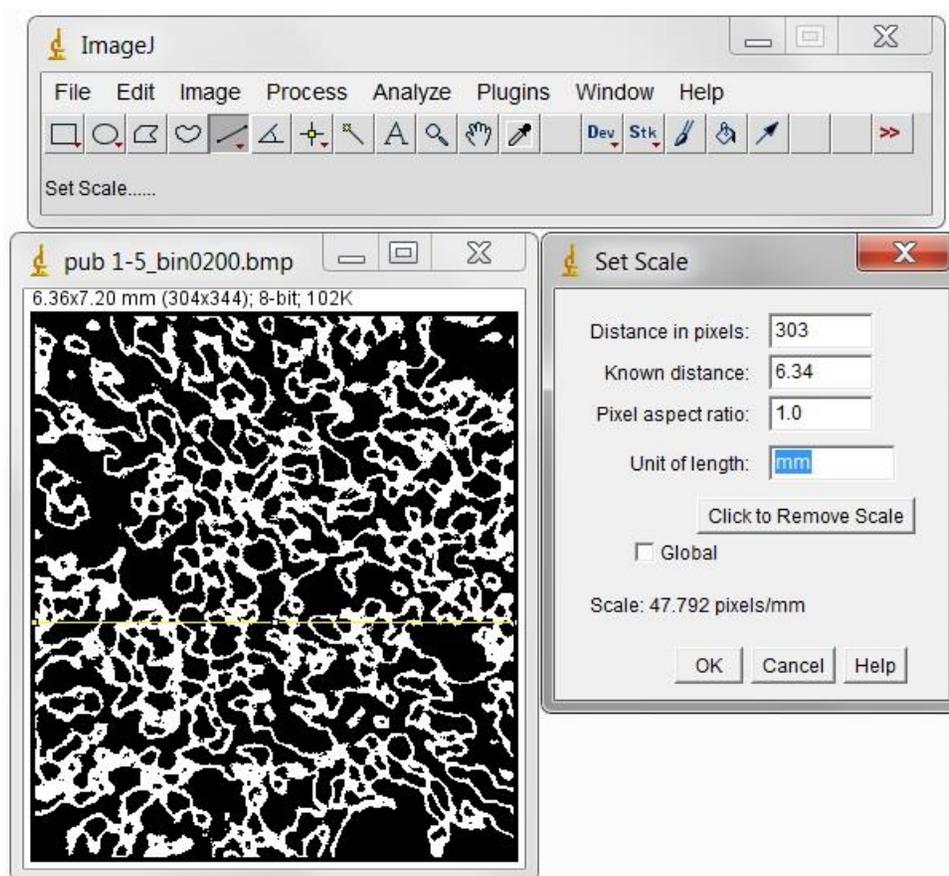
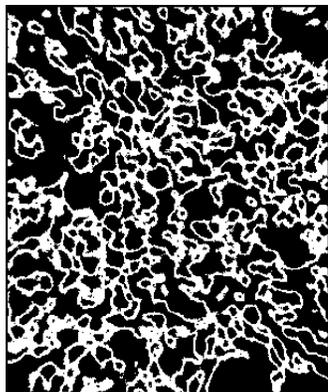


Figura 4.55. Calibração da microtomografia no programa *ImageJ*.

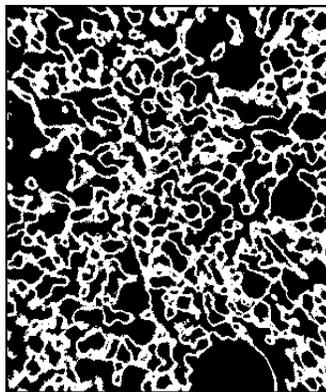
Em *Set Measurement* foi selecionada a opção *Feret's diameter*, conhecido também como máximo de paquímetro, para calcular o diâmetro dos poros. Na sequência foi selecionado o ícone poligonal. Assim, clicando no entorno do poro até completar a volta e digitando “ctrl + m”, aparece uma tabela, na qual a coluna *Feret* nos apresenta o valor do diâmetro do poro.

Foram determinados os diâmetros de *Feret* dos poros em cada uma das imagens (01, 50, 100) das Figuras 4.56 e 4.57. Assim, foi possível definir a média dos diâmetros de *Feret* dos poros para cada amostra. Com os resultados do levantamento dos diâmetros de *Feret*, é calculado o diâmetro médio de poros em cada um dos poliuretanos estudados (PUB 1.5 e PUB 2.0; PUT 1.5 e PUT 2.0).

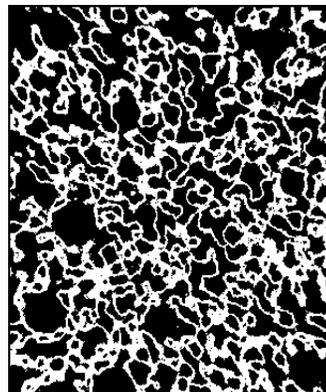
Primeiramente, foram analisados os PUs sintetizados em bancada (Figura 4.56) e, na sequência, os produzidos na unidade experimental (Figura 4.57).



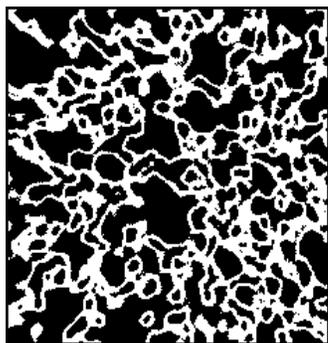
a)



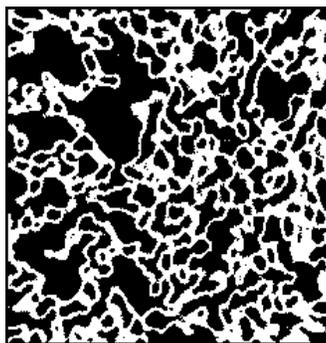
b)



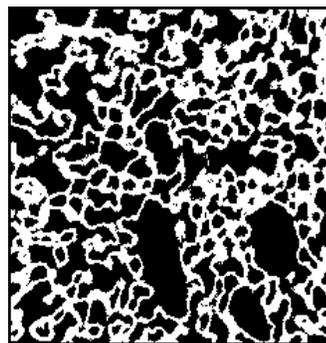
c)



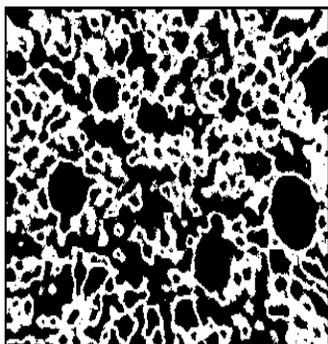
d)



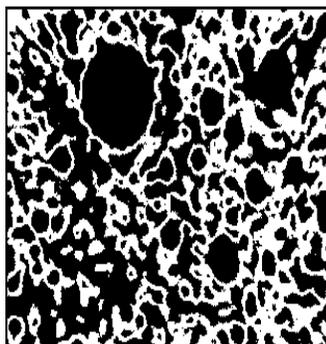
e)



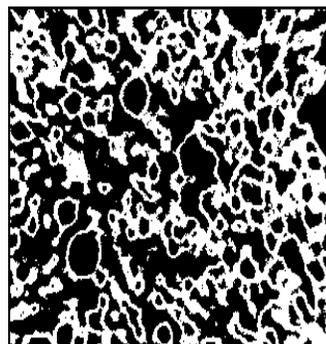
f)



g)



h)



i)

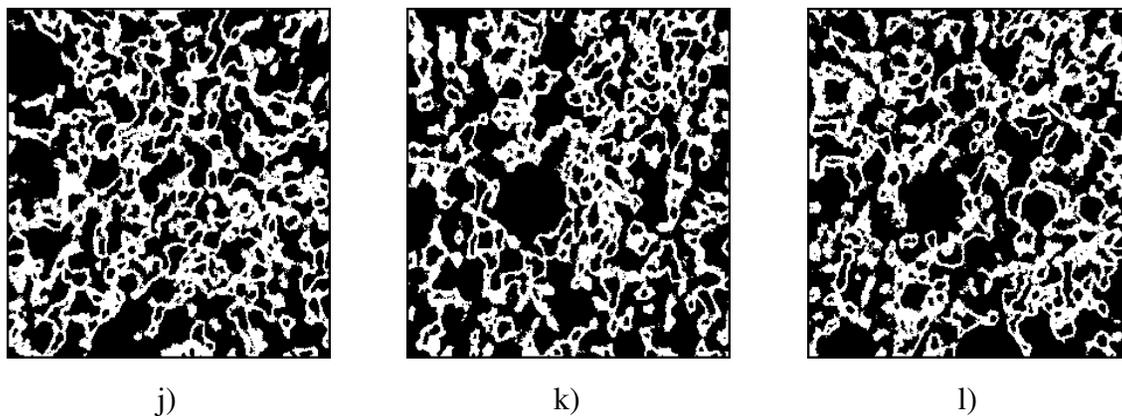
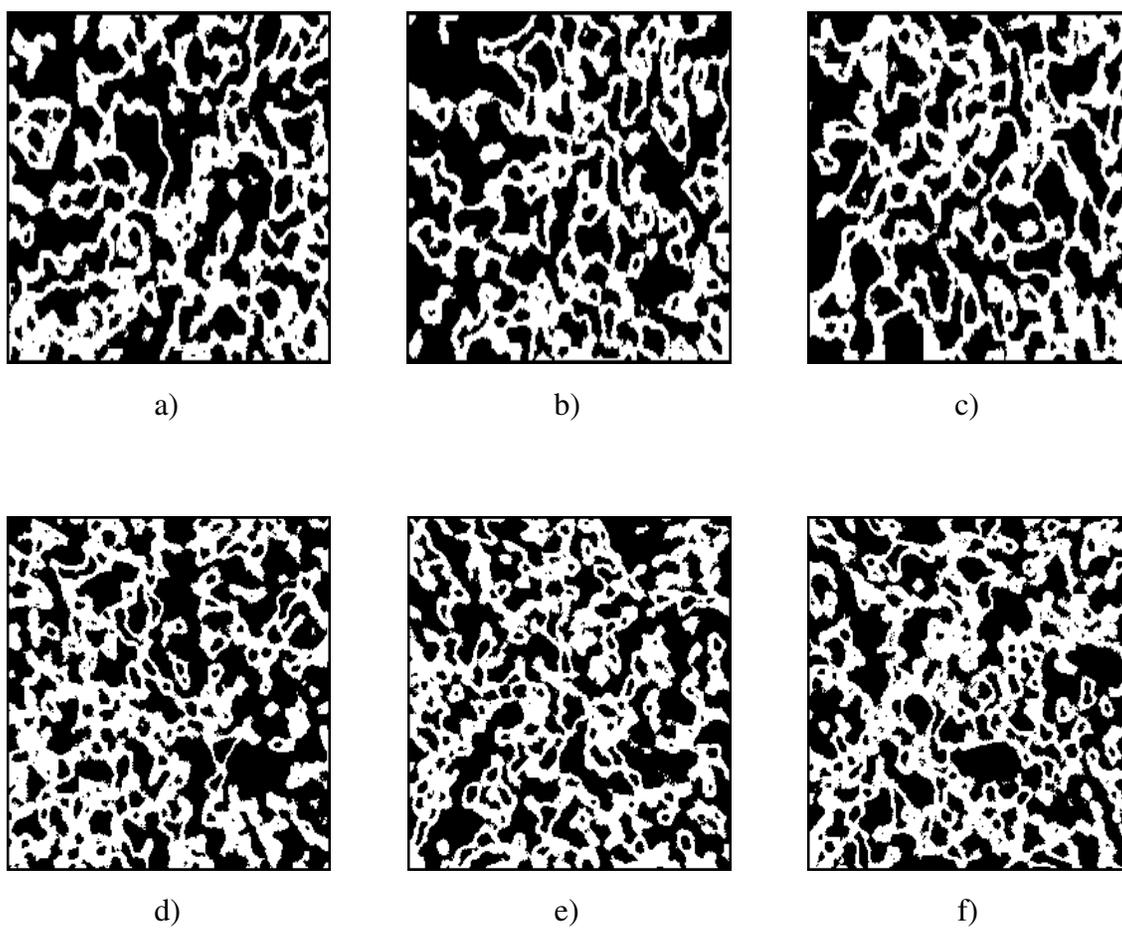


Figura 4.56. Imagens das seções transversais nos cortes 01, 50 e 100 para o PUB 1.5 (a, b, c), PUB 2.0 (d, e, f), PUT 1.5 (g, h, i) e PUT 2.0 (j, k, l). Síntese em bancada.



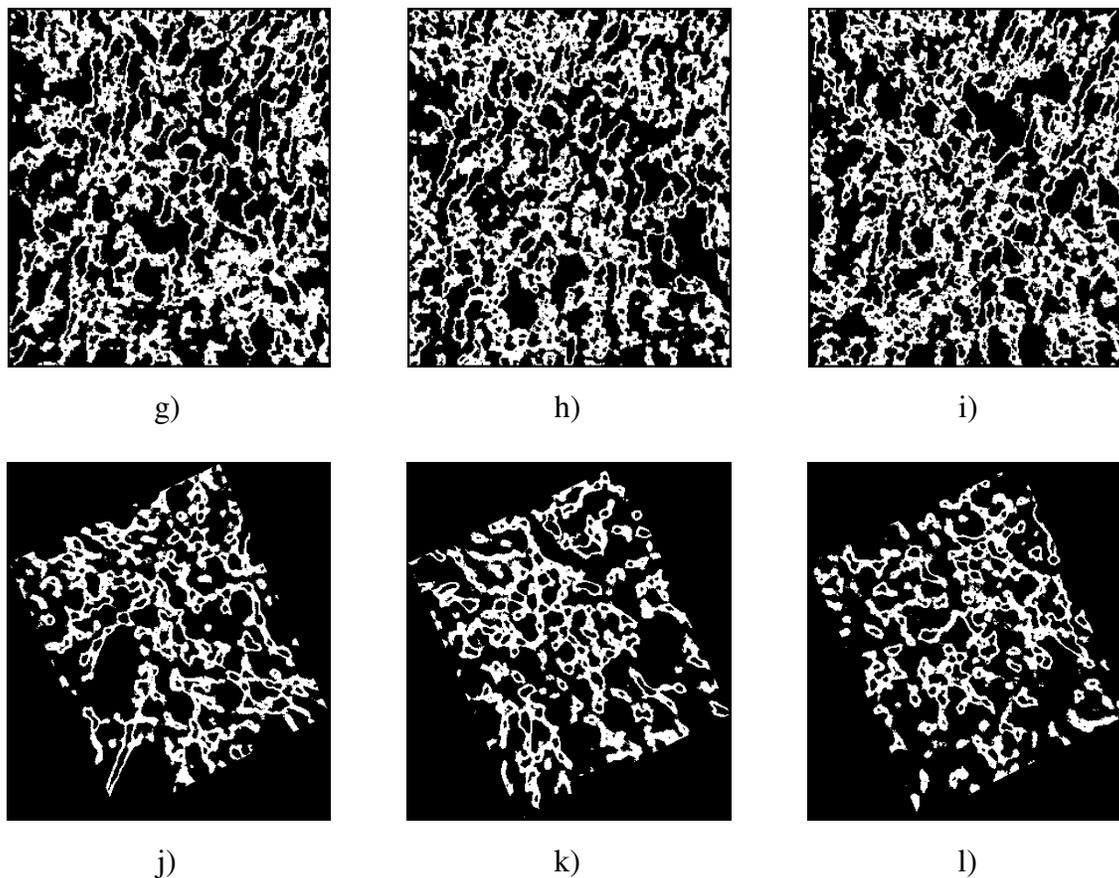


Figura 4.57. Imagens das seções transversais nos cortes 01, 50 e 100 para o PUB 1.5 (a, b, c), PUB 2.0 (d, e, f), PUT 1.5 (g, h, i) e PUT 2.0 (j, k, l). Síntese em unidade experimental.

Os PUs foram analisados por microtomografia de raio-X com o objetivo de determinar a porosidade, o diâmetro médio dos poros e a distribuição do tamanho dos poros. O aparelho de microtomografia faz o mapeamento da amostra, dividindo em 100 partes (ou cortes). Cada corte gera uma imagem, onde é possível avaliar a porosidade e o tamanho médio dos poros. As Figuras 4.58 e 4.59 apresentam a distribuição da porosidade total ao longo das amostras, para os PUs sintetizados em bancada e em unidade experimental, respectivamente

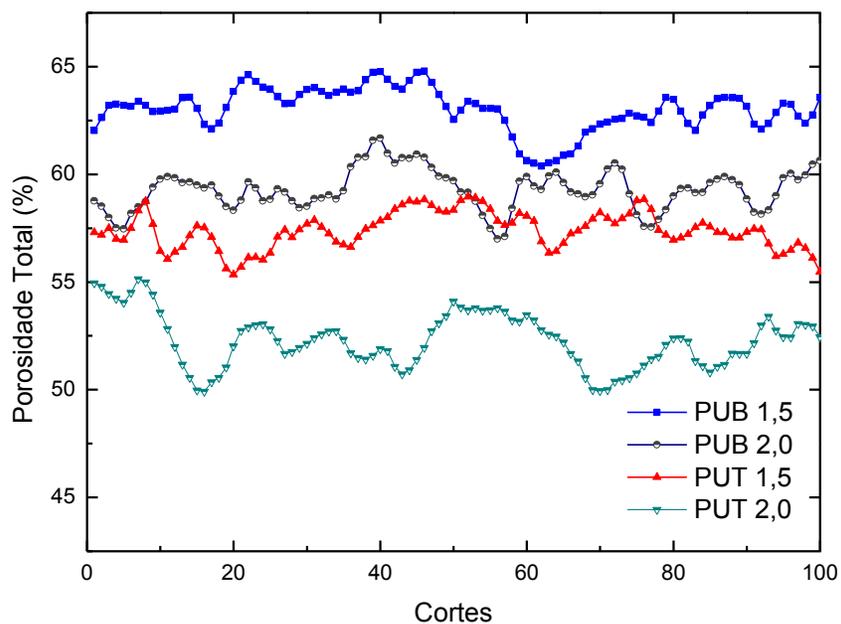


Figura 4.58. Distribuição da porosidade total (%) ao longo das amostras de PUs sintetizados em bancada.

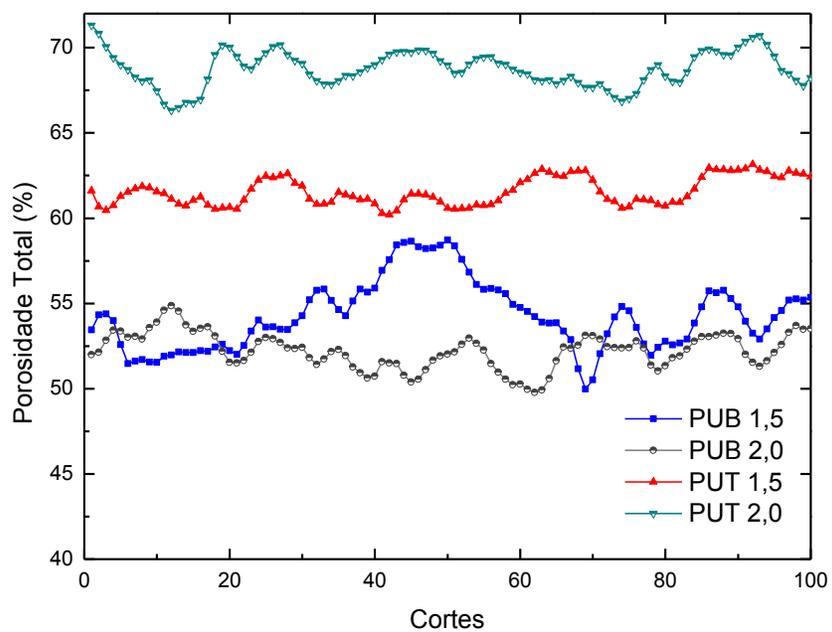


Figura 4.59. Distribuição da porosidade total (%) ao longo das amostras de PUs sintetizados em unidade experimental.

