

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL MILANO BORGES

**FORMULAÇÃO DE POLIURETANAS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS PARA
PRÁTICA DE SKATEBOARDING**

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL MILANO BORGES

**FORMULAÇÃO DE POLIURETANAS A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS PARA
PRÁTICA DE SKATEBOARDING**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico – Química” do Curso de Química, como requisito parcial para obtenção do grau em Química Industrial

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold
Orientador

PORTO ALEGRE
2019

AGRADECIMENTOS

Ao professor Cesar Petzhold, por ter aceitado o convite de ser orientador deste projeto. Agradeço pela sua orientação durante a concepção e aplicação do projeto tecnológico, pelo entusiasmo demonstrado durante o desenvolvimento, pela troca de conhecimentos e pela confiança por meio da disponibilização da estrutura de seu laboratório e seus materiais na construção deste inusitado projeto.

Ao Dr. Júlio Vaghetti e à toda equipe do LAMAT pela realização das análises térmicas e espectroscópicas tão importantes para a elucidação e confirmação dos objetivos deste trabalho. A minha família e aos amigos, pela lealdade, companheirismo, apoio e confiança durante todos estes anos de graduação, motivando-me a não desistir por um momento sequer diante das dificuldades inerentes à obtenção de um diploma numa das maiores universidades da América Latina.

RESUMO

A pesquisa na utilização de materiais renováveis é uma constante no mundo inteiro, assim como a paixão pelo *skateboarding*. Buscando unir essas ideias foi concebido este projeto tecnológico que tem por objetivo o desenvolvimento de uma roda de poliuretano para prática do *skateboarding* utilizando um poliálcool de fonte renovável: o óleo de mamona. Utilizando análises térmicas (DSC e TGA), espectroscópicas (FTIR) e mecânicas (dureza Shore A), foi realizado um trabalho de “engenharia reversa” a fim de compreender melhor a estrutura dos produtos comerciais considerados ‘estado-da-arte’. Ao iniciar a formulação do poliuretano de óleo de mamona foi constatada a baixa dureza do material, partindo-se então para modificações na formulação a fim de solucionar este problema. Outro desafio encontrado foi a formação de bolhas nos poliuretanos, resultado da reação com água/umidade presente nos reagentes e no ambiente, solucionado por meio da aplicação de vácuo e atmosfera inerte durante a reação. Para aumentar a dureza do material foram testadas diferentes formulações do PU (poliuretano) de óleo de mamona, variou-se primeiramente a razão isocianato/hidroxila (nas razões 0.8, 1.0, 1.2 e 1.4), testando também diferentes polióis – glicerina, dietilenoglicol, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol – em combinação com o óleo de mamona. O molde para confecção da roda foi feito utilizando uma borracha líquida de silicone de cura por poliadição e uma roda de *skateboard* serviu como modelo de referência para cópia de suas dimensões exatas. O produto final deste projeto tecnológico apresentou características satisfatórias para a aplicação pretendida ao utilizar-se uma combinação de óleo de mamona e 1,4-butanodiol, além da incorporação de resíduo de mineração, abrindo caminho para o aprimoramento de outras propriedades em busca de uma peça de origem sustentável e de alta performance para prática deste esporte.

Palavras-chave: poliuretano, óleo de mamona, *skateboard*, dureza, 1,4-butanodiol, carga.

ABSTRACT

The search for advances in the utilization of renewable materials is a constant throughout the world, as is the passion for skateboarding. This technological project was conceived trying to join these ideas, having as goal the development of polyurethane wheels for skateboarding practice, employing a polyol from renewable sources: castor oil. Through thermal analysis (DSC and TGA), spectroscopic analysis (FTIR) and mechanical analysis (hardness Shore A), a “reverse engineering” work took place, aiming the better comprehension of the considered state-of-the-art products’ structure. In the first attempts, castor oil based polyurethane lead to materials with low hardness and modifications in polyurethane formulation were made to overcome this setback. Another challenge was the bubble formation in the polyurethane due to undesirable reaction with water present in the reagents or in ambient conditions, which was solved by vacuum application and inert atmosphere during reaction. To increase the material’s hardness different formulations of PU (polyurethane) were tested, varying firstly the isocyanate/hydroxyl ratio (0.8, 1.0, 1.2 and 1.4), using different polyols as– glycerin, diethylene glycol, 1,4-butanediol and 1,6-hexanediol – in combination with castor oil. Cast for wheel confection was made using a polyaddition cured silicon liquid rubber and a skateboard wheel served as reference matrix for copying its exact dimensions. The final product of this technological project showed promising characteristics for the envisioned application by means of the combination of castor oil and 1,4-butanediol, along the incorporation of coal-mining waste, opening opportunities to improve their properties and to get a wheel from sustainable origin and high performance for the sports’ practice.

Keywords: polyurethane, castor oil, skateboard, hardness, 1,4-butanediol, filler.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: As rodas originais de poliuretano concebidas por Frank Nasworthy.....	11
Figura 2: Capacidade de produção de polímeros bio-baseados projetada até 2020.....	14
Figura 3: Reação entre um poliol e um isocianato, formando o poliuretano.....	15
Figura 4: Estrutura do ácido ricinoleico e dos triglicerídeos do óleo de mamona.....	16
Figura 5: Estrutura da glicerina.....	19
Figura 6: Estrutura do 1,4-butanodiol.....	20
Figura 7: Patentes publicadas (poliuretano e óleo de mamona) por década.....	20
Figura 8: Patentes publicadas de 1968 a 2019, PUs de óleo de mamona e outros polióis.....	21
Figura 9: Patentes publicadas contendo os termos especificados.....	22
Figura 10: Molde de PlatSil 73-45 ao lado da roda utilizada como referência.....	25
Figura 11: Durômetro Teclock utilizado nas medidas de Dureza Shore A.....	26
Figura 12: Comportamento da Dureza em relação à razão $[NCO]/[OH]$	32
Figura 13: Comportamento da Dureza em relação à porcentagem de rejeito de barragem.....	32
Figura 14: Espectro de Infravermelho das rodas Kilmer 83A, These 82A e Falcon 83A.....	33
Figura 15: Espectro de Infravermelho das amostras OM, CA e BD.....	34
Figura 16: Termogramas de DSC das amostras CA e OM.....	35
Figura 17: Termogramas de TGA das amostras Kilmer, Falcon e These.....	36
Figura 18: Curva DTG das amostras Kilmer, Falcon e These.....	37
Figura 19: Produto final do projeto, rodas de PU a base de óleo de mamona.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição dos testes realizados.....	30
Tabela 2: Quantidades de reagentes utilizadas na confecção das rodas.....	37
Tabela 3: Dureza das rodas confeccionadas.....	38
Tabela 4: Custos das matérias-primas para a fabricação da roda.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