Cada ponto das curvas representa um corte ou imagem. As porosidades máxima e mínima, assim como a média da porosidade total para os PUs desenvolvidos em bancada, ficaram de acordo com o esperado.

Aumentando a proporção NCO/OH na reação, aumentou também a rigidez e compactação dos PUs. No entanto, na síntese em unidade experimental, verificou-se o contrário. Os PUBs tiveram porosidade parecida, mesmo com proporções diferentes e, os PUT tiveram características contrárias às obtidas nos PUTs produzidos em bancada. A explicação para isso está nas condições de processo. A distribuição e transferência de calor dentro do reator, assim como a agitação, não apresentaram a mesma uniformidade do aquecimento e agitação feitos em bancada.

Quanto maior a agitação e o aquecimento, melhor é a liberação de CO<sub>2</sub> da reação, e menor será o tamanho dos poros. Poliuretanos mal aquecidos ou agitados, tendem a ter mais dificuldades na liberação de CO<sub>2</sub>, o que acarreta na produção de materiais com maior porosidade total e tamanho médio dos poros maior, como é apresentado nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2. Comparação dos resultados obtidos por análise de microtomografia de raio-X para PUs produzidos em bancada.

Poliuretanos	Porosidade (%)		Desvio Padrão	Diâmetro Médio (µm)
	Máx - Min	Média		
<b>PUB 1.5</b>	64,80 - 60,38	63,03	1,00	620
<b>PUB 2.0</b>	61,68 - 57,00	59,30	0,96	566
<b>PUT 1.5</b>	58,96 - 55,26	57,37	0,87	528
<b>PUT 2.0</b>	55,14 - 49,91	52,28	1,26	497

Tabela 4.3. Comparação dos resultados obtidos por análise de microtomografia de raio-X para PUs produzidos em unidade experimental.

Poliuretanos	Porosidade (%)		Desvio Padrão	Diâmetro Médio (µm)
	Máx - Min	Média		
<b>PUB 1.5</b>	58,71 – 49,97	54,28	2,00	613
<b>PUB 2.0</b>	54,87 – 49,77	52,24	1,06	587
<b>PUT 1.5</b>	63,16 – 60,20	61,26	0,82	659
<b>PUT 2.0</b>	71,33 – 66,31	68,76	1,04	688

Os diâmetros médios dos poros ficaram entre o mínimo de 497 µm com o PUT 2.0 em bancada e o máximo de 688 µm para o mesmo PUT 2.0, porém, produzido em unidade experimental. Essa grande diferença prova o quanto às condições de processo influenciam as características do produto final. As comparações entre os diâmetros médios são apresentadas nas Figuras 4.60 e 4.61, sintetizados em bancada e no reator batelada, respectivamente.

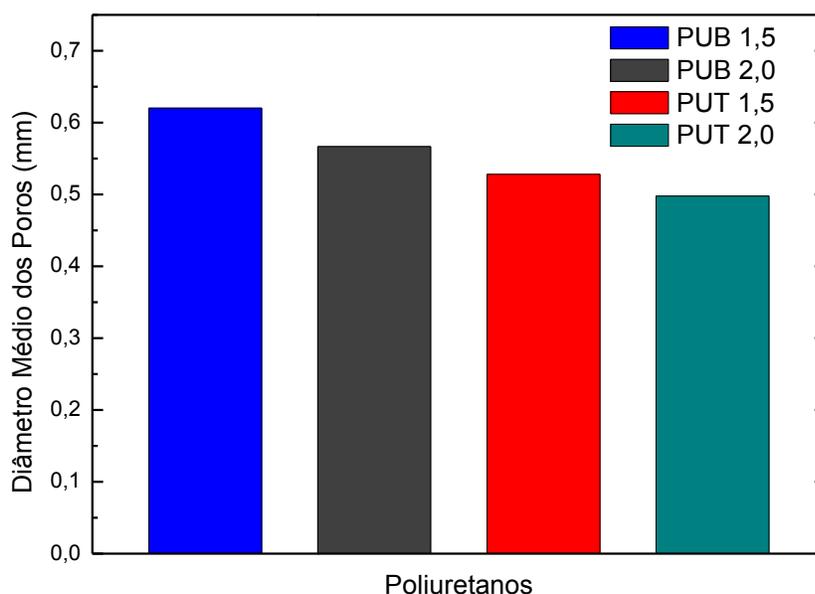


Figura 4.60. Diâmetros médios dos PUs sintetizados em bancada.

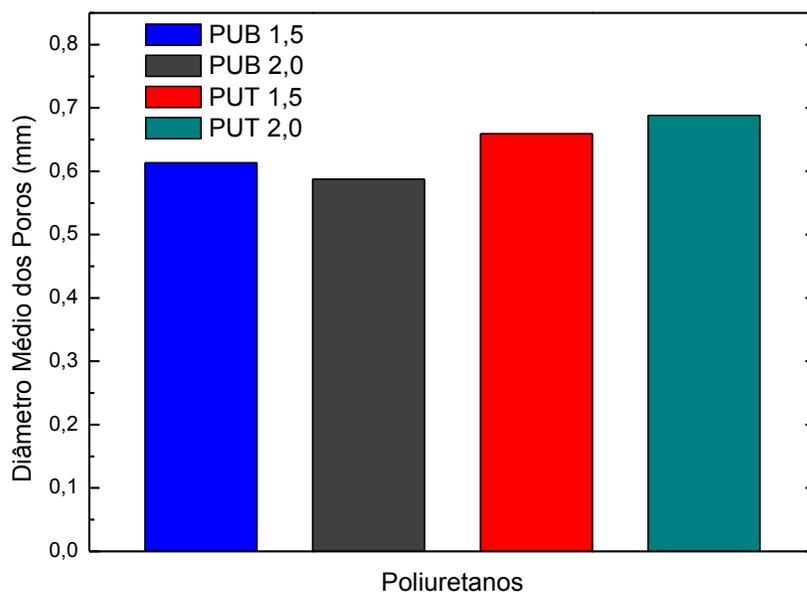
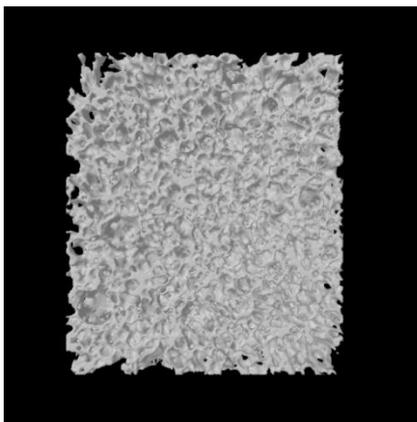
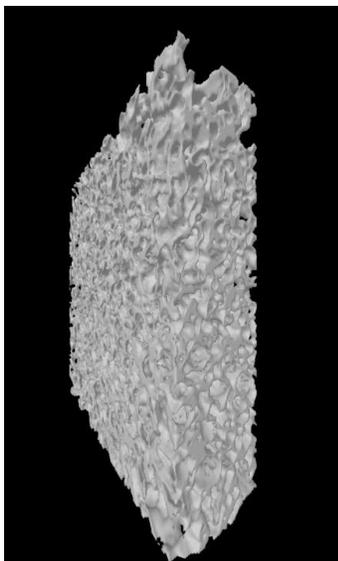


Figura 4.61. Diâmetros médios dos PUs sintetizados em unidade experimental.

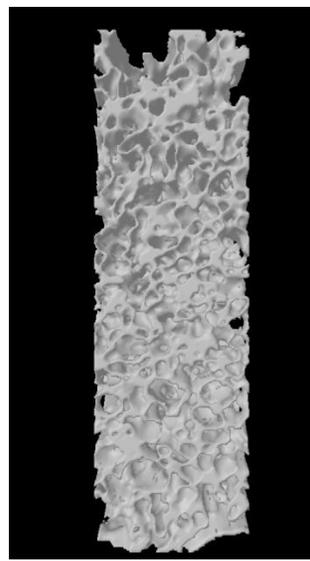
Para aplicação em engenharia tecidual (tecido ósseo), os diâmetros médios devem ficar entre 150 e 400  $\mu\text{m}$  (Hutmacher, 2007 *apud* Gabriel, 2012). Para cada tipo de aplicação, existe uma porosidade específica (preenchimento, próteses, *scaffolds*). Cabe definir as técnicas de síntese, através de controle de processos, ou adição de reagentes para ajustar os PUs para cada tipo de aplicação. A Figura 4.62 apresenta as imagens em 3D dos PUs produzidos em bancada.



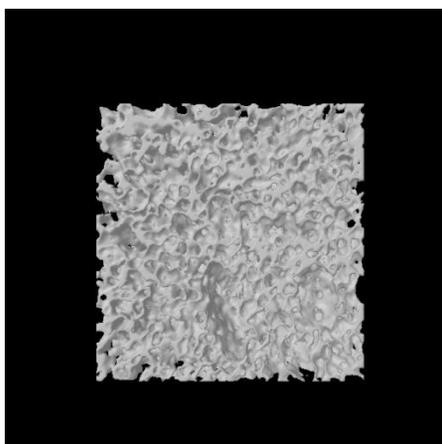
a)



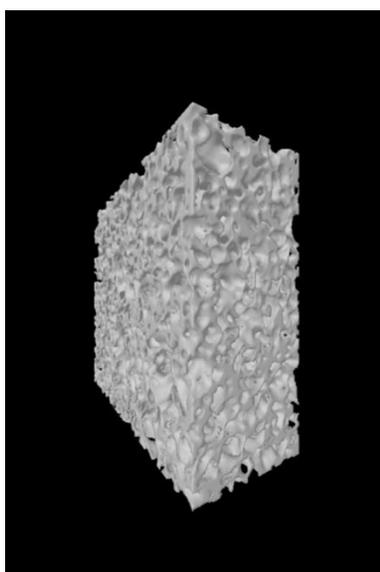
b)



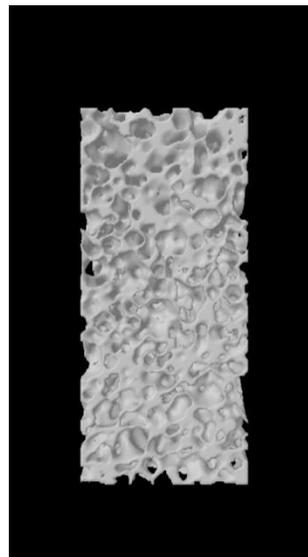
c)



d)



e)



f)

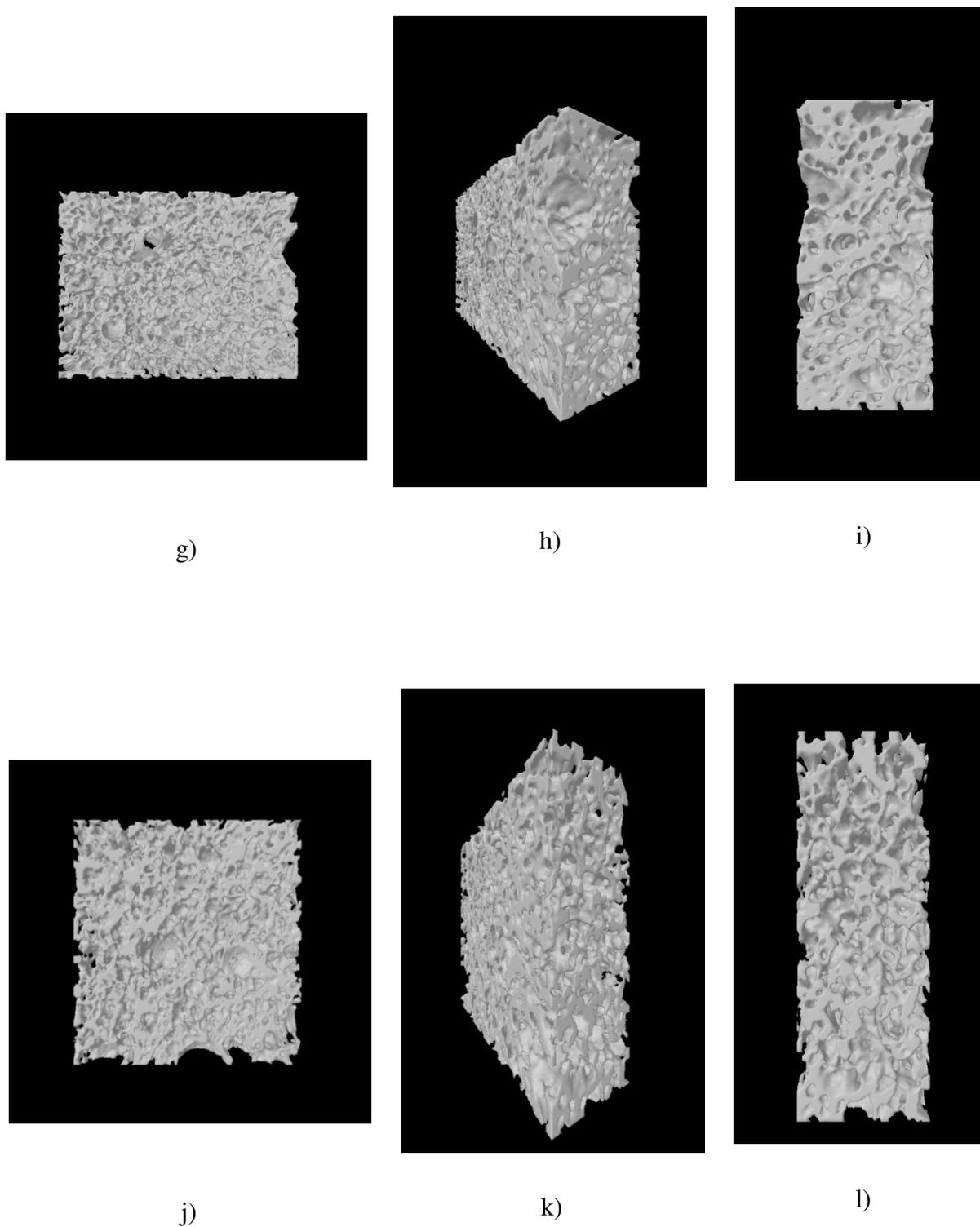


Figura 4.62. Microtomografias de raios X (Imagens 3D) dos poliuretanos PUB 1.5 (a, b, c); PUB 2.0 (d, e, f); PUT 1.5 (g, h, i); e PUT 2.0 (j, k, l), produzidos em bancada.

Na bioquímica e biotecnologia, diversos pesquisadores têm atribuído às espumas de PU características de suporte para imobilização de células e enzimas devido a sua resistência e durabilidade e sua estrutura de poros, a possibilidade de controle de poros durante a síntese, sua área superficial, permeabilidade, facilidade de transporte de massa, espaço para o crescimento de biomassa, baixa toxicidade e baixo preço (DE ORY *et al.*, 2006)

#### **4.7. Análise Dinâmico-Mecânica**

Materiais poliméricos apresentam comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelásticos. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero dependerá da temperatura e da escala de tempo do experimento (HIEMENZ E LODGE, 2007). O comportamento viscoelástico de materiais poliméricos pode ser compreendido mais facilmente a partir de ensaios mecânicos, através do aumento da temperatura e da velocidade do ensaio (PEREIRA, 2010) Em experimentos termo dinâmico-mecânicos conduzidos isotermicamente, quando a frequência é variada, as cadeias poliméricas irão absorver energia em faixas de frequência características.

O módulo ( $E'$ ) é definido como a tensão em fase com a deformação cisalhante senoidal dividido pela deformação. É a medida da energia armazenada e recuperada por ciclo, quando diferentes sistemas são comparados na mesma amplitude de deformação (FERRY, 1980). O módulo ( $E''$ ) é definido como a tensão defasada  $90^\circ$  (fora de fase) dividida pela deformação. É a medida da energia dissipada ou perdida como calor por ciclo da deformação senoidal, quando diferentes sistemas são comparados em uma mesma amplitude de deformação (FERRY, 1980)

O uso da técnica de DMA tem como enfoque principal o estudo do efeito da variação da temperatura na estrutura das espumas rígidas dos PUs, através da determinação da temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ). Tal como afirmado por HIEMENZ e LODGE (2007) o valor de  $T_g$  é uma das características mais importante na escolha de um polímero para uma determinada aplicação. Por exemplo, a  $T_g$  pode ser utilizada para definir o limite superior de temperatura que uma espuma de PU manterá sua rigidez. Os PUs podem sofrer uma alteração significativa na resistência mecânica (isto é, à flexão ou módulo de

cisalhamento) quando a temperatura é aumentada para cerca de  $T_g$ , o que indica uma transição de material rígido para elástico.

O efeito da variação da frequência e da temperatura sobre o comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos e compósitos pode ser resumido da seguinte forma:

1) Em baixas temperaturas ou altas frequências o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento. Sob estas condições o módulo de armazenamento é alto e o módulo de perda baixo;

2) Em altas temperaturas ou baixas frequências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o módulo de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso;

3) Quando a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico.

Nas Figuras 4.63 e 4.64 estão apresentadas as curvas dinâmico-mecânicas com o módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura, para os PUs produzidos em bancada e em unidade experimental, respectivamente.

As Figuras 4.65 e 4.66 apresentam os módulos de perda ( $E''$ ) em função da temperatura e as Figuras 4.67 e 4.68 apresentam os tan delta ( $\text{Tan } \delta$ ), que é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento.

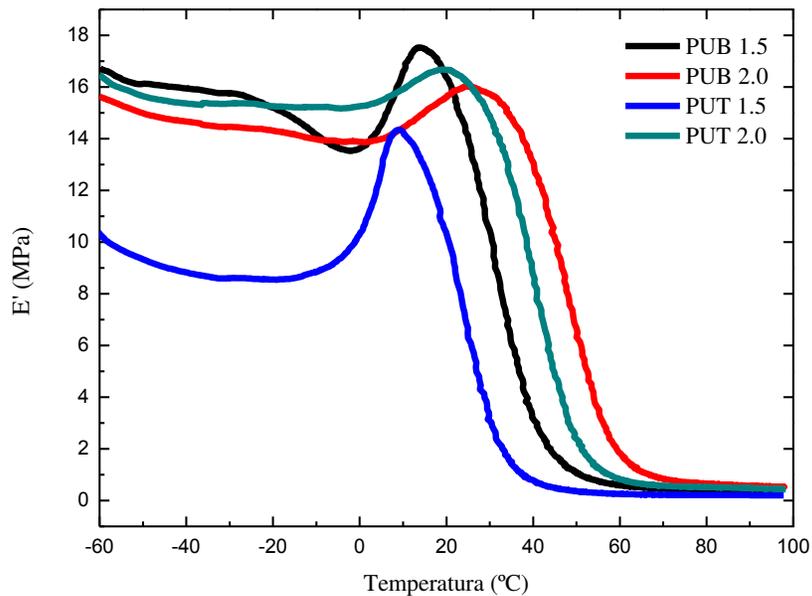


Figura 4.63. Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em bancada.

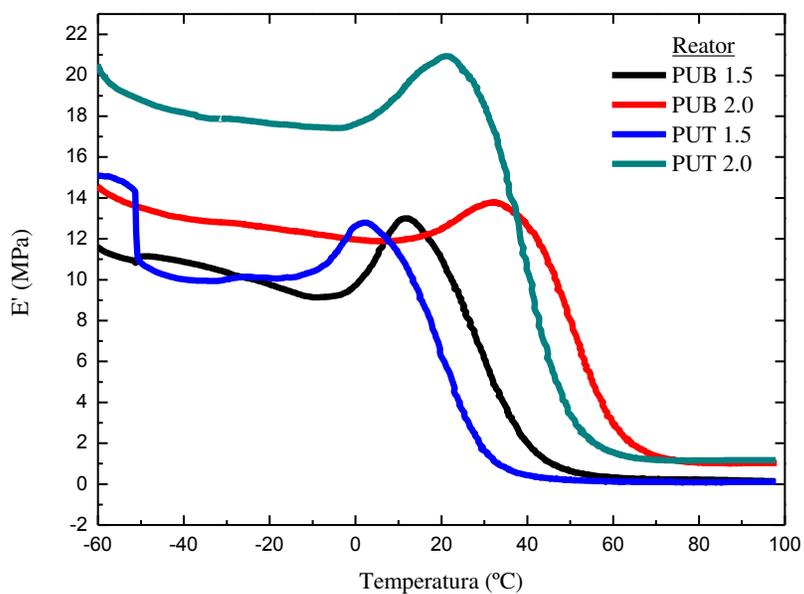


Figura 4.64. Curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em Unidade Experimental.

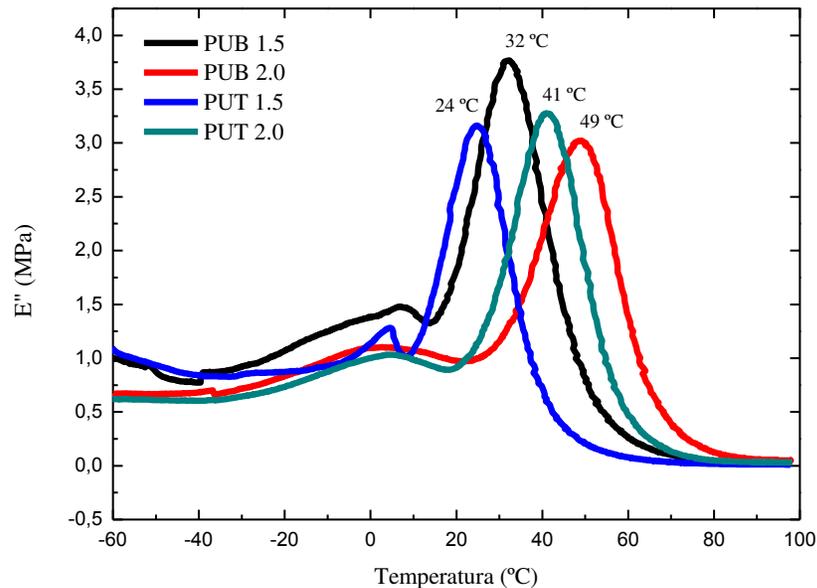


Figura 4.65. Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em bancada.

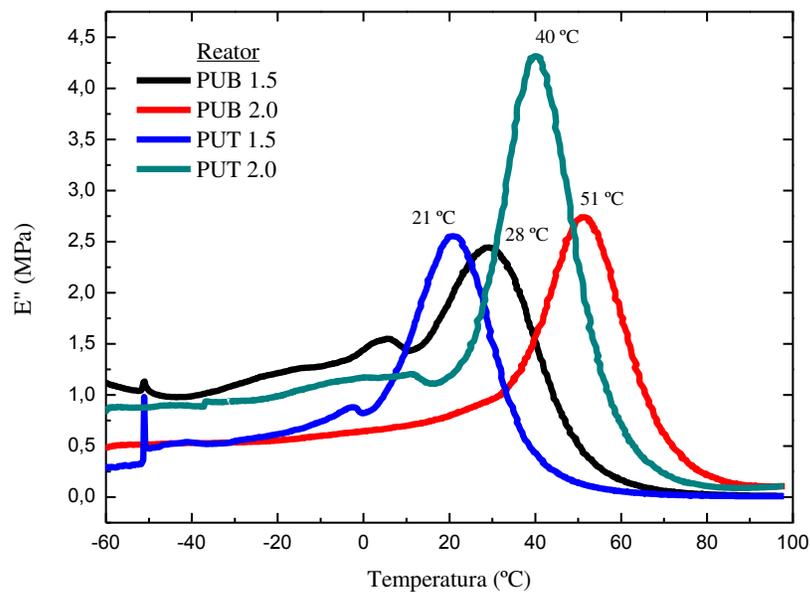


Figura 4.66. Curvas de módulo de perda ( $E''$ ) vs. temperatura para os PUs sintetizados em Unidade Experimental.

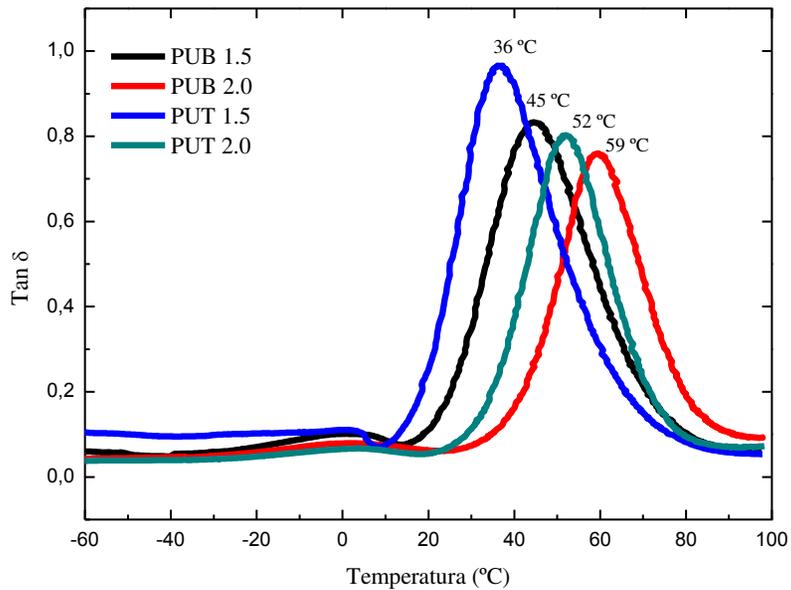


Figura 4.67. Curvas de Tan  $\delta$  vs. temperatura para os PUs sintetizados em bancada.

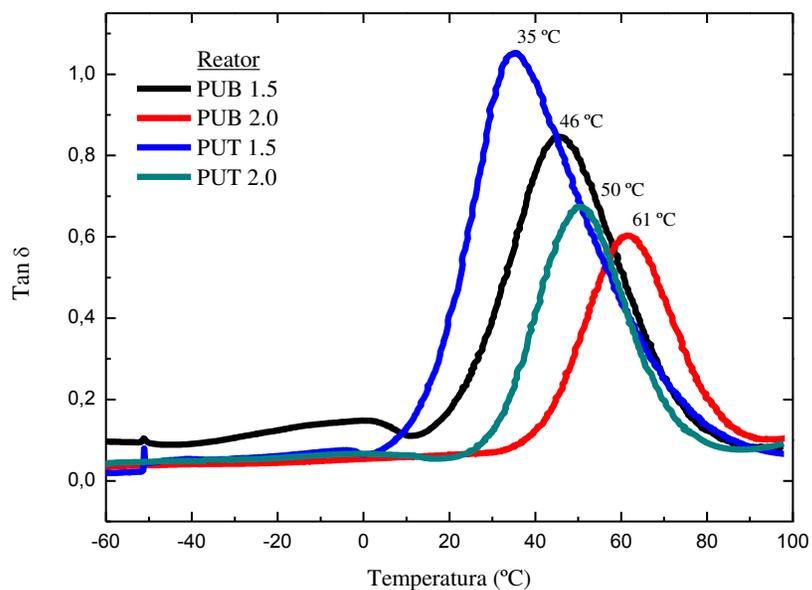


Figura 4.68. Curvas de Tan  $\delta$  vs. temperatura para os PUs sintetizados em Unidade Experimental.

A transição vítrea é caracterizada pela queda abrupta do módulo de armazenamento  $E'$  (Figuras 4.63 e 4.64), aumento máximo para  $E''$  (Figuras 4.65 e 4.66) e valores máximos de  $\tan \delta$  (Figuras 4.67 e 4.68) em função da temperatura. O máximo observado no módulo de perda,  $E''$ , na região da transição vítrea deve-se à alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos de segmentos moleculares na cadeia principal.

Como o  $\tan \delta$  é a razão entre os módulos de perda e armazenamento, atingirá valores máximos em regiões próximas aos máximos observados para o  $E''$ , porém em maiores temperaturas. O máximo do pico da curva de  $E''$  vs T corresponde à situação de máxima dissipação de energia mecânica, que na região de transição vítrea está associada à mudança do estado vítreo para o elástico (CASSU e FELISBERTI, 2005).

Na região de transição vítrea, o comportamento mecânico de polímeros amorfos varia de um comportamento típico de material rígido para o de um material elastomérico, ou seja,  $T_g$  está associada às regiões amorfas dos polímeros. A transição representa a temperatura em que há mobilidade das cadeias moleculares. Abaixo da  $T_g$  desaparece a mobilidade das cadeias e o material torna-se rígido. A faixa de temperatura na qual este processo ocorre depende de vários fatores, tais como a composição, a flexibilidade das cadeias, a massa molar do polímero, a presença de plastificantes, o grau de reticulação e de cristalinidade (HABLOT *et al.*, 2008)

As curvas obtidas por DMA apresentaram formas semelhantes, tanto para os módulos de armazenamento e perda, como para as curvas de  $\tan \delta$ . É possível observar essa semelhança comparando também os PUs produzidos em bancada com os PUs sintetizados em unidade experimental. As  $T_{gs}$  apresentaram valores muito próximos, praticamente iguais, se comparados os picos de  $\tan \delta$  das Figuras 4.67 e 4.68.

A variação das  $T_{gs}$  está de acordo com a variação da rigidez dos PUs, ou seja, os polímeros com maior razão NCO/OH apresentam temperaturas de transição vítrea maiores, pois, são mais rígidos.

Na Tabela 4.4 é possível comparar as  $T_{gs}$  determinadas pelos módulos de perda e pelos  $\text{Tan } \delta$  para os diferentes PUs.

Tabela 4.4. Comparação entre temperaturas de transição vítrea para diferentes PUs.

	Síntese em Bancada				Síntese em Unid. Experimental			
	PUB 1.5	PUB 2.0	PUT 1.5	PUT 2.0	PUB 1.5	PUB 2.0	PUT 1.5	PUT 2.0
<b><math>E''</math></b>	32 °C	49 °C	24 °C	51 °C	28 °C	51 °C	21 °C	40 °C
<b>Tan <math>\delta</math></b>	45 °C	59 °C	36 °C	52 °C	46 °C	61 °C	35 °C	50 °C

Na Tabela 4.5, é possível verificar as temperaturas de transição vítrea para os mais variados tipos de polímeros. Os polímeros que possuem ligações NCO, como o poli (hexametileno adipamida) e o poli ( $\epsilon$ -caprolactama), apresentam  $T_{gs}$  positivas, com valores próximos aos PUs analisados.

#### **4.8. Análise de Citotoxicidade**

Os resultados obtidos para os testes de citotoxicidade foram escritos no formato de artigo, para serem submetidos e publicados.

##### **4.8.1. *In vitro* evaluation of polyurethanes synthesized from renewable isocyanates and polyols.**

Mallmann ES<sup>1\*</sup>, Benites CI<sup>1</sup>, Maciel Filho R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>State University of Campinas (UNICAMP), Laboratory of Optimization, Design and  
Advanced Control (LOPCA) – *BIOFABRIS*

500 Albert Einstein Av., CEP 13083-852, Campinas/SP, Brazil;

tel. +55 19 3521 3971, e-mail: [engqui.butia@gmail.com](mailto:engqui.butia@gmail.com)

#### **ABSTRACT**

In this work the study of cytotoxicity and synthesis of polyurethanes (PUs) obtained from the reactions of isocyanates HDB (hexamethylene diisocyanate biuret) and HDT (hexamethylene diisocyanate trimer) with ricinoleic acid are presented. The PUs, as scaffolds, named from the isocyanate used in the synthesis and in the ratio NCO/OH adopted (PUB 1.0, PUB 1.5, PUB 2.0, 1.5 and PUT PUT 2.0) were subjected to *in vitro* cytotoxicity tests to assess the potential application of these biomaterials in the medical field. The evaluation by direct toxicity tests, where scaffolds were kept in direct contact with cells for 24 hours, have shown satisfactory results, indicating that only PUB 1.0 shows cytotoxic behavior to mesenchymal stem cells by the MTT assay. The other synthesized polymers (PUB 1.5, PUB 2.0, PUT 1.5 and PUT 2.0) did not affect cell viability. The adhesion and cell growth were checked with scanning electron microscopy (SEM), and few cells were found inside the polymer. In cultured L929 fibroblasts, after 72h, PUB 1.5

showed very promising cell growth. It could be observed that the polymers 1.5 (PUB and PUT) showed best results.

**Palavras-chave:** Polyurethanes synthesis; Biomaterials; Citotoxicity; *In vitro* assay.

## 1. Introduction

Polyurethanes (PU) are among the best polymeric materials for biomedical applications, due to their mechanical properties, their availability in a wide range of physical properties and their excellent blood compatibility, and some with antibacterial properties (SAYED *et al.*, 2010). They are being applied in tissue engineering as prosthetic implants, in breast implants (Prokopovich & Perni, 2010), repairing bone and cartilage losses, as well as in other areas such as orthodontic (JUNG & CHO, 2010) and cardiovascular applications (ASHTON *et al.*, 2011), as catheters, coatings of pacemakers and stents (XUE *et al.*, 2010).

Studies and biomaterials applications in the medical field have significantly contributed to the treatment of several health disorders. With biomanufacturing technique it is possible to build new devices that contribute to improve the patient life quality. Using the aforementioned technique, the scaffolds biomanufactured may have various shapes according to necessity. They may present or not porous structures that allow the cell interaction and consequently the reparation of damaged tissue. Besides, they present specific features such as the lack of toxicity allied to good biological behavior combined with biofunctionality. Devices with biological properties and biodegradability *in vivo* applications were reported by (GORNA & Gogolewski, 2003; MAHKAM & SHARIFI-SANJANI, 2003).

Cytotoxicity is generally carried out in cell culture, based on the growing of exposed cells to direct or indirect contact with the biomaterial to be tested. The cytotoxicity evaluation of a biomaterial is the first step to study their biocompatibility. The biocompatibility associated with the biofunctionality demonstrate the performance of a biomaterial as a medical device (MARQUES *et al.* 2002).

PUs obtained from the reactions of isocyanates HDB (hexamethylene diisocyanate biuret) and HDT (hexamethylene diisocyanate trimer) with ricinoleic acid, were modeled in scaffolds shapes (PUB 1.0, PUB 1.5, PUB 2.0 PUT 1.5 and PUT 2.0) and evaluated by *in vitro* cytotoxicity assay, to determine the potential of these biomaterials to be applied in the medical field.

## **2. Experimental**

### **2.1. Materials**

Ricinoleic acid was provided by A. Azevedo Ind. and Com Oil LTDA (Brazil). Their main properties are: acid index of 186.6 mg KOH / g; saponification index of 198.6 mg KOH / g hydroxyl index of 167.6 mg KOH / g. Ricinoleic acid was stored in plastic bottles and kept away from light, heat and humidity. The polyol was used without further purification.

Two types of HDI (hexamethylene diisocyanate) isocyanate derivatives were used: HDB (biuret of hexamethylene diisocyanate) and the HDT (hexamethylene diisocyanate trimer), They are aliphatic isocyanates, viscous, translucent and have three NCO groups in their structure. These reagents were used in pure form. Because they are solvent free and are not aromatic isocyanates, they show the advantage of being less toxic than the other isocyanates, decisive characteristic for their choice, given the purpose of application of PUs in the medical field. In addition, they are not commonly reported in the literature, which contributes to the uniqueness of this work.

### **2.2. Polyurethanes synthesis**

The polyurethanes were prepared by the process so called "*one-shot*", where the two components used in the reaction, polyol and isocyanate, are mechanically mixed and the reaction of PUs formation occurs relatively quick, in a single step.

The isocyanate and polyol weights, necessary for synthesis, were calculated by the following equations:

$$\text{isocyanate weight} = \text{NCO Equivalent gram} = \frac{\text{NCO weight} * 100}{(\% \text{NCO})}$$

where: NCO weight = 42g

(%NCO) = 22% (represents the percentage of bonds present in the NCO isocyanate molecule). This value is provided by the manufacturer Perstorp

$$\text{polyol weight} = \text{OH Equivalent gram} = \frac{\text{OH weight} * 100}{(\% \text{OH})}$$

where: OH weight = 17g

(%OH) =  $I_{\text{OH}}/32,94$

$I_{\text{OH}} = 167,6$  mgKOH/g (The Hydroxyl Index is provided by the manufacturer through certificate of analysis).

From the NCO and OH percentage the equivalent grams for each of the reactants and the amount of each of them were calculated. Thus, the ratio between the two components can be obtained by:

$$\text{isocyanate weight (HDB ou HDT)} = \left( \frac{\text{NCO}}{\text{OH}} \right) * \text{isocyanate Equivalent gram}$$

The same weight of HDB and HDT were used in the reactions, in suitable proportions, since both contain the same% NCO.

Polyurethanes were synthesized in the proportions NCO/OH equal to 1.0; 1.5 and 2.0. The weight of the polyol was kept constant and the isocyanate weight was changed according to the ratio 1:1, 1:1.5 and 1:2.

Defined the weight of each reagent, the nomenclature has been established for the obtained polymers. Thus, the polyurethanes were named with the letter "PU" followed by the type of isocyanate used (was determined HDB for the letter "B" and the HDT was used for the letter "T") and the employed NCO/OH ratio. Example: **PUB 1.5** - polyurethane synthesized with HDB + ricinoleic acid in proportion NCO/OH = 1.5.

### **2.3. *In vitro* evaluation**

#### **2.3.1. Citotoxicity by MTT assay**

The biomaterials were prepared as before described. However, the sample PUT 1.0 presented a resinous behavior and was not evaluated *in vitro*. The other polyurethanes (PUB 1.0, PUB 1.5, PUB 2.0, PUT 1.5 e PUT 2.0) were sterilized in autoclave over 121°C for 15 minutes.

The viability of the cells was performed at the Laboratory for Biomaterials in Orthopedics (LABIMO / NMCE / FCM), UNICAMP. Cells were evaluated by a variation in the method MTT 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide described by MOSMANN (1983). The reduction of MTT is enzymatically promoted by mitochondrial succinate dehydrogenase. Thus, this method evaluates the correct functioning of the cells, indicating the amount of viable cells (RENZI *et al.*, 1993).

Mesenchymal stem cells derived from human adipose tissue (MSC / TA) were used. Donated by patients undergoing plastic surgery at the Clinical Hospital, State University of Campinas (HC / UNICAMP), which signed the agreement to the donation. The procedures were approved by the Research Ethics Committee of UNICAMP (Case No. 0226.0146.000-08 CEP) (REGO, 2011).

A cell suspension, at the 4<sup>th</sup> passage, with a concentration of  $1 \times 10^3$  cells/mL were inoculated in 96 culture wells (Corning Costar Corporation, Cambridge, MA, USA) and the plate incubated in culture medium DMEM LG with 10% FBS (fetal bovine serum) at 37 °C for 24h. To evaluate the possible cytotoxic effect of the studied scaffolds compared to cell culture, it was adopted the method of direct analysis.

For the direct toxicity test, the scaffolds were added in the wells (n = 4), in direct contact with the cells and kept in a CO<sub>2</sub> incubator for 24 hours at 37 °C, according to the international standards recommended for evaluation of biomaterials (ISO-10993-5, 1992; ISO-10993, 1997; NBR ISO-10993, 1999; SJOGREN, 2000).

As positive toxicity control (PTC) a DMEM solution with 10% phenol was used and as a negative toxicity control (NTC), the polystyrene extract (the plate itself) was used.