PU – Poliuretano

PS – Poliestireno

OM – Óleo de Mamona

TDI – Diisocianato de Tolueno

MDI – Diisocianato de Difenil Metileno

HDI – Diisocianato de Hexametileno

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier (acronímia da técnica em inglês)

FTIR/ATR – Infravermelho com Transformada de Fourier/Reflectância Total Atenuada (acronímia da técnica em inglês)

DSC – Calorimetria de Varredura Diferencial (acronímia da técnica em inglês)

TGA – Análise Termogravimétrica (acronímia da técnica em inglês)

Tg – Temperatura de Transição Vítreas

DTG – Derivada Termogravimétrica

Razão [NCO]/[OH] - Razão Isocianato/Hidroxila

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1. OBJETIVOS GERAIS.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1. POLIURETANO.....	15
3.2. ÓLEO DE MAMONA.....	15
3.2.1. Biodegradabilidade	16
3.3. RAZÃO [NCO]/[OH].....	17
3.4. CARGAS PARA PU.....	17
3.5. GLICERINA.....	19
3.6. 1,4-BUTANODIOL.....	19
3.7. ESTADO-DA-ARTE.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1. PREPARAÇÃO DO POLIURETANO.....	23
4.2. MOLDE.....	24
4.3. PRESSÃO REDUZIDA.....	25
4.3.1. Nitrogênio	25
4.4. FABRICAÇÃO DA RODA.....	26
4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	26
4.5.1. Dureza Shore A	26
4.5.2. Infravermelho com Transformada de Fourier	27
4.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	27
4.5.4. Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC)	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES;	29
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS RODAS DE SKATE COMERCIAIS.....	29
5.2. PREPARAÇÃO DE UMA RODA DE SKATEBOARD DE ORIGEM RENOVÁVEL.....	29
5.3. APRIMORAMENTO DA DUREZA.....	31
5.4. INFRAVERMELHO.....	33
5.5. ANÁLISES TÉRMICAS.....	35
5.6. FABRICAÇÃO DA RODA UTILIZANDO MOLDE.....	37

6. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROJETO.....	40
7. CONCLUSÃO.....	42
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

A prática do skateboarding começou na Califórnia, quando surfistas procuravam algo para fazer quando as ondas não estivessem boas. Os primeiros skateboards foram feitos utilizando caixas ou tábuas de madeira com rodas de patins pregadas nelas. Já nos dias de hoje, os skateboards evoluíram de forma acentuada, porém, mantém a configuração original: uma “tábua” (“*board*”) na qual são fixados *trucks* (eixos feitos de alumínio ou ferro fundido) contendo o conjunto de rolamentos e rodas. As rodas de skateboard são fabricadas majoritariamente utilizando o poliuretano, muito embora um dia tivessem sido usadas rodas de metal (como nos patins da época) e até de um tipo de argila – que se desgastava após um curto tempo de uso. Tudo isso mudou em 1972 quando um empreendedor chamado Frank Nasworthy se mudou para o Sul da Califórnia em busca de ondas para surfar. Já tendo trabalhado em uma empresa de plásticos – chamada Creative Urethane, localizada em Purcellville e de propriedade de um amigo de seu pai – Frank imaginou que as crianças que viu brincando com skateboards teriam um passeio muito mais suave e agradável utilizando rodas macias de poliuretano.

Ao investir os 700 dólares que havia juntado trabalhando em um restaurante, Nasworthy apostou alto na sua ideia e neste momento nasceu a Cadillac Wheels Company, chamada assim por conta do “passeio suave” (“*smooth ride*”), em alusão a um Cadillac. A Creative Urethane passou então a fabricar as rodas de acordo com as especificações de Frank. A aposta alta pagou bem, e no ano de 1975 as Cadillac’s foram licenciadas para a Bahne and Co. – uma fabricante de skateboards – elevando as vendas da companhia para cerca de 25.000.000 unidades de skateboards. O mercado evoluiu muito desde estes dias, mas a tecnologia utilizada nas rodas ainda é baseada em diferentes tipos de poliuretano, havendo diferentes tipos de roda para as diferentes modalidades de skate, variando em dureza, dimensões e resiliência.



Figura 1: As rodas originais de poliuretano concebidas por Frank Nasworthy e batizadas de Cadillac Wheels. Fonte: <https://i.ebayimg.com/images/g/Ox0AAOSwUAxc4xuq/s-l640.jpg>

As rodas de PU (poliuretano) utilizadas na prática do esporte podem ser muito macias (normalmente a partir de 75 shore A) ou extremamente duras (até 101 shore A). Sabendo da versatilidade de aplicações do poliuretano, que é capaz de formar desde espumas até elastômeros altamente duráveis, é possível imaginar um número quase infinito de diferentes formulações para a fabricação de uma roda de skate. O poliuretano tem como ingredientes básicos um polioliol e um isocianato, sendo que o polioliol oferece um leque maior de opções do que os isocianatos, e incluem tanto produtos e resíduos da indústria petroquímica quanto substâncias naturais como óleos vegetais. A escolha por introduzir poliolióis de origem vegetal é baseada na renovabilidade deste material (é virtualmente inesgotável, ao contrário do petróleo e seus derivados), trazendo uma característica sustentável que se torna um apelo comercial entre a comunidade de skatistas. Entre os óleos vegetais passíveis de serem utilizados como monômeros do poliuretano, podemos destacar os óleos de soja e milho modificados, bem como os óleos de vernonia, lesquerella e o óleo de mamona que não necessitam de modificação estrutural para servirem como polioliol na reação com o isocianato.

O óleo de mamona é um óleo barato e facilmente disponível, sendo extraído das sementes de mamona – o óleo não contém a substância tóxica das sementes, a ricina, que não é solúvel no produto da extração. Uma reação do óleo de mamona com um isocianato dá origem a poliuretanos em geral muito macios (reações com TDI e MDI geram PUs de dureza na faixa dos 20 shore A), devendo ser adicionado um outro monômero, aumentar a razão $[NCO]/[OH]$ (proporção de unidades isocianato para hidroxilas reativas dos poliolióis) e/ou tentar a incorporação de cargas (*fillers*) na sua estrutura para contornar esta dificuldade. Outro empecilho encontrado inicialmente na formulação foi a grande formação de bolhas durante a reação, sendo feitas tentativas para superar este problema por meio da aplicação aos poliolióis antes da reação.

Moldes para o poliuretano podem ser feitos a partir de materiais como alumínio – oferece maior aumento da produtividade pela facilidade de se obter um número mais elevado de moldes em menor tempo – bem como moldes de silicone, que se fazem mais úteis quando se deseja um número limitado de moldes devido ao tempo de cura destes moldes, que copiam perfeitamente as dimensões de um modelo de referência. Marcas altamente conceituadas no mercado, consideradas detentoras do estado-da-arte na fabricação de rodas de skateboards tiveram amostras de seus produtos caracterizadas por meio de análises térmicas (DSC e TGA) bem como análises espectroscópicas (FTIR) para fins comparativos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente projeto tecnológico tem como objetivo geral propor uma formulação de poliuretano baseada em fontes renováveis cujas características sejam suficientemente adequadas para sua utilização como rodas na prática de skateboarding. Buscar o ajuste das quantidades de matéria-prima utilizadas, bem como, dos parâmetros do processo – tais quais temperaturas de reação e de cura, aplicação de vácuo durante a reação, tempo de cura, entre outros – com o objetivo de obter um material polimérico que atenda às demandas do esporte.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- (i) Incorporar à formulação da poliuretana pretendida ao menos uma matéria-prima de fonte renovável, para utilização na condição de polioli, mais especificamente o óleo de mamona.
- (ii) Investigar as condições de reação de polimerização para obtenção de uma roda com as características mais próximas de marcas de notória qualidade neste segmento do mercado.
- (iii) Ajustar, por meio de diferentes formulações, as propriedades desejadas a serem apresentadas pela poliuretana, principalmente a propriedade da dureza, tão importante para a utilização na prática do *skateboarding*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A busca por alternativas sustentáveis é, sem dúvida, uma tendência mundial. Em se tratando de materiais poliméricos, cada vez mais se deseja incorporar substâncias de origem natural como forma de diminuir o consumo de matéria-prima proveniente da indústria petrolífera e a previsão de um aumento de até três vezes na capacidade de produção de “polímeros bio-baseados” (*bio-based polymers*) ao redor do mundo até 2020 é um dos reflexos desta tendência.^[1]

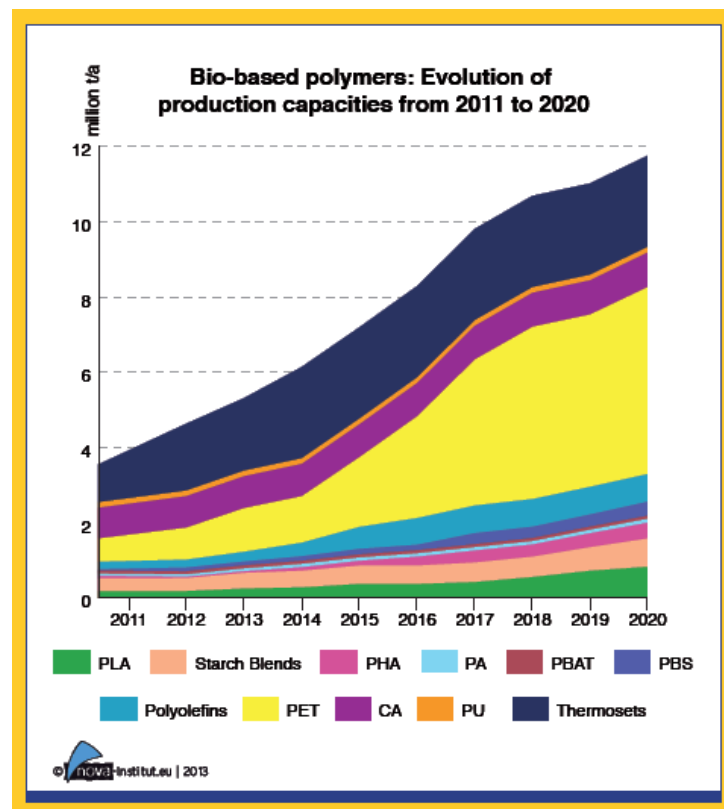


Figura 2: Polímeros Bio-Baseados: Evolução das capacidades de produção de 2011 a 2020. Retirada da Ref. [1].
 * PLA (Poliácido Láctico); Starch Blends (Blendas de Amido); PHA (Polihidroxialcanoatos); PA (Poliamidas); PBAT (Polibutileno Adipato Tereftalato); PBS (Polibutileno Succinato); Polyolefins (Polioléfinas); PET (Polietileno Tereftalato); CA (Acetato de Celulose); PU (Poliuretano); Thermosets (Termofixos)

Polímeros bio-baseados são aqueles em que há a incorporação de biomassa em sua composição, substituindo ou complementando matérias-primas da indústria petroquímica, podendo ser ou não biodegradáveis.^[1] No presente trabalho será formulado poliuretano utilizando poliálcool de origem vegetal (o óleo de mamona), estando esta abordagem amplamente descrita na literatura científica.^[2-6]

Óleo de mamona foi o escolhido para atuar como poliálcool na formulação da poliuretano, suas hidroxilas reativas sendo um diferencial em relação a outros óleos vegetais, de modo que se torna

dispensável a realização de modificações estruturais para torná-lo adequado para a reação com o isocianato.^[7] Além disso, é um óleo não comestível, não causando impacto sobre a cadeia alimentar humana.