After the incubation period, the culture medium with the scaffolds were removed and the wells washed with 200  $\mu$ L of PBS (saline phosphate buffer). 200  $\mu$ L DMEM was added with 50  $\mu$ L of Sigma MTT (5 mg MTT/ml PBS) and the plate was incubated in the dark for 4h at 37 °C. After this incubation period, the medium with MTT was replaced by 200  $\mu$ L DMSO (dimethyl sulphoxide) and the plate kept under stirring for 30min.

Measurement of absorbance was performed on a microplate reader (Microplate Reader FilterMax F5 Molecular Devices) at a wavelength of 540 nm. Wells without cells (white) were used as control reaction, which were added in the same reagents described above. Average absorbance values were compared using ANOVA Tukey module with STATISTICA 7.0 software.

### **2.3.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)**

To determine if there was adhesion of viable cells on the biomaterial, after incubation of the cells for MTT test, the samples were prepared for SEM. The culture medium was removed and the biomaterial fixed in a paraformaldehyde solution (4%) and a phosphate buffer solution containing 2.5% glutaraldehyde, pH 7.4, for 2 hours in the refrigerator in the dark.

Then the samples were washed with ice-cold PBS (3 x 15 min) and post-fixed in 1% osmium in PBS (20 minutes in the refrigerator and in the dark). In a next step they were washed with water (3 x 10 min) and dehydrated with an increasing ethanol series (50%, 70% and 95% - 1 x 15 min each solution; 100% - 2 x 15 min). After dehydration, dried with liquid carbon dioxide in the chamber of the critical point device and mounted in support of the microscope sample holder (stub), with subsequent coating with gold for better visualization in the microscope.

The analysis were performed at the Laboratory of Analytical Resources and Calibration (LRAC/FEQ /UNICAMP) in Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive Detector X-ray SEM Model: Leo 440i; Brand: LEO Electron Microscopy / Oxford (Cambridge, England). Acceleration tension equal to 10 kV and beam equal to 50 pA to obtain micrographs were used.

### 2.3.3. Cell Adhesion in Culture Test L929

Due to the good performance of the polymer PUB 1.5, which showed the best results in the MTT assay, but with few adherent cells (visualized by SEM), another culture was performed using the L929 cell line (ATCC No. CCL1; Derivation: C3H/An adipose tissue of mice, fibroblasts), 36th passing, obtained in the Laboratory of Sanitary Control (CEMIB / UNICAMP).

The cells were cultured in 96 wells plate (Corning Costar Corporation, Cambridge, MA, USA) in 10% MEM media (Minimum Essential Medium with Earle's salts) supplemented with fetal bovine serum, 1% non-essential amino acid and 1% L-glutamine. After 24 hours of growth, the biomaterial was placed on the bottom of each well of the plate was added 200  $\mu$ L of the cell suspension with a concentration of  $2 \times 10^5$  cells/ml and the plate incubated at 37 °C for 72h. After this period, the material was removed and prepared for SEM as described in the previous section.

## 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

### 3.1. Polyurethanes Synthesis

Through the studies of the proposed methodology, synthesis using only the main reactants (HDB, HDT and ricinoleic acid) confirmed that these polyurethanes showed good growth, with good homogeneity of the pores, which requires no additional reagents, such as for example, catalysts or blowing agents.

VILAR (2004) reports that when isocyanate reacts with a carboxylic acid, an unstable compound is obtained which decomposes into carbon dioxide and amide.

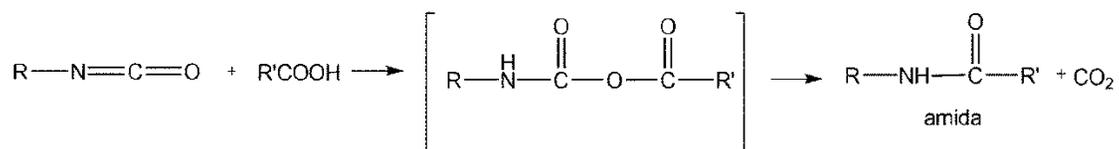


Figure 1. Representation of the reaction between isocyanate and carboxylic acid.

It is possible that all the OHs can bind with all the NCOs, including two links formed between one molecule of isocyanate and one polyol molecule. When it forms a second bond between OH and NCO in different positions in the same molecule an intramolecular reaction takes place. However, when each OH of the same polyol molecule reacts with NCO from different isocyanate molecules, the intermolecular reaction takes place.

The bonds will be mainly intermolecular because there is less steric hindrance and it is faster for the NCO from another molecule of isocyanate approaching the second OH polyol and react, than it reach such spatial conformation that it can react with the second NCO from the same molecule. To do so, more energy would be needed in the system to achieve this molecular conformation.

The first OH to react should be the acid OH because it has a more acidic hydrogen than the OH function of the alcohol and the carboxyl group stabilizes better the negative charge. Furthermore, the carbinolic OH (alcoholic) and is secondary, more sterically hindered, the vicinal alkyl groups partially and sterically hinder the reaction therewith.

The synthesis of the obtained polyurethanes PUBs, is represented in Figures 2 and 3. Figure 2 shows the molecular structures of the reactants HDB and ricinoleic acid. Then, the molecular structure of the monomer PUB is formed by thermodynamically favored reactions (Figure 3)

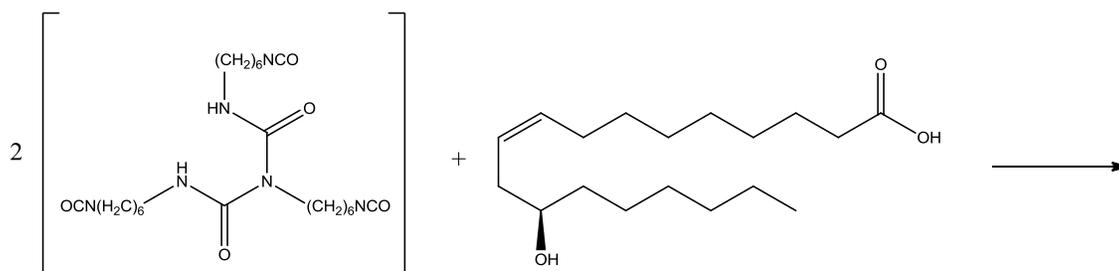


Figure 2. Polimerization reaction between HDB and ricinoleis acid.

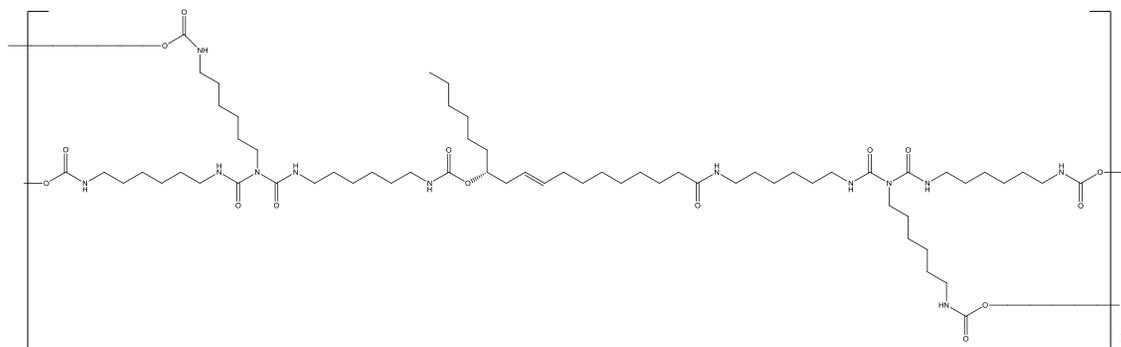


Figure 3. Monomer (PUB) obtained by intermolecular reaction between HDB e ricinoleic acid. Thermodynamically favored reaction.

The synthesis of the polyurethanes obtained PUTs is represented in Figures 4 and 5. Figure 4 introduce the molecular structures of the reactants HDT and ricinoleic acid. In the Figure 5 is shown the molecular structure of the monomer PUT which is formed by thermodynamically favored reactions.

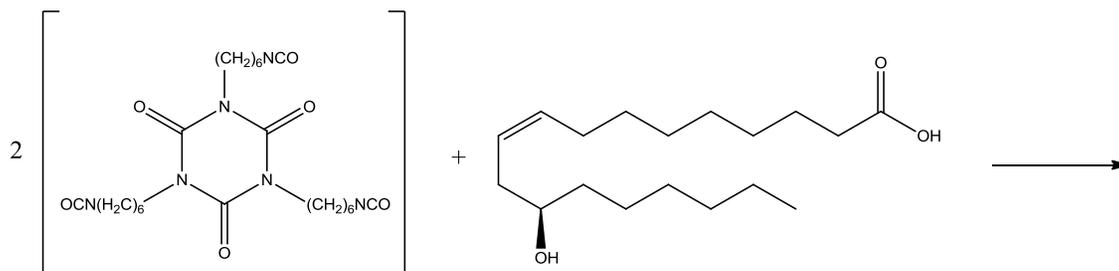


Figure 4. Polimerization reaction between HDT and ricinoleic acid.

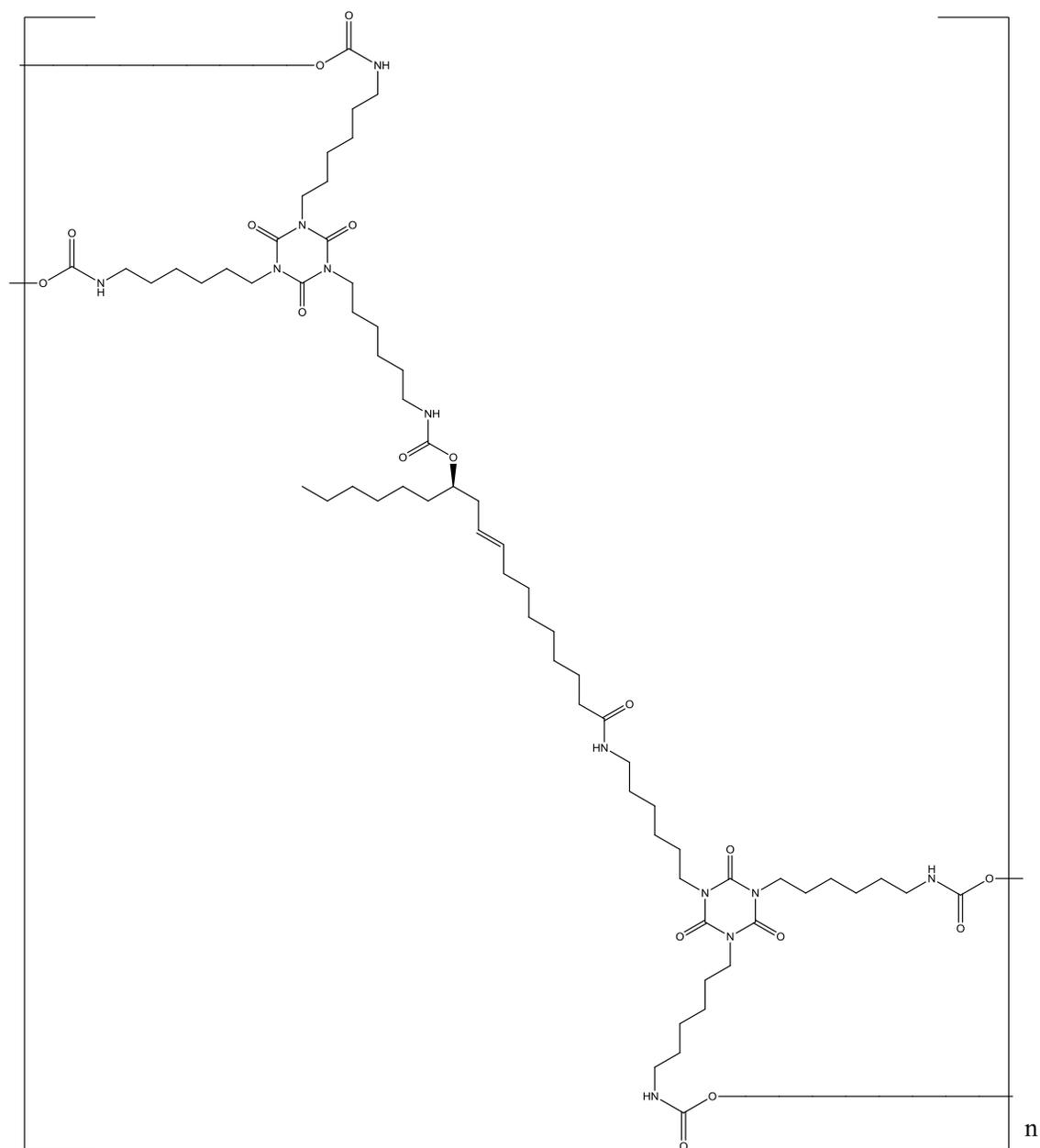


Figura 5. Monomero (PUT) obtido por reação intermolecular entre HDT e ácido ricínico. Reação termodinamicamente favorecida.

É muito importante notar que em todas as reações de síntese de monômeros também ocorre a perda de  $\text{CO}_2$ , não mostrada nas Figuras 2, 3, 4 e 5. A liberação de  $\text{CO}_2$  tem uma influência direta na porosidade dos PUs.

As propriedades termodinâmicas das reações são importantes no tamanho dos poros. Taxas de aquecimento altas proporcionam uma liberação mais rápida de  $\text{CO}_2$ , diminuindo o tamanho dos poros. Esta também é uma função da agitação.

Porous biopolymers have been used in various biomedical applications. The porosity is created in order to allow the fixation of implant at the implantation site. The knowledge of the porous structure, the pore size and the interconnection between them is required to permit tissue growth in the pores (ORÉFICE *et al.* 2012)

### 3.2. *In vitro* Evaluation

#### 3.2.1. MTT Assay

The obtained results for average absorbances ( $\pm$ SD) were: CPT (positive control of toxicity) - 0,0477 ( $\pm$ 0,00605); CNT (negative control of toxicity) - 0,8506 ( $\pm$ 0,08870); PUB 1.0 - 0,0724 ( $\pm$ 0,01697); PUB 1.5 - 0,9672 ( $\pm$ 0,20359); PUB 2.0 - 0,7679 ( $\pm$ 0,24717); PUT 1.5 - 0,8156 ( $\pm$ 0,21819) e PUB 2.0 - 0,7472 ( $\pm$ 0,13773), represented in Figure 6.

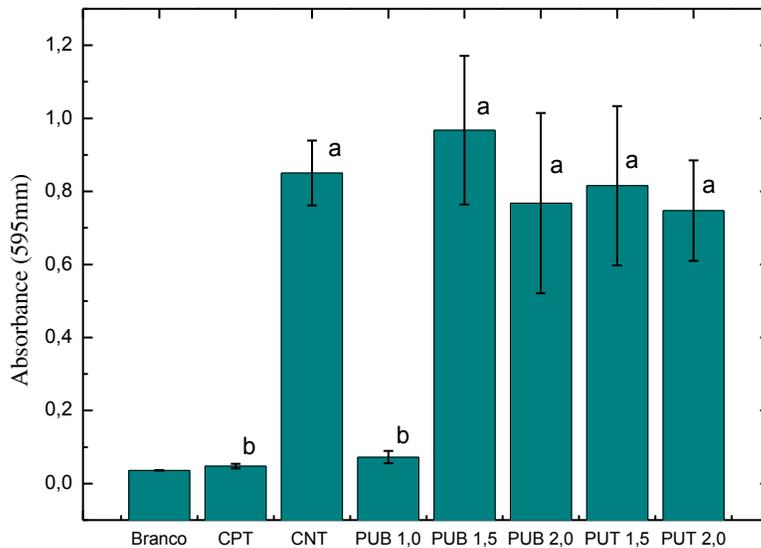


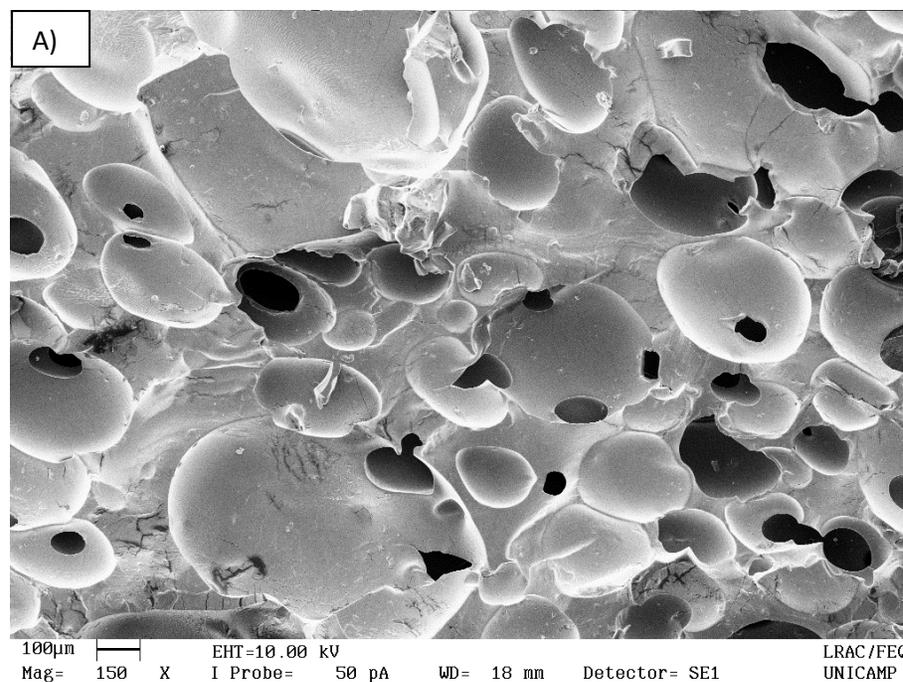
Figure 6. MTT assay results for different biomaterials.

In the statistical analysis, using the Tukey method ( $P_s < 0.05$ ), where different letters indicate significant difference can be observed that the PUB 1.0 and CPT showed no

statistical difference between them, indicating the toxic effect of this sample, while all other samples are statistically equal to the CNT, indicating them as potential for use as a biomaterial to be tested *in vivo*.

### 3.2.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Figure 7 depicts the micrographs of the polymers synthesized with HDB, and only PUB 1.5 showed cell adhesion (Figure 7 B). It is noteworthy that in the PUB 1.0 cells were non-viable by the MTT method. Possibly, the incubation time of 24 hours was not sufficient for cell adhesion and growth in samples PUB 2.0.