3.1. POLIURETANO

O poliuretano é um polímero composto de unidades orgânicas unidas por uma ligação carbamato. Devido ao fato de serem formados por dois tipos de monômeros – um polioliol e um isocianato – os poliuretanos são considerados copolímeros alternados e servem a uma grande variedade de aplicações, como em estofados de colchões e sofás, isolamentos acústicos e anti-chamas, acessórios e materiais de uso médico e hospitalar, peças de suspensão automotiva, pneus e rodas de elastômero durável para carrinhos de supermercado, patins e *skateboard*.^[8-9]

Elastômeros de PU podem ser formulados de “mil e uma” maneiras, reagindo vários tipos de polióis com vários tipos de isocianatos (Figura 3), dando origem a polímeros com variadas propriedades físico-químicas e mecânicas, justificando assim as suas mais diversas aplicações. Elastômeros de poliuretano bio-baseado não chegam a ser novidade, e assim como qualquer PU, servem a múltiplos propósitos, entre os quais podemos citar como reforço estrutural de concretos, além de PUs termoplásticos.^[10-11]

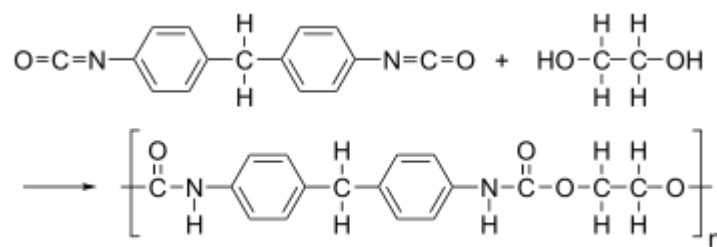


Figura 3: Reação entre o etilenoglicol e o MDI, formando um poliuretano. Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyurethane#/media/File:Polyurethane_synthesis.svg

3.2. ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona – também conhecido por óleo de rícino – é um óleo vegetal extraído das sementes de mamona, que apresenta aproximadamente 75%~85% de triglicerídeos de ácido ricinoleico (Figura 4) em sua composição, seguido de 7%~10% e 5%~7% de ácidos linoleico e oleico, respectivamente, estando presentes também os ácidos esteárico e palmítico, entre outros.^[12-13] Conforme citado anteriormente, este óleo torna-se um composto atrativo para ser utilizado como

poliol devido à presença de hidroxilas reativas, aliado a isto o fato de apresentar um ácido graxo em grande maioria em relação aos outros de sua composição, tornando-o ainda mais interessante à indústria química. O Brasil é o 4º maior produtor mundial de óleo de mamona, atrás apenas de China, Moçambique e Índia.[REF DISSO]^{[4][14]}

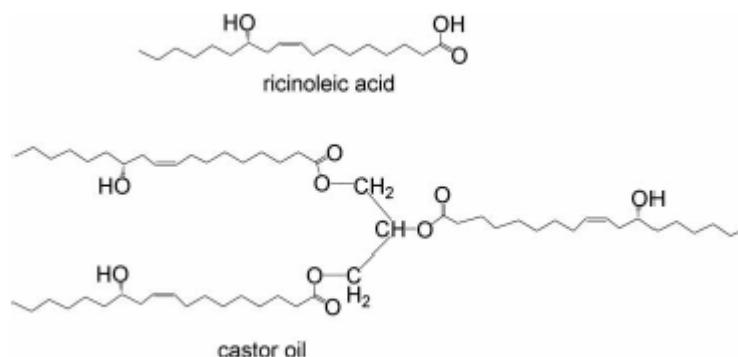


Figura 4: Estrutura do ácido ricinoleico e dos triglicerídeos do óleo de mamona. Retirada da Ref. [5]

Amplamente diversas são as potenciais aplicações do óleo de mamona na formulação de poliuretanos, incluindo nanocompostos para revestimentos, espumas, PUs sensíveis à temperatura, elastômeros e até PUs termoplásticos.^{[2][4][6][15]} Elastômeros de PU utilizando o óleo de mamona podem ter suas propriedades ajustadas por meio de diferentes métodos, como variação da razão NCO/OH, reações de modificação do óleo, bem como a incorporação de uma porcentagem de outros compostos – tais quais polietilenoglicol (PEG), polipropilenoglicol (PPG), glicerol (glicerina) e 1,4-butanodiol – que podem ajudar no aprimoramento de propriedades químicas e mecânicas.^{[3][16][18-19]}

A substituição de um composto derivado do petróleo por um óleo vegetal de origem renovável é por si só um grande passo rumo ao desenvolvimento sustentável do qual o nosso planeta e a sociedade necessitam. Além de ser um potencial substituto de compostos petroquímicos, o óleo de mamona quando incorporado na formulação de poliuretanos pode tornar este PU não somente um composto bio-baseado mas também um composto biodegradável, conforme demonstrado em espumas de PU por Cangemi.^[20]

3.2.1. Biodegradabilidade

Ao apresentar um potencial de biodegradabilidade, os compostos de poliuretano baseados em óleo de mamona demonstram uma perspectiva ainda melhor para evolução no seu uso durante os próximos anos. Substituir fontes não renováveis e ao mesmo tempo ter a habilidade de ser degradado por micro-organismos possui um forte apelo para a popularização do seu uso na

indústria. A degradação do poliuretano de óleo de mamona acontece por meio do rompimento das ligações éster presentes nos triglicérides dos ácidos graxos na composição do óleo. Mesmo em materiais obtidos por meio de mistura com outros monômeros não-renováveis (poliestireno por exemplo), as ligações éster ainda serão rompidas, ocorrendo a biodegradação.^[20-21]

3.3. RAZÃO [NCO]/[OH]

Uma das maneiras de alterar as propriedades do poliuretano sem modificar ou adicionar monômeros é por meio do aumento da razão [NCO]/[OH], ou seja, o aumento na proporção do número de mols do isocianato em relação às hidroxilas do poliál. Ao aumentar esta proporção, aumenta-se consequentemente o número de ligações carbamato (RNH-CO-OR'), alofanato (RNH-CO-N(HR)-CO-OR') e biureto (RNH-CO-N(HR)-CO-NHR') que conferem rigidez às cadeias, resultando em uma elevação da reticulação e na formação de domínios rígidos na estrutura do polímero. A principal relevância desta técnica no presente trabalho é a possibilidade de um aumento na dureza do poliuretano formado ao manipular-se esta razão, conforme demonstrado por um grande número de trabalhos científicos. Em especial, uma maior razão [NCO]/[OH] em poliuretanos baseados no óleo de mamona tende a ocasionar uma modificação de dureza de até mais 40 shore A.^{[14][22-24]}

3.4. CARGAS PARA PU

Outra prova da enorme versatilidade dos materiais feitos a partir de poliuretano é a imensa variedade de cargas que podem ser incorporadas a estes polímeros, de maneira a melhorar uma série de propriedades físicas, químicas, mecânicas, magnéticas, entre outras. As cargas podem influenciar de diferentes formas as estruturas das cadeias poliméricas do poliuretano, reagindo com o isocianato e/ou o poliál ou simplesmente se incorporando fisicamente no interior do material. Os tipos de carga a serem incorporados também podem ser escolhidos a partir de uma infinidade de materiais, e como exemplos podemos citar a ferrita de ferro-zinco que confere propriedades dielétricas e magnéticas ao PU e wollastonita e argila que aumentam consideravelmente as resistências à tensão e ao rasgo, assim como a dureza do PU.^[25-26]

Poliuretanos de óleo de soja modificado, por exemplo, se comportam de maneira a aumentar sua dureza quando incorporados com cargas como cinzas de cascas de arroz e côco, conforme demonstrado por Costa.^[27] Ao tratar especificamente de poliuretanos a partir de óleo de mamona,

também podemos encontrar uma vasta lista de estudos para diferentes tipos de cargas, merecendo especial destaque a investigação de propriedades retardantes de chamas com cargas de polifosfato de amônio.^[28] Aumento na dureza de PUs a partir de óleo de mamona por meio da inserção de cargas na formulação também são reportados, em especial por Altafim e Murakami.^[29]

Na busca por cargas que pudessem ser incorporadas ao poliuretano pretendido, foi escolhido o rejeito de mineração de carvão mineral, material que compõe até 60% do total extraído das minas de carvão. Os resíduos de mineração são armazenados em barragens controladas – devido ao seu potencial efeito toxicologicamente nocivo ao meio ambiente – sendo o rejeito de mineração uma carga que estava facilmente disponível e agregava ainda mais valor “sustentável” ao produto. Disponibilizado pelo doutorando Marcelo Gryczak e utilizado em sua tese de doutorado, o rejeito de mineração é descrito da seguinte maneira pelo autor:

No processo de mineração em uma indústria carbonífera, 60% do total extraído é de rejeito, que é enviado para uma barragem controlada devido ao seu potencial efeito toxicológico quando exposto ao meio ambiente.

Inicialmente foi adquirido o resíduo de carvão mineral em uma mineradora localizada na cidade de Treviso em Santa Catarina, a amostragem foi identificada como sendo o lote padrão de uso no projeto.

Para os ensaios de DR-X, DSC, TGA, MEV-EDS, ecotoxicidade e potencial de formação de drenagem ácida as amostras foram secas em estufa entre 105 °C e 110 °C, até apresentar constância de massa, cerca de 16 h. Após, as amostras foram pulverizadas em moinho de bolas planetário até atingir granulometria passante em peneira com abertura de 0,05 mm.^[30]

Conforme as análises realizadas nesta tese de doutorado, a composição do rejeito de barragem de mineração foi definida como sendo uma mistura de matéria orgânica e carbono, quartzo (SiO₂) e sulfeto de ferro (FeS₂), além de uma porcentagem de óxido de alumínio em sua estrutura. Análises como TGA, Difração de Raio-X e Microanálise Química Elementar foram utilizadas para chegar a estas conclusões.^[30]

As barragens de mineração estão sendo amplamente discutidas, principalmente a sua segurança, ainda mais no Brasil, devido aos recentes desastres ambientais provocados por falhas e consequente escoamento deste resíduo, atingindo cidades inteiras e milhares de famílias. Uma das maneiras de evitar estes riscos é o melhor aproveitamento deste “rejeito”, que leva o nome justamente pelo fato de não ser aproveitado para nenhum fim produtivo. A ideia no projeto foi incorporar à formulação de poliuretano a base de óleo de mamona, uma porcentagem deste resíduo de mineração a fim de aprimorar as propriedades mecânicas do produto, bem como, conferir utilidade a este resíduo produzido em abundância. Muito embora o aproveitamento de pequenas porcentagens do resíduo não configure uma solução imediata para o problema das barragens, ao

atribuir uma utilidade ao rejeito abrem-se caminhos para um aproveitamento maior deste no futuro, nos mais diversos segmentos de mercado.

3.5. GLICERINA

A glicerina (Figura 5) – ou glicerol – é um poliol que contém três carbonos ligados a três hidroxilas, é um líquido incolor, inodoro, viscoso e atóxico. O glicerol é um composto que dá origem aos glicerídeos – mono, di e triglicerídeos, de acordo com o número de hidroxilas de glicerol esterificadas – que por sua vez formam a maioria dos óleos vegetais, como o de mamona. É um subproduto na fabricação de biodiesel, sendo abundantemente produzido e possuindo muito pouco valor comercial agregado. Na estrutura de uma poliuretana o glicerol tem a importante função de servir como reticulador, ou seja, une as cadeias do poliuretano entre si, dando origem a um PU mais reticulado e conseqüentemente a um aumento da dureza do material. O aumento na proporção de glicerina na formulação leva a um aprimoramento das propriedades mecânicas do PU resultante.^[31-33]

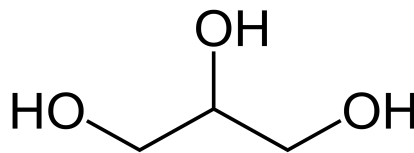


Figura 5: Estrutura do glicerol (glicerina). Fonte:

https://en.wikipedia.org/wiki/Glycerol#/media/File:Glycerin_Skelett.svg

3.6. 1,4-BUTANODIOL

O 1,4-butanodiol (Figura 6) é obtido, industrialmente, a partir da reação do acetileno com o formaldeído, que forma 1,4-butanodiol e que é por sua vez hidrogenado a 1,4-butanodiol, também pode ser obtido a partir do anidrido maleico por meio do processo Davy.^[34] Na estrutura de um poliuretano o 1,4-butanodiol pode atuar como extensor de cadeia – ao contrário do glicerol, que por possuir três hidroxilas é classificado como agente reticulador – proporcionando um aumento do domínio rígido da estrutura do PU e por conseqüência também aumentando a sua dureza. De acordo com estudos na estrutura dos poliuretanos contendo extensores de cadeia, os que apresentam um número par de carbonos em sua estrutura (como o 1,4-butanodiol) parecem apresentar uma melhora mais acentuada nas propriedades mecânicas, conforme demonstrado por Blackwell.^[35-36]