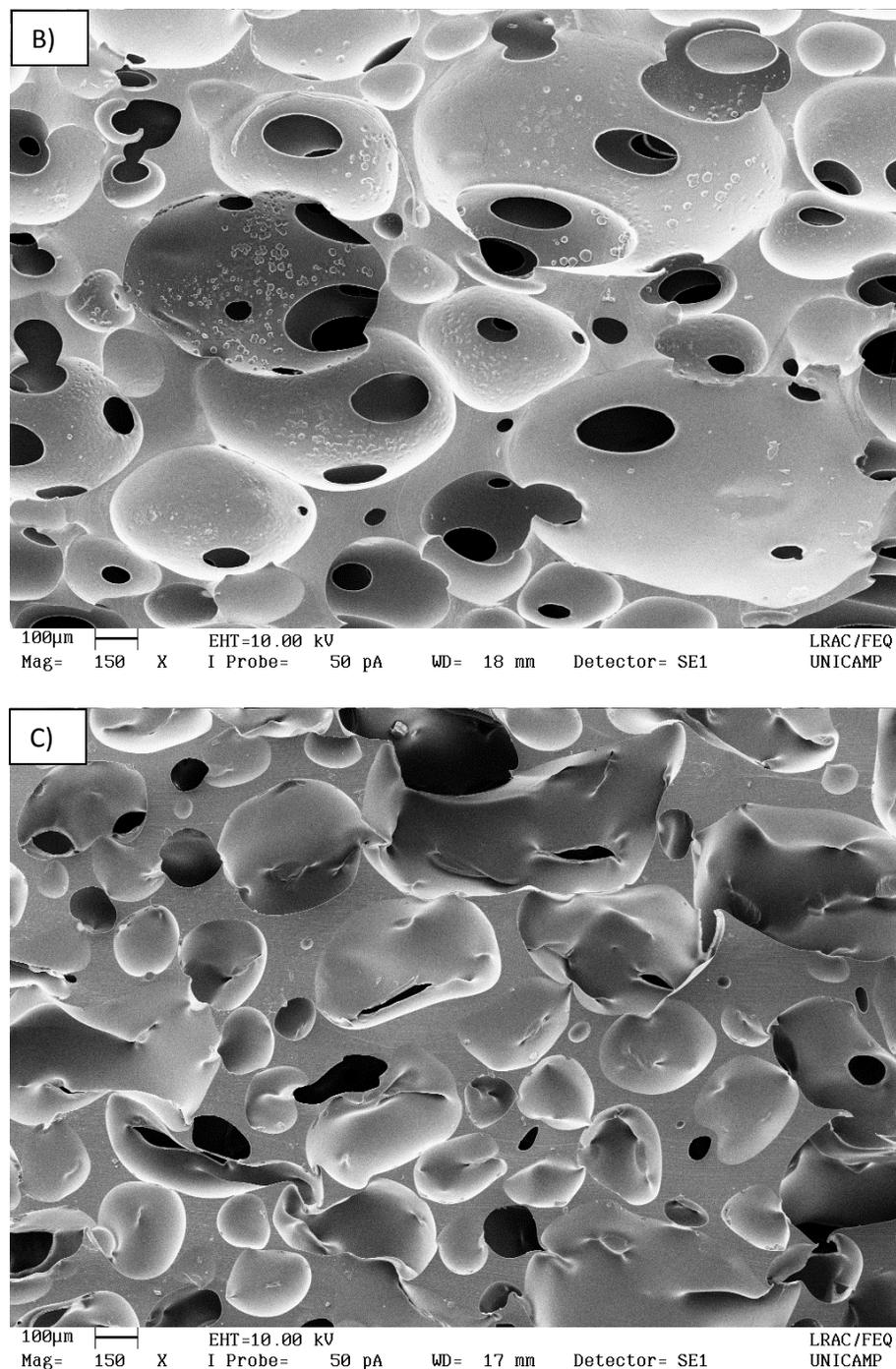


Figure 7. Scanning Electron Microscopy Micrography of polyurethanes synthesized with HDB: (A) PUB 1.0; (B) PUB 1.5 e (C) PUB 2.0, incubated in mesenchymal stem cells for 24h. Increased 150 x (scale bar 100µm).

Figure 8 shows the micrographs of the PU synthesized with HDT, and as in the previous PU synthesized using HDB, only 1.5 showed some cell adhesion (Figure 7A).

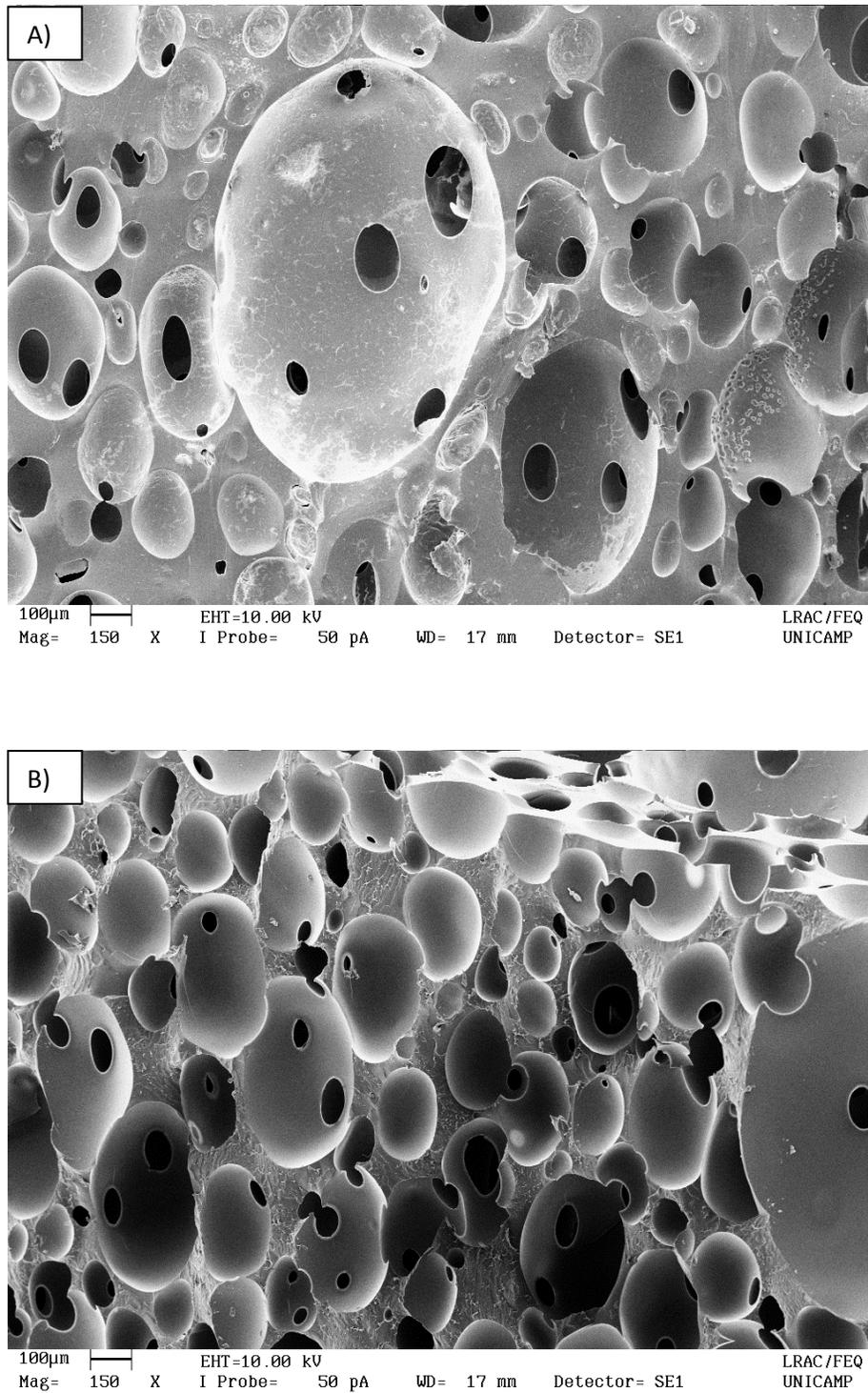


Figure 8. Scanning Electron Microscopy Micrography of polyurethanes synthesized with HDT: (A) PUT 1.5; (B) PUT 2.0; incubated in mesenchymal stem cells for 24h. Increased 150 x (scale bar 100µm).

Relating these micrographs with the MTT assay, it is noticed that the results were promising for polymers 1.5 and 2.0, however, the polymers PUB 1.5 and PUT 1.5 stood out compared to the others. Due to the possibility of incubation time of 24h insufficient for growth and cell adhesion, it was chosen to test the polymer with better performance in the MTT assay (PUB 1.5) again with another cell in culture (L929) and greater incubation time (72h).

### 3.2.3. Cell Adhesion Assay in L929 Culture

Figure 9 shows a micrograph of the polymer in PUB 1.5 with L929 cell culture for 72h. It is noted that there was cell growth in biomaterials, showing positive results regarding the adhesion of cells to the polymer.

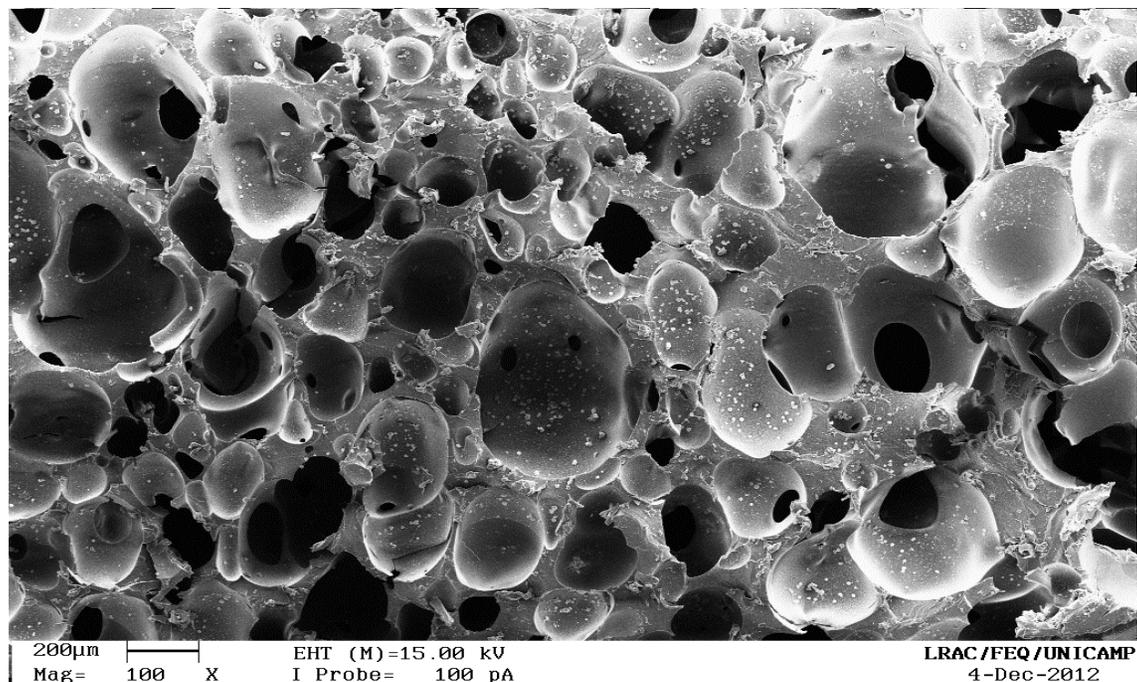


Figure 9. Scanning Electron Microscopy Micrography of the biomaterial PUB 1.5, incubated for 72 h in L929 cells. Increased 100 x (scale bar 200μm)

#### 4. CONCLUSIONS

The *in vitro* evaluation of the produced biomaterials is positive, indicating that only PUB 1.0 showed cytotoxic behavior to cells by the MTT assay. The other polymers produced (PUB 1.5, PUB 2.0, PUT 1.5 and PUT 2.0) did not affect cell viability.

In relation to cell growth and adhesion, checked with SEM, it can be verified that the polymers 1.5 (both PUB and PUT) showed better results. However, the negative results either may have been carted to the short time of incubation of polymers in cell culture or may have been influenced by the pore size of the samples. Large pores do not promote cell adhesion and very small pores prevent the growth of cells. The porosity of the material is directly linked to the process conditions (agitation and heating) and the reasons NCO / OH.

The preliminary results were very satisfactory, highlighting the polymers 1.5 and 2.0, means with a higher proportion NCO/OH show higher stiffness, important feature for their potential use in the production of scaffolds. Therefore, it should be further explored in relation to growth and cell adhesion.

#### ACKNOWLEDGMENT

The Laboratories LABIMO, LRAC and CEMIB for their collaboration in this work. To the CAPES, FAPESP and CNPq agencies for financial support.

#### REFERÊNCIAS

ASHTON, J. H., MERTZ, J. A. M., HARPER, J. L., SLEPIAN, M. J., MILLS, J. L., MCGRATH, D. V., VANDEGUEEST, J. P. Polymeric endoaortic paving: Mechanical, thermoforming, and degradation properties of polycaprolactone/polyurethane blends for cardiovascular applications. *Acta Biomaterialia*, v. 7, n. 1, p. 287-294, 2011.

GORNA, K., GOGOLEWSKI, S. 'Molecular stability, mechanical properties, surface characteristics and sterility of biodegradable polyurethanes treated with lowtemperature plasma', *Polym. Degrad. Stabil.*, 79: 475–485, 2003.

ISO 10993. International Standard. Biological evaluation of medical devices – part 1 – Evaluation and testing, 1997.

ISO 10993-5 I (E) Biological evaluation of medical devices. Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods, 1992.

JUNG, Y. C., CHO, J. W. Application of shape memory polyurethane in orthodontic. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 21, n. 10, p. 2881-2886, 2010.

MAHKAM, M., SHARIFI-SANJANI, N. 'Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent', *Polym. Degrad. Stabil.*, 80: 199–202, 2003.

MARQUES, AP; REIS, RL; HUNT, JA. The biocompatibility of novel starch-based polymers and composites: in vitro studies. *Biomaterials*, 23: 1471-1478, 2002.

MEIER MAR, METZGER JO, SCHUBERT US. Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science. *Chem. Soc. Rev* 36 (2007) 1788 – 1802.

MOSMANN, TJ. A rapid colorimetric assay of cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. *J. Immunol Methods*, 65:55-63, 1983.

NBR ISO 10993 ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. Avaliação Biológica de produtos para saúde. Parte 1 Avaliação e Ensaio, 1999.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; Mansur, H. S., Biomateriais: Fundamentos e Aplicações, *Guanabara Koogan*. 2012

PETROVIC ZS. Polyurethanes from vegetable oils. *Polymer Reviews*, v. 48, n. 1, p. 109-155, 2008.

PROKOPOVICH, P.; PERNI, S. Prediction of the frictional behavior of mammalian tissues against biomaterials. *Acta Biomaterialia*, v. 6, n. 10, p. 4052-4059, 2010.

REGO, PB. Diferenciação condrogênica de células tronco mesenquimais obtidas de tecido adiposo utilizando colágeno do tipo ii como suporte para reparo cartilaginoso, 89p.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Ciências Médicas. Campinas, 2011.

RENZI, D; VALTOLINA, M; FORSTER, R. The evaluation of a multi-endpoint cytotoxicity assay system. *Atla*, 21: 89-96, 1993.

SAYED, A.A., GABRY, L. K. E., ALLAM, O. G. Application of prepared waterborne polyurethane extended with chitosan to impart antibacterial properties to acrylic fabrics. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 21, n. 2, p. 507-514, 2010.

SJOGREN G, SLETTEN G, DAHL JE. Cytotoxicity of dental alloys, metals and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay and MTT tests.

SOUZA, A. M. G. Biopolímero da mamona para reconstrução de falhas ósseas pós-ressecção tumoral: Aplicação clínica, 73p. Tese (Doutorado). Centro de Ciências da Saúde, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

VILAR, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. Rio de Janeiro: Vilar, 2004, 3ª Ed, 340 p.

XUE, L., DAI, S., LI, Z. Biodegradable shape-memory block co-polymers for fast self-expandable stents. *Biomaterials*, v. 31, n. 32, p. 8132-8140, 2010.

#### **4.9. Simulação Computacional**

O laser de CO<sub>2</sub> pode fornecer potências contínuas que vão desde a fração watt (W) nas aplicações científicas até dezenas de quilowatt (KW) no trabalho de materiais, com rendimento notáveis de até 30%. Pode também fornecer pulsos intensos muito rápidos de alguns milijoules (mJ), e até alguns quilojoules (kJ) (BARBOSA, 2010). Os conhecimentos de potência, de tempo de incidência do laser e do calor gerado na amostra (reação), obtidos através das simulações, são essenciais para se determinar a possibilidade de aplicações de técnicas de manufatura aditiva envolvendo laser de CO<sub>2</sub>.

Os resultados foram obtidos utilizando como solução o Método dos Volumes Finitos (MVF) implementado através do *software*. O modelo matemático resolvido por MVF abrange as equações que regem o problema de transferência de calor na síntese dos PUs.

Os dados necessários para a realização das simulações foram obtidos a partir das seguintes técnicas:

- Calorimetria Diferencial Exploratória: através das curvas dinâmicas de DSC foram obtidas as equações de capacidade calorífica e de condutividade térmica envolvidas nas reações;

- Espectroscopia na Região de Infravermelho por Transformada de Fourier: por meio dessa técnica, foi possível determinar a quantidade transmitida ou absorvida pelos reagentes no comprimento de onda do CO<sub>2</sub> (943 cm<sup>-1</sup>), como mostra a Figura 4.69. A transmitância T de uma amostra é a razão entre a intensidade da radiação que atravessa a amostra e a intensidade da radiação que incide na sua superfície como mostra a Equação 4.1.

$$T = \frac{I_0}{I_T} = 10^{-\alpha_c \cdot x} \quad (4.1)$$

sendo que esta propriedade óptica depende da espessura x e de  $\alpha_c$  (coeficiente de absorção óptico) da amostra (BARBOSA, 2010; JARDINI, 2001; REZENDE, 2006).

As medidas de transmitância foram feitas em um Aparelho ATR (Nicolet 6700 da Thermo Scientific) no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC). Nesse equipamento de medição, a amostra foi submetida a análise FT-IR com espessura "x" de 0,001 a 0,004 mm.

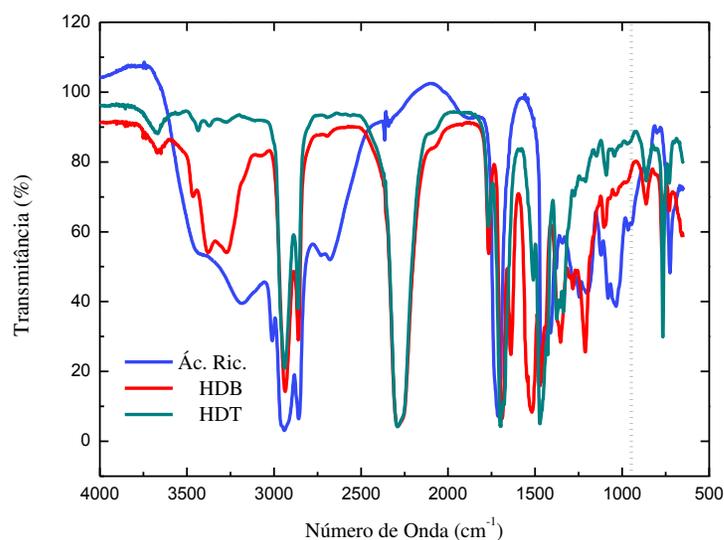


Figura 4.69. Espectros na região de infravermelho com transformada de Fourier dos reagentes utilizados na obtenção dos poliuretanos.

A linha tracejada na Figura 4.69 indica o número de onda em que ocorre a absorção de lasers de CO<sub>2</sub>. Nessa linha (943 cm<sup>-1</sup>) foi possível fazer a leitura de transmitância dos reagentes.

Conhecidas a espessura (x), o coeficiente de absorção ( $\alpha_c$ ) óptico e as transmitâncias (T) dos reagentes, foi possível determinar a profundidade de absorção ( $\delta$ ) do laser na amostra (Equação 4.2), como consta na Tabela 4.5.

$$\delta = \frac{1}{\alpha_c} \quad (4.2)$$

Tabela 4.5. Valores de transmitância, espessura e profundidade de absorção do laser nos reagentes utilizados para a síntese de PUs.

	<b>Ác. Ricinoléico</b>		<b>HDT</b>		<b>HDB</b>	
Transmitância (%)	62,419		78,503		86,738	
Transmitância	0,62419		0,78503		0,86738	
x (mm)	0,001	0,004	0,001	0,004	0,001	0,004
$\delta$ (mm)	0,0049	0,0195	0,0095	0,0381	0,0162	0,0647

Nessa seção apresentam-se os perfis de distribuição térmica obtidos através das simulações desenvolvidas no *software* Ansys CFX<sup>®</sup>. Assim, foi nomeada de "SI 1" para potência de 0,5W, "SI 2" para potência de 1W e "SI 3" para potência de 2W. Os resultados são apresentados para a síntese de PUB 1,5.