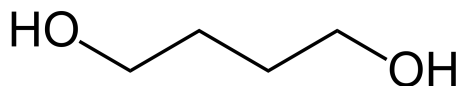


Figura 6: Estrutura do 1,4-Butanodiol. Fonte: <https://en.wikipedia.org/wiki/1,4-Butanediol#/media/File:1,4-butanediol.svg>

3.7. ESTADO-DA-ARTE

A fim de verificar o estado-da-arte na formulação de poliuretanos, foi utilizada a ferramenta de pesquisa de patentes fornecida pela CAPES aos alunos de instituições cadastradas para consulta ao *Derwent Innovation Index*® (Índice de Inovação Derwent®). Foram buscadas inicialmente patentes contemplando os termos *polyurethane** (o * adicionado ao fim das palavras-chave serve para incluir termos associados como plurais e outras flexões das palavras) e *castor oil**, obtendo-se 3.479 resultados. Ao analisar-se estes resultados considerando os anos de publicação das patentes, observou-se uma clara tendência de aumento no registro de patentes utilizando o óleo de mamona na formulação de poliuretanos. Como podemos verificar pela Figura 7, após uma queda de publicações nos anos 90, em relação aos anos 80, uma pronunciada ascensão de publicações foi demonstrada a partir dos anos 2000, culminando em 2.383 patentes nos últimos 9 anos.

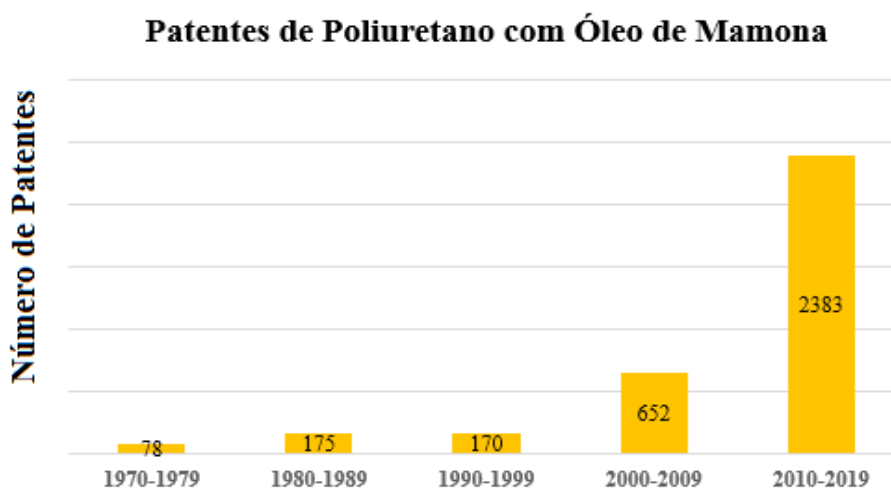


Figura 7: Patentes publicadas por década contendo os termos “poliuretano” e “óleo de mamona”. Adaptada da Ref.

[37]

Os compostos utilizados em conjunto com o óleo de mamona também estão presentes em diversas patentes encontradas, de modo que ao pesquisar termos adicionais à *polyurethane** e *castor oil** foi constatado que a adição de cargas na formulação de poliuretano (*filler**) é uma

prática comum, havendo 652 citações referentes às palavras-chave *polyurethane**, *castor oil** e *filler**. Logo depois, surge a utilização do glicerol – ou glicerina – possuindo 572 patentes. Por último, em menor escala estão as patentes do 1,6-hexanodiol (328) que “ganha” apenas do 1,4-butanodiol (172), na Figura 8 podemos ver o retrato destas estatísticas, referentes à publicação de patentes de 1968 a 2019.

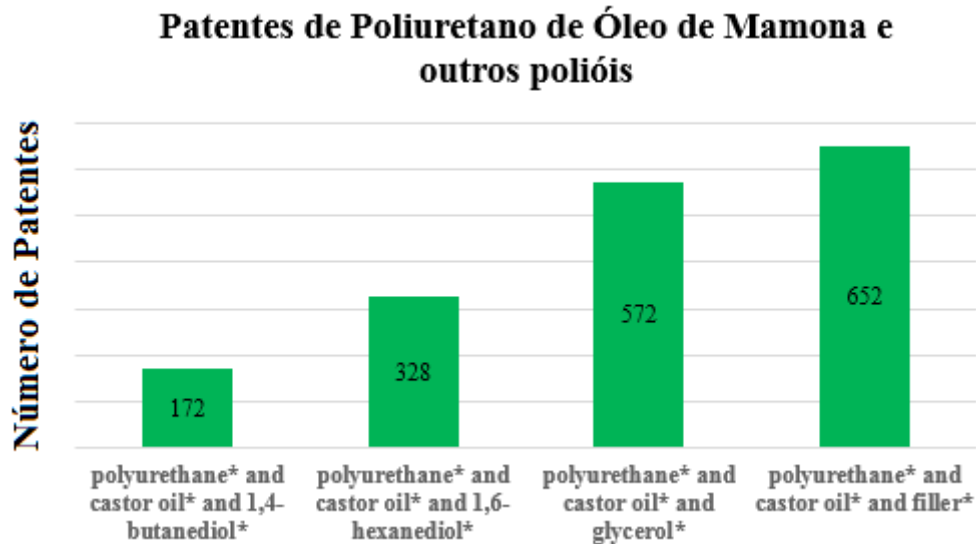


Figura 8: Patentes publicadas de 1968 a 2019, PUs de óleo de mamona e outros polióis. Adaptada da Ref. [37]

Por fim, buscando termos mais específicos, correlacionados ao objetivo da pesquisa – formulação de uma roda de skateboard – foram obtidas aproximadamente 402 patentes, ao pesquisar-se os termos *polyurethane** e *skate**. Esses 402 resultados foram refinados para 168 resultados ao incluir-se o termo *wheel** (roda). Elastômeros de PU a partir de óleo de mamona representam 250 patentes, e surpreendentemente a combinação dos termos *polyurethane**, *skate** e *castor oil** resultou apenas 1 patente, de autoria de Sun, S. Na Figura 9 estão reproduzidos estes resultados.

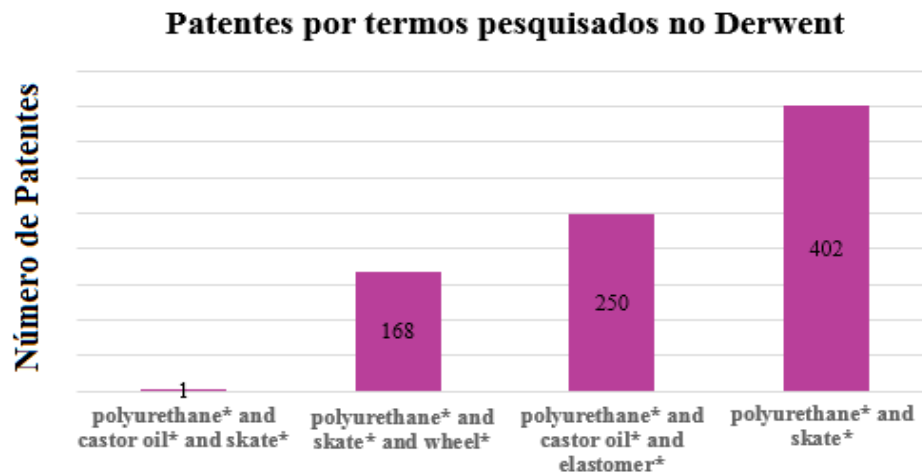


Figura 9: Patentes publicadas contendo os termos especificados. Adaptada da Ref. [37]

A patente em questão, de número CN101481498-A e CN101481498-B, descreve uma formulação de PU contendo, entre outros, óleo de mamona (modificado ou não), polímero de amina alifática ou aromática, plastificante, catalisador e anti-oxidante, além de fibra de vidro ou fibra vulcânica como carga. Segundo a patente, o poliuretano apresenta características como alta resistência à fadiga, resistência à corrosão e alta resiliência. Ao fazer um comparativo entre o presente projeto e a patente citada, podemos ver como principais diferenças: a patente descreve um *shape/board* (tábua onde são fixadas as rodas); a patente apresenta percentual baixo de óleo de mamona, enquanto no projeto mais de 50% da massa de cada peça é referente ao óleo; a patente descreve moldagem por injeção e o projeto moldagem por derramamento; na patente é descrito o uso de plastificantes da família dos ftalatos enquanto o projeto prevê o uso de extensor de cadeia (1,4-butanodiol) ou agente reticulador (glicerina); e por fim a patente descreve uso de MDI em vez de TDI.^[37-38]

No entanto, o estado-da-arte na fabricação e, principalmente, na formulação de poliuretano para rodas de skateboard é detido, sem dúvidas, pelas grandes marcas da indústria norte-americana, em especial por empresas localizadas no berço do skateboarding – o sul da Califórnia – como Orangatang de Culver City, ABEC 11 de Huntington Beach e Blood Orange de Watsonville. Estas empresas produzem produtos de grande qualidade e de enorme reconhecimento no mercado, patrocinando e tendo seus produtos usados por esportistas profissionais para competições de alta performance. No Brasil, até pouco tempo não existiam empresas capazes de fabricar rodas em poliuretano considerado apropriado para a prática do esporte, de modo que podemos destacar o surgimento da marca Hondar Skateboards, baseada em Canoas/RS, que vem sendo capaz de competir ao lado das gigantes da indústria citadas anteriormente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARAÇÃO DO POLIURETANO

Amostras de poliuretano a partir de óleo de mamona foram preparadas em copos plásticos de poliestireno, inicialmente utilizando apenas óleo de mamona (OM) fornecido por Dinâmica® Química Contemporânea Ltda. (índice de OH 157 a 164 mg KOH/g) e TDI 80/20. Para fins de teste, quantidades pequenas de PU foram formuladas utilizando 10g de óleo de mamona e desejando-se obter uma razão $[NCO]/[OH] = 1$. Para determinação da quantidade de TDI necessária foi utilizado seguinte cálculo: após determinar o número de mols de OM por meio da massa molar média (875 g/mol neste caso), é utilizada a funcionalidade ($f = 3$) do óleo para determinar o número de mols aproximado de OH desta quantidade de OM (10g). Uma vez que a razão de $[NCO]/[OH]$ desejada seja igual a 1 é, então, obtido o número de mols de NCO necessários para a reação, e dividindo este número pela funcionalidade do isocianato ($f = 2$) obtemos o número de mols de NCO, bastando multiplicar este número pela massa molar do TDI para a obtenção da massa de TDI necessária.

Para as amostras contendo porcentagens de glicerina ou 1,4-butanodiol, o material utilizado foi fornecido por Vetec Química Fina Ltda. (glicerina) e Merck S.A. (1,4-butanodiol). Foi calculado o número de mols de OH total da mistura de óleo de mamona e glicerina/1,4-butanodiol e em seguida utilizado o mesmo raciocínio citado acima para determinação da quantidade de TDI necessária. Variações nas razões $[NCO]/[OH]$ foram feitas multiplicando-se a quantidade determinada de TDI pela razão desejada (0.8, 1.0, 1.2 ou 1.4). Catalisadores foram utilizados para acelerar a polimerização do PU, sendo testado inicialmente um catalisador a base de amina e, posteriormente, um catalisador de octanoato de estanho (fornecido por Bettanin S.A.), em porcentagem de 0,1% em massa. Também foram testadas variações sem nenhuma porcentagem de catalisador. A mistura dos reagentes foi realizada em capela, o óleo de mamona pesado diretamente nos copos plásticos, assim como a glicerina, o 1,4-butanodiol e o catalisador. O isocianato (TDI) foi pesado com auxílio de copo Becker e transferido por diferença aos copos plásticos. As misturas foram vigorosamente agitadas com auxílio de bastão de vidro, sendo deixadas para cura em temperatura ambiente por até 24 h, a fim de completar-se a polimerização.

Durante a polimerização dos PUs, um grande empecilho encontrado – a ser descrito em mais detalhes na seção de resultados – foi o alto número de bolhas durante as primeiras tentativas. As bolhas geradas ficam aprisionadas na estrutura do polímero enquanto ocorre o processo de cura,

levando à modificação nas propriedades finais do material. Diferentes métodos foram testados para otimizar o processo e remover as bolhas formadas durante a reação, sendo a aplicação de vácuo aos polióis uma das mais eficientes, por meio da remoção da umidade incorporada a estas substâncias.