As Figuras 4.70, 4.71 e 4.72 apresentam os perfis de distribuição de calor para as simulações SI 1, SI 2 e SI 3, respectivamente, com profundidade de absorção  $\delta$  de 0,01mm.

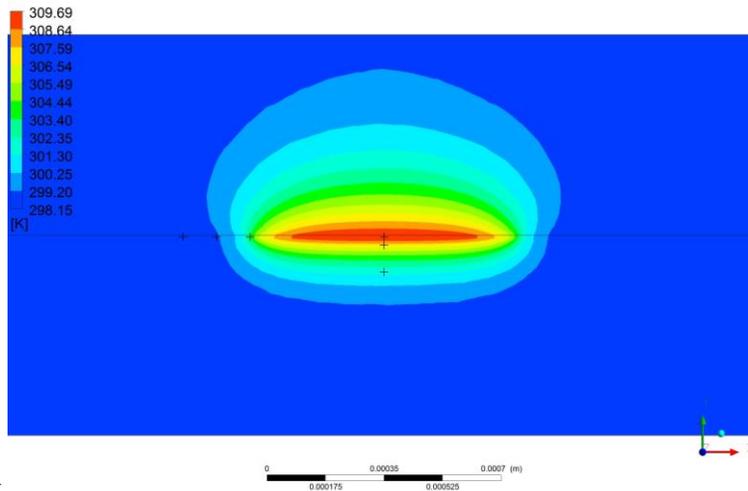


Figura 4.70. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 1 (Potência de 0,5 W)

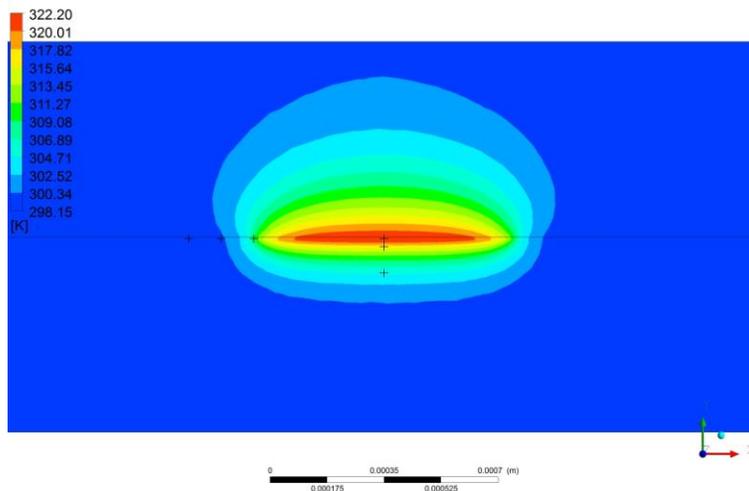


Figura 4.71. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 2 (Potência de 1,0 W).

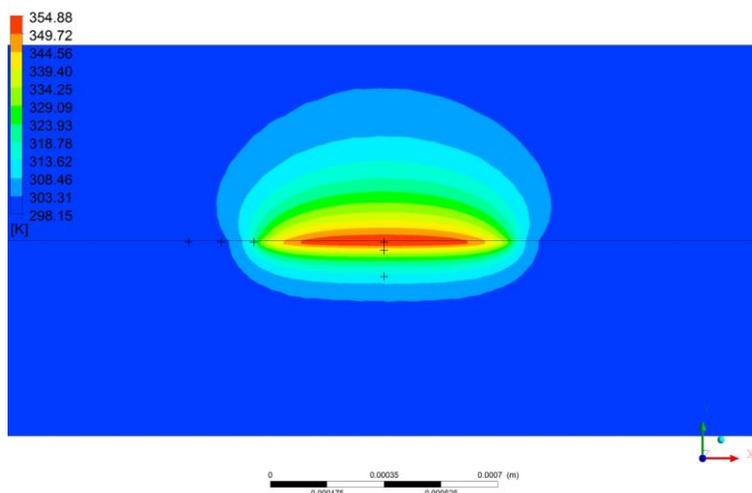


Figura 4.72. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 3 (Potência de 2,0 W).

É possível analisar que a medida que a potência aumenta, os perfis de temperatura também aumentam, como era de se esperar, passando de 310 K no SI 1 para aproximadamente 355 K na região de maior calor da S3.

As Figuras 4.73, 4.74 e 4.75 apresentam a variação da temperatura da amostra, do centro até a borda do volume de controle, de acordo com a variação do tempo, com  $\delta$  de 0,01 mm.

É possível verificar a grande diferença entre as temperaturas do centro e a borda do volume de controle e, também o significativo aumento das temperaturas com o aumento da potência. No temperatura do centro na SI 1 fica em torno de 311 K enquanto que, na SI 3 passa de 450 K

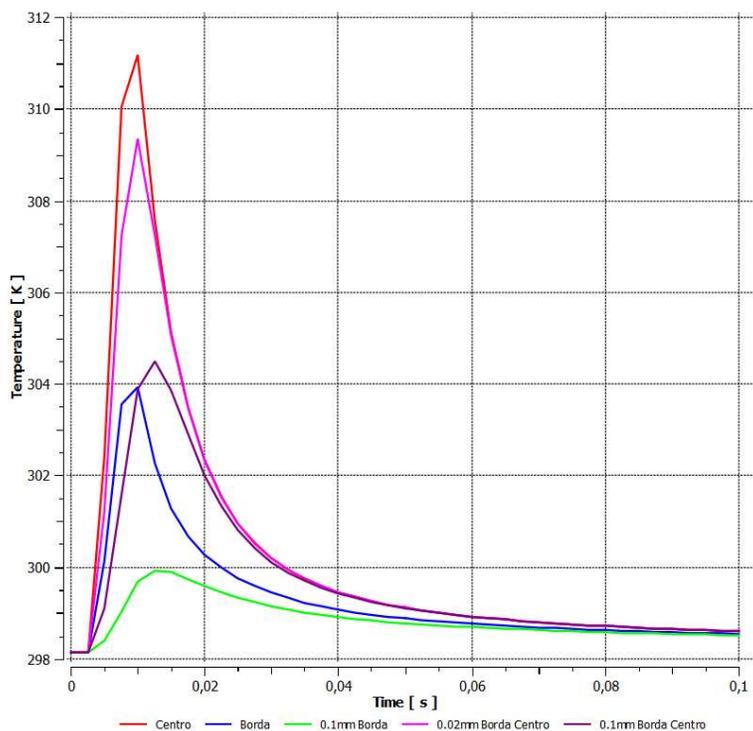


Figura 4.73. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 1 (Potência de 0,5 W).

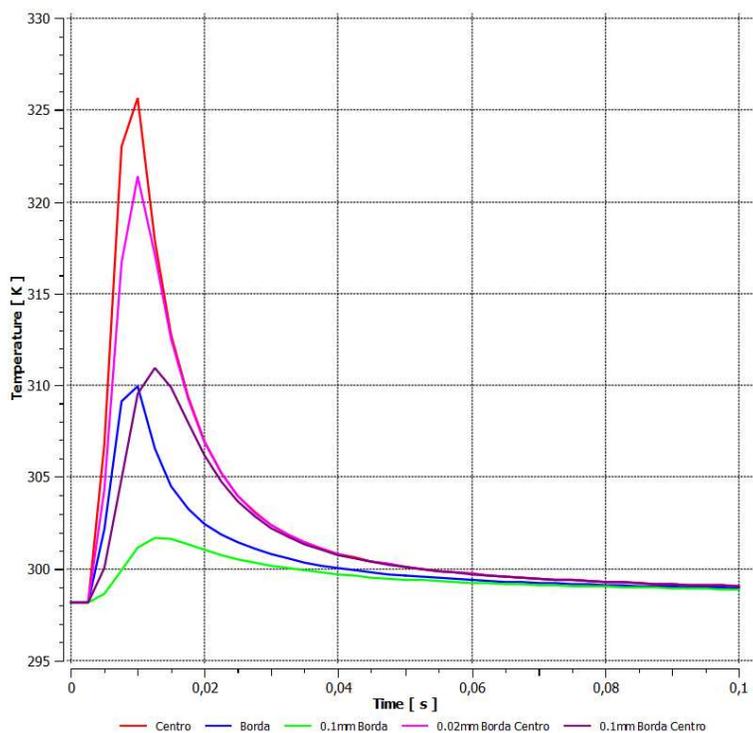


Figura 4.74. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 2 (Potência de 1,0 W).

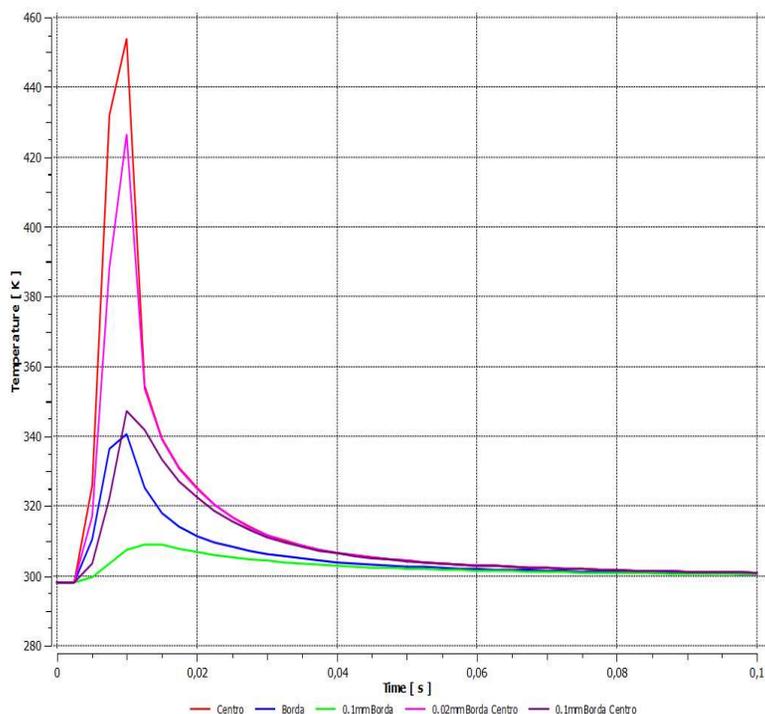


Figura 4.75. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 3 (Potência de 2,0 W).

As Figuras 4.76, 4.77 e 4.78 apresentam os perfis de distribuição de calor para simulações realizadas com profundidade de absorção  $\delta$  de 0,065mm.

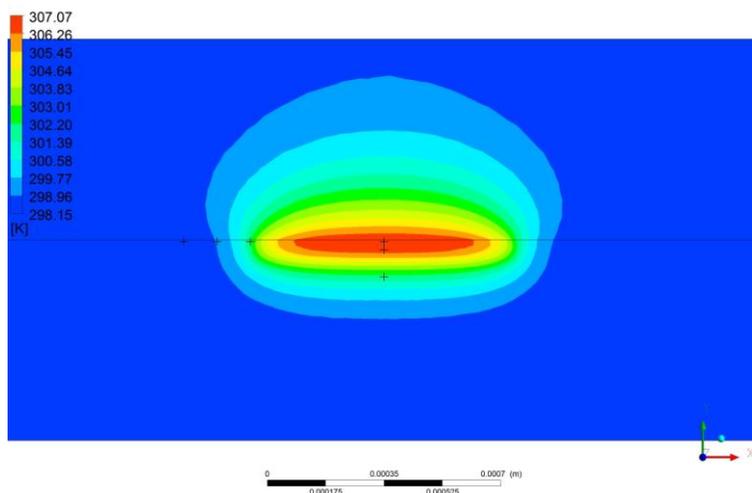


Figura 4.76. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 1 (Potência de 0,5 W).

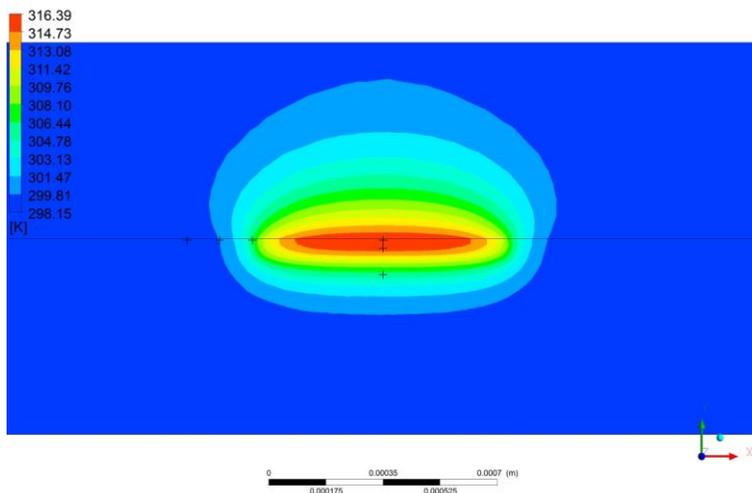


Figura 4.77. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 2 (Potência de 1,0 W).

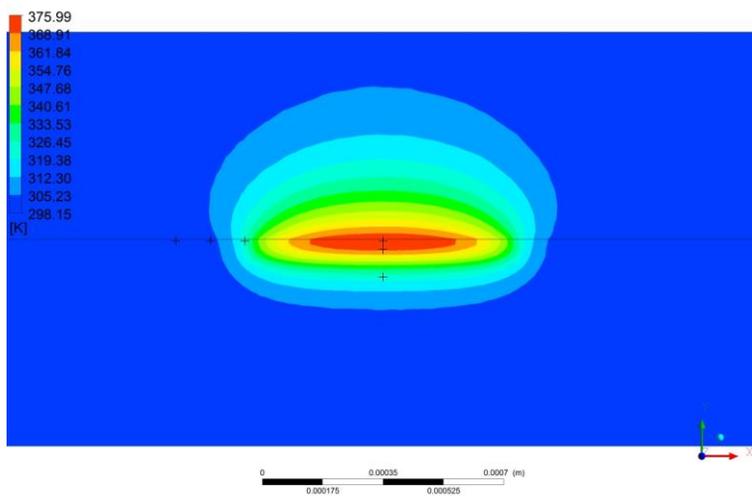


Figura 4.78. Perfil espacial da temperatura de reação de obtenção do PUB 1.5 para a simulação SI 3 (Potência de 2,0 W).

Como esperado, os perfis para SI 1, SI 2 e SI 3 com  $\delta$  de 0,01mm e com  $\delta$  de 0,065mm apresentam perfis de distribuição de calor semelhantes, com uma ligeira diminuição da temperatura na SI 1 e SI 2 das simulações com  $\delta$  de 0,065mm.

As Figuras 4.79, 4.80 e 4.81 apresentam a variação da temperatura da amostra, do centro até a borda do volume de controle, de acordo com a variação do tempo, com  $\delta$  de 0,065 mm.

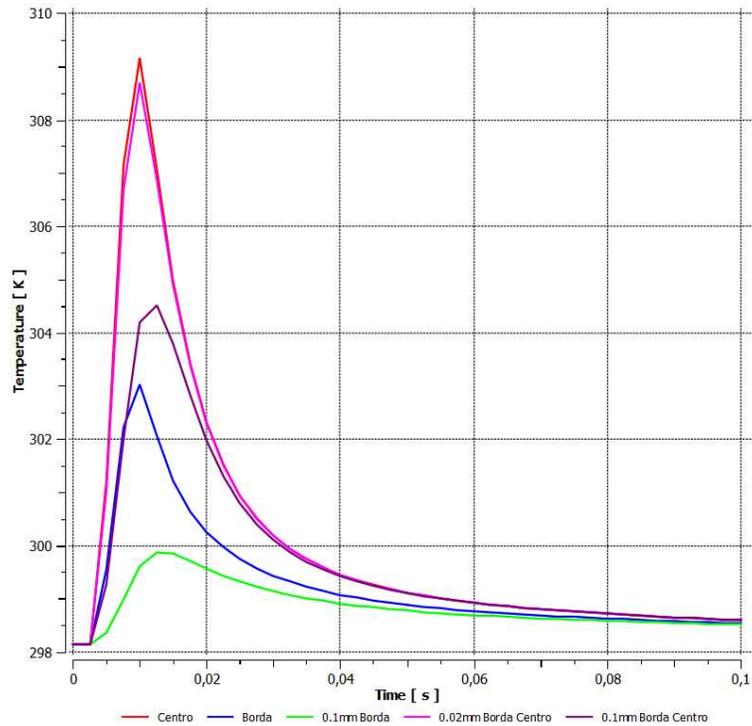


Figura 4.79. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 1 (Potência de 0,5 W).

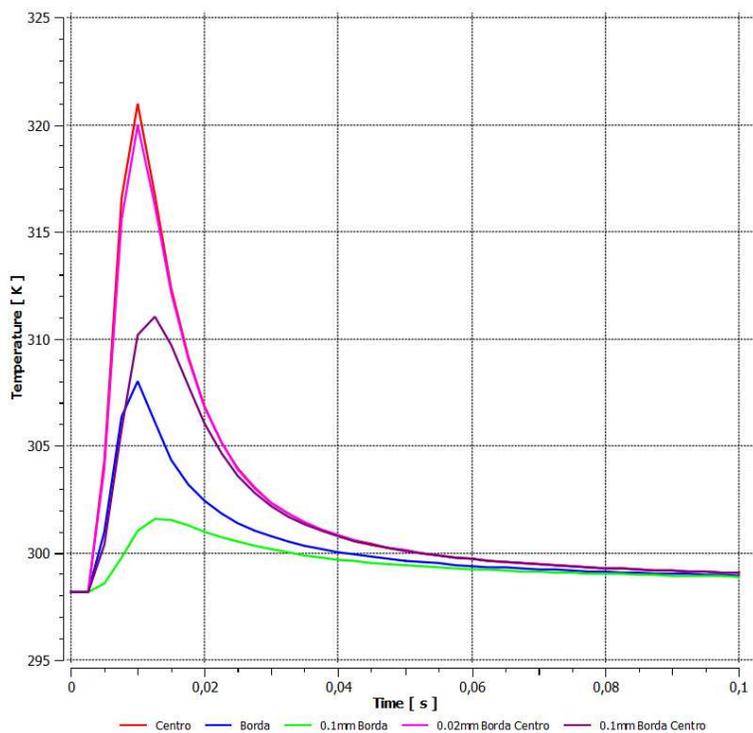


Figura 4.80. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 2 (Potência de 1,0 W).

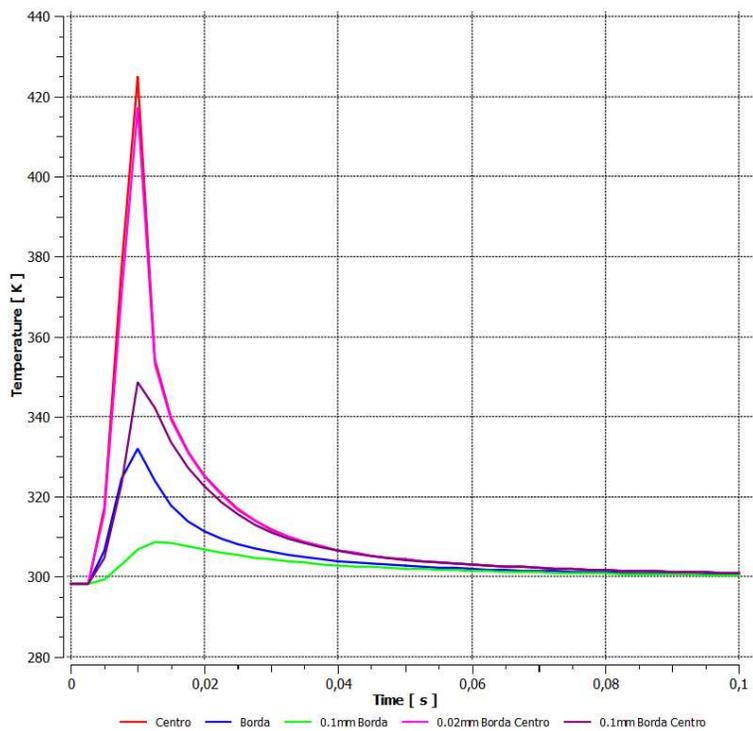


Figura 4.81. Variação da temperatura do centro até a borda da amostra de PUB 1.5 em função do tempo. SI 3 (Potência de 2,0 W).

A partir das simulações computacionais empregando MVF do *software* ANSYS CFX<sup>®</sup>, foi possível descrever a distribuição temporal e espacial da temperatura em função dos parâmetros operacionais do laser e das propriedades termo-físicas dos PUs a serem sintetizados. Observou-se, também, que mantida a velocidade de varredura e o tempo de exposição ao laser, quanto maior a potência, maior a temperatura alcançada pelo material. Quanto maior a profundidade de absorção térmica, menor será a temperatura máxima, com mais distribuição de energia no volume irradiado

### 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que os procedimentos adotados permitiram a caracterização dos PUs. A determinação da cinética de reação através do DSC, a espectroscopia de infravermelho que possibilitou a identificação dos grupos funcionais confirmando a síntese do PUs, a definição das temperaturas de degradação das amostras, por termogravimetria, e a morfologia desses polímeros estão de acordo com os padrões apresentados na literatura.

Com exceção do PUT 1,0, que não foi possível analisar através do MEV, pois, é um PU com características de resina e o equipamento disponível não analisa esse tipo de amostra, todos os demais PUs apresentaram interligação entre os poros, pelo menos como aspecto superficial.

Para cada tipo de aplicação, existe uma porosidade específica (preenchimento, próteses, *scaffolds*). Cabe definir as técnicas de síntese, através de controle de processos, ou adição de reagentes para ajustar os PUs para cada tipo de aplicação.

A avaliação *in vitro* dos biomateriais produzidos foi positiva, indicando que apenas o PUB 1.0 apresentou caráter citotóxico às células pelo teste do MTT. Os demais polímeros produzidos (PUB 1.5, PUB 2.0, PUT 1.5 e PUT 2.0) não afetaram a viabilidade celular. Em relação ao crescimento e adesão celular, verificado com a MEV, percebe-se que os polímeros 1.5 (tanto PUB quanto PUT) apresentaram melhores resultados. Entretanto, os resultados negativos podem ter sido acarretados devido ao pouco tempo de incubação dos polímeros na cultura de células ou pelo tamanho dos poros dos biomateriais analisados.

A partir das simulações computacionais empregando MVF do *software* ANSYS CFX<sup>®</sup>, foi possível descrever a distribuição temporal e espacial da temperatura em função dos parâmetros operacionais do laser e das propriedades termo-físicas dos dos PUs a serem sintetizados. Observou-se, também, que mantida a velocidade de varredura e o tempo de exposição ao laser, quanto maior foi a potência, maior a temperatura alcançada pelo material.

Os poliuretanos avaliados neste estudo apresentaram potencialidades favoráveis para seu uso como biomaterial em possíveis aplicações na área médica

**5.1. Sugestões Para Trabalhos Futuros**

- Realização de novos testes *in vitro*, submetendo os PUs em diferentes tipos de células. Avaliar também os PUs produzidos em unidade experimental.
- Realizar testes *in vitro* com maiores períodos de incubação. Assim, verificada a inexistência de toxicidade, desenvolver testes *in vivo*.
- Desenvolver projetos de reatores mais eficientes em termos de controle de temperatura e portanto de condições de síntese de PUs.
- Produzir PUs com a adição de outros tipos de reagentes às reações, a fim de modificar a rigidez e a porosidade desses biomateriais.
- A partir dos dados obtidos pelas simulações, desenvolver experimentos com aplicação de laser de CO<sub>2</sub>. Caracterizar os PUs sintetizados através dessa técnica e comparar com os PUs produzidos neste trabalho.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AKSOY, E.A., **Synthesis and surface modification studies of biomedical polyurethane to improve long term biocompatibility**, in Polymer Science and Technology Department, Middle East Technical University, Turkey 2008

AMARO Jr., E., YAMASHITA, H. **Aspectos básicos de tomografia computadorizada e ressonância magnética**. *Revista Brasileira de Psiquiatria*, 23(Supl. 1), 2-3. 2001.

ANGELLI, J.A.M. **Síntese e Propriedades de Poliuretanos obtidos a partir do Polibutadieno Líquido Hidroxilado e seus Derivados Hidrogenados**. 1983. Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros – Instituto de Macromoléculas. Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1983

ASHTON, J. H., MERTZ, J. A. M., HARPER, J. L., SLEPIAN, M. J., MILLS, J. L., MCGRATH, D. V., VANDEGUEEST, J. P. **Polymeric endoaortic paving: Mechanical, thermoforming, and degradation properties of polycaprolactone/polyurethane blends for cardiovascular applications**. *Acta Biomaterialia*, v. 7, n. 1, p. 287-294, 2011.

BACKUS, J.K., BLUE, C.D., BOYD, P.U. **‘Polyurethane’ in Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, John Wiley, New York, 890-897, 1990.

BARBOSA, M. I. R., **Desenvolvimento de Materiais Nanocompósitos e do Processo de Estereolitografia Laser no Infravermelho (CO2)**. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Unicamp - Campinas., 2010

BAYER, O., SIEFKEN, W., RINKE, H., ORTHNER L., SCHILD H. **‘A process for the production of polyurethanes and polyureas’**, German Patent DRP 728981, 1937.

BERTOLDI, S., FARÈ, S., DENEGRI, M., ROSSI, D., HAUGEN, H. J., PAROLINI, O., TANZI, M. C. **Ability of polyurethane foams to support placenta-derived cell adhesion and osteogenic differentiation: preliminary results**. *J Mater Sci: Mater Med*, v. 21, n. 3, p. 1005-1011, 2010

## ***Referências Bibliográficas***

BHATNAGER, M.S. 'Polyurethane' in **Polymeric Materials Encyclopedia**, Salamone JC, CRC Press, Florida, 9: 6979-6985, 1996

BORETOS, J.W., PIERCE, W.S. 'A polyether polymer', *J. Biomed. Mat. Res.*, 2: 121, 1968.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., and GRULKE, E. A., ***Polymer Handbook***, 4<sup>th</sup> Ed., A Wiley-Interscience Publication, New York (1999).

BRMEDICAL, Disponível em: <http://www.brmedical.com.br/produto/protese-prototipada-de-composto-sseo-de-ricinus>. Acessado em 25 de Maio de.

BROEKEMA, F. I., OEVEREN, W. V., ZUIDEMA, J., VISSCHER, S. H., BOS, R. R. M. **In vitro analysis of polyurethane foam as a topical hemostatic agent.** *J Mater Sci: Mater Med*, v. 22, n. 4, p. 1081-1086, 2011.

BUCKLEY, C. P., PRISACARIU, C., MARTIN, C. **Elasticity and inelasticity of thermoplastic polyurethane elastomers: Sensitivity to chemical and physical structure.** *Polymer*, v. 51, n. 14, p. 3213-3224, 2010.

BURKE, A., HASIRCI, N. 'Polyurethanes in Biomedical Applications', in **Biomaterials: From Molecules to Engineered Tissues**, V.ed., Kluwer Academic/Plenum, New York, 83-94, 2004.

CABRAL, E.L., **Síntese e caracterização de poliuretanos bioestáveis com potencial aplicação na área cardiovascular.** Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2012.

CANEVAROLO, J. R., **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, São Paulo, Artliber Editora, 2007

CAREY, F. A., SUNDBERG, R. J. **Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms** 5th ed. Springer 2007, XXII, 1200 p. 2489

CASSU, S. N., FELISBERTI, M. I., **Comportamento Dinâmico-Mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas.** *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 2, 255-263, 2005

## *Referências Bibliográficas*

CHEN, Y., WANG, R., ZHOU, J., FAN, H., SHI, B. **Membrane formation temperature-dependent gas transport through thermo-sensitive polyurethane containing in situ-generated TiO<sub>2</sub> nanoparticles.** *Polymer*, v. 52, n. 8, p. 1856-1867, 2011.

CHENGWEI, H., ZHIJIANG, C. **A novel long-life air working electro-active actuator based on cellulose and polyurethane blend.** *Advanced Materials Research*, v. 298, p. 40-44, 2011.

COHEN, I. **Biomaterials in Cardiology.** (InspiredMD Corporation, Dereh Hashalom 4, Tel-Aviv). Disponível em: <[http://chemistry.org.il/booklet/22/pdf/ilana\\_cohen.pdf](http://chemistry.org.il/booklet/22/pdf/ilana_cohen.pdf)>. Acesso em: 10 agosto 2009.

COSTA, A. P. O. **Estudo do comportamento cinético e mecânico-dinâmico de resinas epóxi a base de óleo de soja epoxidado.** Dissertação (Mestrado). Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.

COSTA, M.L.; REZENDE, M.C.; PARDINI, L.C., **Métodos de Estudo da Cinética de Resinas Epóxi,** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abr/Jun, 1999.

COSTA, M.C.B., **Desenvolvimento de nylon-6 em unidade experimental de polimerização para aplicação em prototipagem rápida com laser de CO<sub>2</sub>.** Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Unicamp - Campinas., 2010

COWIE, J.M.G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, ed. I. books. 1973.

DE ORY,I., CABRERA, G., RAMIREZ, M., BLANDINO, A. **Immobilization of cells on Polyurethane Foam.** In: GUISAN, J.M. **Methods in Biotechnology: Immobilization of Enzymes and Cells.** 2nd ed. Totowa: Humana Press Inc, 2006. v22, p. 357 - 365.

DRUMMOND, A. L. **Compósitos Poliméricos obtidos a partir do óleo de Baru – Síntese e caracterização.** Dissertação (Mestrado). Brasília: Universidade de Brasília, 2008.

FERRY, J.D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, ed. Wiley. 1980, Nova York.

## ***Referências Bibliográficas***

GABRIEL, L. P., **Caracterização de Poliuretano a Base de Açai Formulado para Construção de Dispositivos Biomédicos**. Dissertação (Mestrado) Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2012

GHAEMY, M.; AMINI NASAB, S. M.; BARGHAMADI, M., **Nonisothermal Cure Kinetics of Diglycidylether of Bisphenol-A/Amine System Reinforced with Nanosilica Particles**, *Journal of Applied Polymer Science*, 104. p. 3855–3863, 2007.

GORNA, K., GOGOLEWSKI, S. ‘**Molecular stability, mechanical properties, surface characteristics and sterility of biodegradable polyurethanes treated with lowtemperature plasma**’, *Polym. Degrad. Stabil.*, 79: 475–485, 2003.

GRAND, M.H. ‘**Isocyanates**’ in *Encyclopedia of Chemical Technologies*, John Wiley, New York, 14: 903-993, 1991.

GUNER, F. S., YAGCI, Y., ERCIYES, A. T. **Polymers from triglyceride oils**. *Progress in Polymer Science*, v.31, n. 7, p. 633-670, 2006.

HABLOT, E., ZHENG, D., BOUQUEY, M., AVÉROUS. L., **Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties**. *Macromol. Mater. Eng.* 2008, 293, 922–929

HAFEMAN, A. E., ZIENKIEWICZ, K. J., ZACHMAN, A. L., SUNG, H. J., NANNEY, L. B., DAVIDSON, J. M., GUELCHER, S. A. **Characterization of the degradation mechanisms of lysine-derived aliphatic poly (ester urethane) scaffolds**. *Biomaterials*, v. 32, n. 2, p. 419-429, 2011.

HASIRCI, N., SZYCHER, M **Polyurethanes in High Performance Biomaterials: Comprehensive Guide to Medical and Pharmaceutical Application**,. ed., Technomic Pub.Co., Lancaster, 71-93, 1991.

HIEMENZ, P. C. e LODGE T. P., 2007. *Polymer Chemistry, 2nd Ed.* Boca Raton, FL: CRC Press.

## *Referências Bibliográficas*

HOWARD, G.T. **Biodegradation of polyurethane: a review.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v49. P 245 – 252, 2002

JARDINI, A. L. M., “**Desenvolvimento de um Sistema de Estereolitografia Térmica em 3 Dimensões na construção de Protótipos com aplicação do laser de CO<sub>2</sub>**”, Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas: 2001.

JIN, F.-L.; PARK, S.-J. **Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer.** *Materials Science and Engineering A* 478 (2008) 402–405.

JUNG, Y. C., CHO, J. W. **Application of shape memory polyurethane in orthodontic.** *J Mater Sci: Mater Med*, v. 21, n. 10, p. 2881-2886, 2010.

LEE, J. H., LEE, U. S., JEONG, K. U., SEO, Y. A., PARK, S. J., KIM, H. Y. **Preparation and characterization of poly(vinylalcohol) nanofiber mats crosslinked with blocked isocyanate prepolymer.** *Polymer International*, v. 59, n. 12, p. 1683-1689, 2010.

LLIGADAS, G. **Biobased Thermosets from Vegetable Oils. Synthesis, Characterization, and Properties.** Tese (Doutorado). Departament de Química Analítica i Química Orgànica, Universitat Rovira I Virgili. Tarragona, 2006.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. **Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial.** In: CANEVAROLO JR., S. V. (Org.) *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2004. p. 229-262.

MAHKAM, M., SHARIFI-SANJANI, N. ‘**Preparation of new biodegradable polyurethanes as a therapeutic agent**’, *Polym. Degrad. Stabil.*, 80: 199–202, 2003.

MAIA, M., KLEIN, E. S., MONJE, T. V., PAGLIOSA, C. **Reconstrução da estrutura facial por biomateriais: revisão da literatura.** *Rev. Bras. Cir. Plást.*, v. 25, n. 3, p. 566-572, 2010.

## ***Referências Bibliográficas***

MANJULA, K. S., SATHEESH KUMAR, M. N., SOARE, B. G., PICCIANI, P., SIDDARAMAIAH. **Biobased Chain Extended Polyurethane and Its Composites with Silk Fiber**. *Polymer Engineering and Science*, v. 50, n. 4, p. 851-856, 2010.

MARK, S.M. 'Isocyanates', in *Polymer Science Dictionary*, Elsevier, New York, 384-401, 1990.

MATSUMURA, S., SOEDA, Y., TOSHIMA, K. **Perspectives for synthesis and production of polyurethanes and related polymers by enzymes directed toward green and sustainable chemistry**. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 70, p12 - 20, 2006

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. **Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science**. *Chem. Soc. Rev* 36 (2007) 1788 – 1802.

MIRONOV, V. TRUSK, T. KASYANOV, V. LITTLE, S. SWAJA, R. MARKWALD, R. **Biofabrication: a 21st century manufacturing paradigm**. *Biofabrication*. v.1 n.2. 2009.

NUNES, M. R. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. **Epoxidação do Óleo de Mamona e Derivados Empregando o Sistema Catalítico VO(acac)<sub>2</sub>/TBHP<sup>#</sup>**. *Quim. Nova* 31 (4) (2008) 818 – 821.

NYLIAS, E. **Development of Blood Compatible Elastomers Theory, Practice and In-Vivo Performance**', 23rd Conference on Engineering in Medicine and Biology, 12: 147, 1970.

OGUNNIYI, D.S. **Castor oil: A Vital Industrial Raw Material**. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S., **Biomateriais: Fundamentos e Aplicações**, Guanabara Koogan. 2012

PARK, S.-J.; JIN, F.-L.; LEE, J.-R.; SHIN, J.-S. **Cationic polymerization and physicochemical properties of a biobased epoxy resin initiated by thermally latent catalysts**. *European Polymer Journal* 41 (2005) 231–237.

## *Referências Bibliográficas*

PEREIRA, P. H. L., **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica.** Dissertação (Mestrado) em Ciências (Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010

PRIME, R.B., in *Thermal characterization of polymeric materials*, Vol. 2, Edited by A. Turi, Academic Press, London, 1997.

PROKOPOVICH, P.; PERNI, S. **Prediction of the frictional behavior of mammalian tissues against biomaterials.** Acta Biomaterialia, v. 6, n. 10, p. 4052-4059, 2010.

RATNER, B. D.; HOFFMAN, A.; SCHOEN, F.; LEMONS, J. **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**, Hardbound, ISBN: 0-12-582463-7, 864p., Academic Press, 2004.

REZENDE, R. A. **Análises de Parâmetros Físicos e Operacionais no Fenômeno da Cura Localizada do Processo Termolitográfico da Prototipagem Rápida.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas: 2006.

RODRIGUES, L. E. **Caracterização microestrutural de espumas industriais por transmissão de raios gama e microtomografia de raios X.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR. 2004.

SAVY FILHO, A. **Cultura da mamoeira.** Disponível em: <http://www.iac.sp.gov.br/Tecnologias/Mamona/Mamona.htm>. Publicado em 03 de junho de 2005. Acesso em: 25 de outubro de 2009.

SAYED, A.A., GABRY, L. K. E., ALLAM, O. G. **Application of prepared waterborne polyurethane extended with chitosan to impart antibacterial properties to acrylic fabrics.** *J Mater Sci: Mater Med*, v. 21, n. 2, p. 507-514, 2010.

SERVE, V. **Espumas Flexíveis de poliuretana à base de polióis de óleo de mamona etoxilados.** 120f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química - Unicamp, Campinas-SP, 2007.

## ***Referências Bibliográficas***

SHARMA, V.; KUNDU, P. P. **Condensation polymers from natural oils.***Progress in Polymer Science* 33 (2008) 1199 – 1215.

SILVERSTEIN, R. M; WEBSTER, F. X; KIEMLE, D. J., **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**, LTC editora, 7ª ed., 2006

SOARES, G. A. **Biomateriais. Fórum de Biotecnologia Biomateriais. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, 2005. Disponível em: <[www.anbio.org.br/pdf/2/tr10\\_biomateriais.pdf](http://www.anbio.org.br/pdf/2/tr10_biomateriais.pdf), Acesso: 13 de outubro de 2012.

SOARES, M.S., **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel**, Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2012

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. SNYDER, S. A. **Organic Chemistry**, 11th Edition, Wiley & Sons, Incorporated, John, 2013.

SUAREZ, P. A. Z. **Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Matérias Poliméricas e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica.** *Quim. Nova*, 30,3, 667-676, 2007

THOMSON, T. **Polyurethane as Specialty Chemicals - Principles and Applications**, 1ªEd. CRC Press, 2005.

TROVATI, G., SANCHES, E. A., CLARO NETO, S., MASCARENHAS, Y. P., CHIERICE, G. O. **Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, n. 1, p. 263-268, 2010.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar, 2004, 3ª Ed, 340 p.

VYAZOVKIN, S.; SBIRRAZZUOLI, N. **Mechanism and Kinetics of Epoxy-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry.** *Macromolecules*, v.29, p. 1867-1873, 1996.

## *Referências Bibliográficas*

WANG, K., PENG, Y., TONG, R., WANG, Y, WU, Z. **The Effects of Isocyanate Index on the Properties of Aliphatic Waterborne Polyurethane ureas.***Journal of Applied Polymer Science*, v. 118, n. 2, p. 920-927, 2010.

WANG, L., SHEN, Y., LAI, X. LI, Z. **Effect of nanosilica content on properties of polyurethane/silica hybrid emulsion and its films.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, n. 6, p. 3521-3530, 2011.

WILLIAMS, D.F. **Definition in biomaterials in proceedings of a consensus conference of European society for biomaterials**, Cherter, England, 1986.

WUNDERLICH, B. Em *Thermal Characterization of Polymer Materials*; Turi, E. A., ed.; 2nd.ed., Academic Press Inc.: New York, 1997, vol. 1, p. 305.

XIA, Y., LAROCK, R.C., **Vegetable oil-based polymeric materials:synthesis, properties, and aplications.***The Royal Society of Chemistry-Green Chemistry*. 12:1893-1909, 2010

XUE, L., DAI, S., LI, Z. **Biodegradable shape-memory block co-polymers for fast self-expandable stents.** *Biomaterials*, v. 31, n. 32, p. 8132-8140, 2010.

YACUBIAN-FERNANDES, A.; LORONGA, P. R.; COELHO, R. A.; DUCATI, L. G.; SILVA, M. V. **Prototipagem como forma alternativa para realização de cranioplastia com metilmetacrilato.** *Arq Neuropsiquiatr* 62(3-B) (2004) 865 – 868.

YASEEN, M., ZHAO, X., FREUND, A., SEIFALIAN, A. M., LU, J. R. **Surface structural conformations of fibrinogen polypeptides for improved biocompatibility.** *Biomaterials*, v. 31, n. 14, p. 3781-3792, 2010.

ZHANG, L., DING, X., OU, Y. **Properties of Rigid Polyurethane Foams Prepared with Synthesized PIPA Polyol.** *American Journal of Chemistry and Application*. Vol. 1, No. 1, 2014, pp. 7-14

## APÊNDICE 01

DSC é a técnica que mede temperatura e fluxo de calor associados a transições em materiais como uma função do tempo e da temperatura em uma atmosfera controlada, como mostra a Equação 1.

$$q = -\frac{\Delta T}{T_r} + \Delta T_0 \left( \frac{R_r - R_a}{R_r R_a} \right) + (C_r - C_a) \frac{dT_a}{dT} - C_r \frac{d\Delta T}{dT}$$

Fluxo de calor

Diferença entre a resistência e capacidade térmica entre a amostra e a referência (calor específico)

Diferença entre razão de aquecimento entre a amostra e a referência (fusão)

(1)

O DSC é composto por um forno onde os cadinhos são dispostos sobre uma base de um metal altamente condutor, geralmente platina. A amostra e a referência são então aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia (Figura 1). Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos através da base de platina. Os dados na forma de potencial elétrico [ $\mu\text{V}$ ] correspondente ao aumento da temperatura de ambos os cadinhos no interior do forno devem aumentar linearmente e simetricamente.

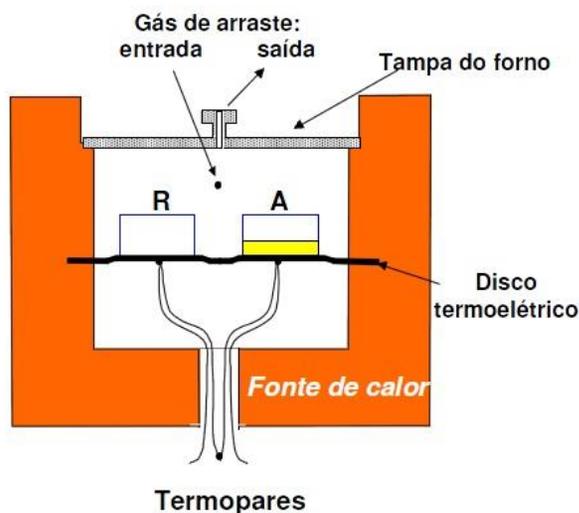


Figura 1. Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DSC.

Os registros gráficos da técnica DSC são expressos em temperatura ou tempo ( $^{\circ}\text{C}$ , min) no eixo X e em fluxo de calor ( $\text{mW}/\text{mg}$ ) no eixo Y. Note que o fluxo de calor é dividido pela massa. Desta maneira a curva passa a não ser afetada pela quantidade de massa que compõe o cadinho. Isto porque quanto maior a massa existente no cadinho, maior é a quantidade de calor liberada / absorvida na reação.

Transições de primeira ordem (endotérmicas ou exotérmicas) são caracterizadas como picos, mesmo que eles possam sobrepujar um ao outro. A área do pico diretamente sob a curva  $\text{mW}/\text{mg}$  é proporcional à entalpia  $\Delta H$  envolvida no processo endotérmico/exotérmico, como mostra a Figura 2.

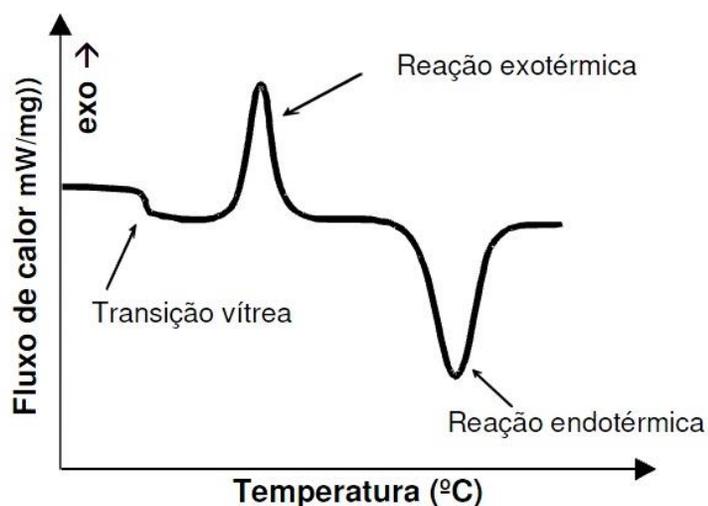


Figura 2. Esquema de curva obtida por DSC

Transições de segunda ordem, como a transição vítrea ( $T_g$ ), são caracterizadas como uma alteração na linearidade da curva, geralmente chamados de “degraus”. Isto ocorre porque não há mudança na entalpia como em reações de fusão ou cristalização, mas somente uma mudança na capacidade calorífica.

A cinética de uma reação ou transformação permite determinar a rapidez com que a conversão se processa, sendo a taxa de reação influenciada pela temperatura (T), concentração das espécies reativas, catalisadores e inibidores (MACHADO e MATOS, 2003; CANEVAROLO, 2004).

Os métodos isotérmicos (fluxo de calor em função do tempo t) e não-isotérmicos ou dinâmicos (fluxo de calor em função da temperatura) apresentam vantagens em relação aos métodos tradicionais devido à rapidez e à simplicidade para determinar os parâmetros cinéticos por DSC (MACHADO e MATOS, 2003). Dependendo das entidades químicas envolvidas, a reação pode ser representada tanto pela reação de *ordem n* quanto pela *autocatalítica* (PRIME, 1997). Portanto, o conhecimento da natureza do mecanismo de reação é decisivo na escolha do método a ser empregado, uma vez que os métodos não-isotérmicos usam a taxa de evolução de calor como parâmetro computacional, assumindo implicitamente que a reação não é *autocatalítica* nem é afetada pela variação do volume ou da concentração dos reagentes. Ou seja, são métodos que se aplicam exclusivamente a reação de *ordem n* (MACHADO E MATOS, 2003).

Nos experimentos cinéticos não-isotérmicos (dinâmicos), as reações *autocatalíticas* e de *ordem n* geram curvas de DSC semelhantes entre si, com a formação de um pico exotérmico uniforme e monomodal à medida que a temperatura aumenta. O único meio de se determinar a natureza do mecanismo de reação por DSC é a realização de experimentos isotérmicos. Se a cinética for de *ordem n*, a reação química tem início tão logo a temperatura de reação é alcançada, e a taxa máxima de reação ocorre em  $t$  (tempo) = 0 (zero). As reações de cura autocatalítica são caracterizadas por apresentarem um máximo na taxa de reação entre 20 a 40 % da reação total de cura, obtida pela varredura isotérmica (COSTA *et al.*, 1999; MACHADO E MATOS, 2003

De um modo geral, a reação de cura de termorrígidos não é limitada apenas por uma única reação. Obedece tanto a categoria de *ordem n* quanto a *autocatalítica*. Assim, a cinética química pode obedecer a uma ou ambas as categorias simultaneamente, dependendo da região de estudo escolhida no gráfico isotérmico gerado na análise térmica do DSC (COSTA *et al.*, 1999).

Os estudos cinéticos estão relacionados de acordo com a equação básica (Equação 2) que relaciona a taxa de conversão  $da/dt$  à temperatura constante, com a concentração de um dos reagentes  $f(\alpha)$  por meio da constante de velocidade  $k$  do sistema (CANEVAROLO, 2004):

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

Onde:  $\alpha$  é a conversão química (adimensional) dada pela quantidade de material reagido dividida pela quantidade total;  $da/dt$  é a taxa de conversão (expressa em  $\text{min}^{-1}$ );  $k(T)$  é a constante de taxa de conversão específica para a temperatura  $T$ , que depende da ordem da reação;  $f(\alpha)$  é a função que descreve a influência da conversão, independente da temperatura, mas depende do mecanismo de reação ( ordem  $n$  ou autocatalítica).

A relação da equação cinética com a temperatura é expressa na constante de reação  $k(T)$ , pela equação de Arrhenius (Equação 3)

$$k(T) = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad \text{ou} \quad \ln[k(T)] = \ln(Z) - E/RT \quad (3)$$

onde  $E$  é a energia de ativação (J/mol),  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta (em graus Kelvin e  $Z$  é o fator de frequência ou constante da taxa de reação ou "velocidade" da reação) à temperatura infinita (CANEVAROLO, 2004).

### Método Isotérmico

Para processos que obedecem a cinética de cura de ordem n, a taxa de conversão, também chamada de grau de conversão, é função da concentração do reagente que não reagiu durante a síntese (1- $\alpha$ ), podendo ser representada pela Equação 4:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

onde n é a ordem da reação, podendo ser um número inteiro ou fracionário, mas raramente superior a 2 e,  $\alpha$  é a concentração fracionária dos reagentes consumidos no tempo t, também chamada de fração de conversão. A Equação 4 passa a ser:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(1 - \alpha)^n \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[k(T)] + n \ln(1 - \alpha) \quad (5)$$

Nas reações autocatalíticas, onde o produto da reação ( $\alpha$ ) age como um catalisador, é necessário que seja incorporado um novo termo à equação que define f( $\alpha$ ):

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

onde a ordem da reação é representada por m e a ordem total da reação por (m+n). De acordo com as definições, a ordem da reação indica o número de átomos, moléculas ou grupos reativos cuja concentração determina a taxa de reação.

Como a taxa constante da velocidade da reação é função da temperatura, os cálculos dos parâmetros cinéticos necessitam de no mínimo três isotermas com temperaturas diferentes. Uma análise dinâmica inicial deve ser obtida para poder identificar quais as temperaturas mais adequadas em que devam ser obtidas as isotermas.

O ensaio deve ser realizado com taxa de aquecimento entre 5 e 10 °C/min. As temperaturas das isotermas são selecionadas com intervalos de 10 a 20 °C/min entre as

temperaturas inicial de reação ( $T_i$ ) e a temperatura correspondente ao pico ( $T_p$ ) da reação (BARBOSA, 2010)

Substituindo a Equação 6 na Equação 2, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)\alpha^m(1 - \alpha)^n \text{ ou } \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[k(T)] + m\ln(\alpha) + n\ln(1 - \alpha) \quad (7)$$

Substituindo nas equações 7, a equação de Arrhenius, obtem-se a Equação 8.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\alpha^m(1 - \alpha)^n \text{ ou } \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(Z) - \frac{E}{RT} + m\ln(\alpha) + n\ln(1 - \alpha) \quad (8)$$

As expressões são usadas para descrever processos autocatalíticos, entretanto, este modelo não inclui explicitamente os efeitos da concentração do indicador na taxa de cura e, o efeito de difusão controlada após a vitrificação (COSTA *et al.*, 1999; MACHADO E MATOS, 2003; apud BARBOSA, 2010).

### **Método Dinâmico**

O método não isotérmico ou método dinâmico, também conhecido como método de aquecimento por múltiplas taxas, pode ser obtido com três ou mais curvas DSC com diferentes taxas de aquecimento ( $\beta$ ). A partir das curvas DSC, determina-se a temperatura absoluta correspondente ao pico exotérmico em cada um dos experimentos, que é considerado ponto de "isoconversão" entre as diferentes curvas. Assim, um gráfico  $\log_{10}\beta$  versus  $1/T$ , onde  $T$  é a temperatura medida no máximo do pico de cada curva, deve ser uma reta onde a inclinação permite determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) pela Equação 9 (CANEVAROLO, 2004).

$$E_a \cong -2,19R \left[ \frac{d \log_{10} \beta}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \right] \quad (9)$$

onde R é a constante dos gases e  $[d \log_{10} \beta / d(1/T)]$  é a inclinação da reta.

Ainda que a cinética de transformações térmicas seja usualmente descrita pela Equação 4, para condições dinâmicas, com uma taxa constante de aquecimento  $\beta = dT/dt$ , pode ser representada pela Equação 10:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left( \frac{A}{\beta} \right) e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (10)$$

onde A é o fator pré-exponencial de Arrhenius, que também é apresentado na Equação 11.

$$A = (\beta E_a e^{\frac{-E_a}{RT}}) / RT^2 \quad (11)$$

A equação de taxa (Equação 10) também pode ser expressa na forma integral como:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left( \frac{A}{\beta} \right) \int_0^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (12)$$

Através de métodos isoconversionais, VYAZOVKIN e SBIRRAZZUOLI (1996) avaliaram que estes métodos oferecem uma maior exatidão na determinação da cinética de cura, onde é necessário realizar uma série de medidas com taxas de aquecimento diferentes. Com isso, a aproximação permite a avaliação da energia de ativação sem a necessidade de conhecer o modelo cinético de reação. Escrevendo a Equação 7 em forma logarítmica para diferentes taxas de aquecimento  $\beta_i$  e considerando este a uma conversão constante, tem-se

$$\ln \left[ \beta_i \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_{\alpha,i} \right] = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{Ea_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad (13)$$

onde o subscrito  $\alpha$  se refere ao valor relacionado para uma conversão dada e  $i$  para uma taxa de aquecimento dada.

O método isoconversional identifica a dependência de  $Ea_\alpha$  com  $\alpha$  para uma reação, mas não origina o fator pré-exponencial e o modelo de reação. Assumindo que  $A$ ,  $Ea$  e o modelo cinético em relação a uma conversão dada, os parâmetros cinéticos são os mesmos quando muda a temperatura, podem igualar-se as Equações 12 e 13 em relação a uma conversão dada:

$$g(\alpha) = t_\alpha A_\alpha e^{\frac{-Ea_\alpha}{RT_0}} \quad (14)$$

$$g(\alpha) = \left( \frac{A_\alpha}{\beta} \right) \int_0^{T_\alpha} e^{\frac{-Ea}{RT}} dT \quad (15)$$

onde é igualmente verdadeiro sob a condição isotérmica ( $T_0 = \text{constante}$ ) e não isotérmica ( $\beta = \text{constante}$ ). A solução simultânea de 14 e 15, para  $t_\alpha$  produz:

$$t_\alpha = \left[ \beta e^{\frac{-Ea_\alpha}{RT_0}} \right]^{-1} \int_0^{T_\alpha} e^{\frac{-Ea_\alpha}{RT}} dT \quad (16)$$

onde  $T_\alpha$  é um valor experimental da temperatura correspondente a uma conversão dada para uma taxa de aquecimento  $\beta$ . A Equação 16 permite calcular o tempo no qual uma dada conversão pode ser atingida a uma determinada temperatura.

De modo semelhante, a Equação 15 corresponde a diferentes taxas de aquecimento e pode ser igualada para uma conversão, conduzindo a:

$$\left(\frac{1}{\beta_1}\right) \int_0^{T_\alpha} e^{\frac{-Ea_\alpha}{RT}} dT - \left(\frac{1}{\beta_0}\right) \int_0^{T_{\alpha,0}} e^{\frac{-Ea_\alpha}{RT}} dT = 0 \quad (17)$$

onde  $\beta$  e  $T_\alpha$  são valores experimentais. O  $T_{\alpha,0}$  encontrado como a solução da Equação 17, é a temperatura à qual uma conversão dada será atingida a uma arbitrária taxa de aquecimento  $\beta_0$ .

Solucionando as Equações 16 e 17 para diferentes conversões, é possível prever a dependência de  $\alpha$  com  $t$  a uma temperatura arbitrária e/ou a dependência de  $\alpha$  com  $T$  a uma determinada taxa de aquecimento. Cabe destacar que estas equações não incorporam o modelo cinético e o fator pré-exponencial, não sendo necessária a extrapolação de resultados experimentais para outro conjunto de condições (BARBOSA, 2010)

## ANEXOS

## ANEXO 01



A.AZEVEDO IND. E COM. DE ÓLEOS LTDA.

## LAUDO DE ANÁLISE

ÁCIDO RICINOLEICO

CLIENTE :	NOTA FISCAL:
FABRICAÇÃO: 11/02/13	LOTE: 05/02-2013
	VALIDADE: 01 ANO

PROPRIEDADES	ESPECIF.TÉCNICA	RESULTADOS
		ANÁLISE
Cor Lovibond 1"	Max 30a/3v	6a/1,8v
Índice de Acidez	Min. 172 mgKOH/g	186,6 mgKOH/g
Umidade	Max.1,5 %	0,17 %
Índice de Iodo (Wijs)	80- 93 cgl2/g	89,7 cgl2/g
Índice de Saponificação	Min. 180 mgKOH/g	195,6 mgKOH/g
Índice de Hidroxila	Min. 150 mgKOH/g	167,6 mgKOH/g

Laudos Aprovados  
 Alexandre J. Guimarães – CRQ 04408788  
 11/02/2013

## ANEXO 02

## Product data summary

	Tolonate®	Colour <sup>(1)</sup>	Viscosity Avg. mPa.s <sup>(2)</sup>	NCO Avg. % <sup>(3)</sup>	Free Monomer %	Solid content Avg. %	Solvent type	Bulk density kg/m <sup>3</sup> <sup>(2)</sup>	Flash point °C <sup>(4)</sup>	Equivalent Weight g <sup>(3)</sup>	Refractive index <sup>(2)</sup>
HDI Derivatives	<b>Biurets – Polyesters Compatibility</b>										
	<b>Standard grades</b>										
	HDB	≤ 40	9000	22	< 0.3	100	-	1120	> 120	191	1.505
	HDB 75 B	≤ 40	150	16.5	< 0.3	75	B	1150	35	255	1.4747
	HDB 75 M	≤ 40	250	16.5	< 0.3	75	M	1083	55	255	1.4761
	HDB 75 MX	≤ 40	250	16.5	< 0.3	75	MX	1067	38	255	1.4894
	<b>Low viscosity</b>										
	HDB-LV	≤ 40	2000	23.5	< 0.3	100	-	1120	> 120	179	1.5013
	<b>Trimers – Durability</b>										
	<b>Standard grades</b>										
	HDT	≤ 40	2400	22	< 0.2	100	-	1160	> 120	191	1.5039
	HDT 90	≤ 40	500	19.8	< 0.2	90	SB	1120	53	212	1.4988
	HDT 90 B	≤ 40	450	20	< 0.2	90	B	1132	48	210	1.4923
	<b>Fast drying</b>										
X FD 90 B	≤ 60	2000	17.4	< 0.5	90	B	1130	48	240	1.4960 <sup>(3)</sup>	
<b>Low viscosity</b>											
HDT-LV	≤ 40	1200	23	< 0.2	100	-	1160	> 120	183	1.5004	
HDT-LV2	≤ 40	600	23	< 0.5	100	-	1131	> 120	183	1.4986	
<b>For thermosetting formulation (NCO-Blocked)</b>											
D2	≤ 40	3250	11.2	-	75	S	1060	49	370	1.5103	
IPDI Derivatives	IDT 70 S	≤ 60	1830	12.3	< 0.5	70	S	1040	45	342	1.5156
	IDT 70 B	≤ 60	600	12.3	< 0.5	70	B	1060	29	342	1.48
	IDT 70 SB	≤ 60	1000	12.3	< 0.5	70	SB	1054	49	342	1.5038

B = butyl acetate X = xylene M = methoxypropyl acetate S = aromatic hydrocarbon NM = not measured  
 (1) = Hazen or APHA (2) = at 25°C (3) = on delivery form (4) = in closed cup