4.2. MOLDE

A melhor e mais prática maneira de se formar uma roda de *skateboard* é, ao contrário de outros polímeros que podem ser extrudados, utilizando moldagem por derramamento, e embora moldes de alumínio ofereçam uma produtividade mais alta – há a possibilidade de se fazer um número grande de moldes com menor tempo e esforço – no presente projeto foi escolhido utilizar um material de silicone para fazer o molde, copiando as exatas dimensões de uma roda modelo Falcon 83A, fabricada pela Hondar Skateboards. O material utilizado para confecção do molde foi o PlatSil 73-45, fabricado por MoldFlex®, o qual segundo a própria fabricante “é uma borracha líquida de silicone de cura por poliadição (platina). Excelente reprodução de detalhes e precisão dimensional (não encolhe)”.^[39]

De acordo com as instruções do produto, deve-se misturar 1 parte de A para cada 10 parte de B (1A:10B), sendo B a parte que contém a borracha líquida de silicone e parte A a que contém a platina que ativa o processo de cura (poliadição). As partes foram misturadas utilizando-se 300g da parte B e 30g da parte A. A agitação foi feita utilizando uma espátula e em seguida foi aplicado vácuo na mistura de acordo com as instruções de uso. Para fixar a roda modelo foi utilizado o lado externo de uma placa de Petri, com auxílio de massa epóxi POLYEPOX fabricada por Pulvitec aplicada sobre a circunferência de um dos lados da roda. Após a cura da massa epóxi (cerca de 12 h), a placa foi inserida em um pote plástico com o bocal cortado e o PlatSil 73-45 foi vertido para dentro deste pote, aderindo às superfícies de uma das faces e dos lados da roda, bem como do orifício central que deve comportar o rolamento.

Após 24 h de cura (as instruções indicavam 16 h) o molde estava perfeitamente formado, com o modelo de referência ainda em seu interior. O pote utilizado para a moldagem foi cortado e a placa de Petri retirada juntamente com a massa epóxi, após isso o modelo de referência foi retirado – com o auxílio de espátulas e algum esforço. O molde foi limpo com álcool etílico e finalmente disponibilizado para uso, copiando exatamente as dimensões da referência (Figura 10).



Figura 10: Molde de PlatSil 73-45 ao final do processo de cura, ao lado da roda utilizada como referência.

4.3. PRESSÃO REDUZIDA

Um dos problemas encontrados durante a formulação do PU foi a formação de bolhas no interior e na superfície do material (as bolhas na superfície chegaram a formar uma espuma em algumas amostras, descaracterizando completamente o material para o uso pretendido). As bolhas que se manifestaram somente no interior do PU, no entanto, não são tão prejudiciais a primeira vista, mas definitivamente comprometem a uniformidade do produto bem como a sua qualidade geral. A fim de solucionar este contratempo foi realizada a aplicação de vácuo durante a reação, utilizando para tal um dessecador conectado à uma bomba de vácuo, apresentando bons resultados para as amostras nos copos plásticos de PS, porém, ao tentar-se aplicar o vácuo durante a reação no molde foi constatada uma grande evolução de bolhas e espuma que deixou uma camada indesejada na superfície da peça. Por mais que tal parte indesejada da superfície pudesse ser retirada – com auxílio de uma faca, estilete ou serra – optou-se por aplicar o vácuo à mistura de polióis (ou poliol puro no caso de amostras 100% OM) antes da reação.

4.3.1. Nitrogênio

Para solucionar o problema da aplicação de vácuo durante a reação – formação de uma camada de bolhas e espuma na superfície – foi aplicado vácuo para retirada do ar do dessecador e posterior preenchimento do mesmo com uma atmosfera inerte de N_2 a partir de um cilindro do gás. A presença de uma atmosfera de N_2 evita a reação com a umidade do ar, impedindo a formação das

bolhas formadas durante a rápida aplicação de vácuo, levando uma peça produzida de maneira mais uniforme e com menos bolhas internas.

4.4. FABRICAÇÃO DA RODA

Após diversos testes preliminares em busca da melhor formulação e do melhor método de preparação, foi definida a utilização de pressão reduzida e atmosfera de N₂ durante a cura para eliminação das bolhas. O procedimento foi o seguinte: pesagem e mistura dos polióis (ou polioliol) em recipiente plástico seguido de aplicação de pressão reduzida por 15 min ou até cessar a evolução de bolhas; pesagem e mistura do isocianato no mesmo recipiente plástico, e após vigorosa agitação a mistura foi vertida para o molde e o mesmo colocado dentro de dessecador; conectando a bomba de vácuo ao dessecador, ligá-la para retirada do ar do interior e em seguida – com auxílio de um balão – coletar nitrogênio gasoso de uma saída conectada à um cilindro e preencher o dessecador com atmosfera inerte. Depois de completamente curado, retirar do dessecador e colocar para pós-cura a 60°C em estufa; e, finalmente, retirar a roda do molde.

4.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Dureza Shore A

Uma das técnicas de caracterização mais importantes para o norteamto deste projeto é, sem dúvida alguma, a análise de dureza. Rodas de *skateboard* possuem uma dureza nominal avaliada na escala Shore A, portanto, no presente estudo foi utilizando Durômetro Teclock Shore A (Figura 11) que segue as normas DIN 53505 (*Shore A and Shore D hardness testing of rubber*) e ASTM D-2240 (*Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*). A dureza das rodas foi medida ao longo da circunferência externa, a que entra em contato com o solo, havendo pouca ou nenhuma variação ao longo desta circunferência.



Figura 11: Durômetro Teclock utilizado nas medidas de Dureza Shore A.

A dureza das rodas de skateboard disponíveis no mercado varia entre os 75A e os 101A, rodas de qualidade comprovada foram caracterizadas neste estudo por meio de diversas técnicas (descritas a seguir), as rodas são *Orangatang Kilmer* (83A), *Hondar Falcon* (83A) e *These Wheels* (82A), as durezas indicadas entre parênteses são as durezas nominais dos produtos.

4.5.2. Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Análises na região do infravermelho são métodos muito úteis na química orgânica e de polímeros, pois é possível por meio destas identificar a frequência das vibrações de diversos grupos funcionais, bem como, de ligações duplas e triplas. O FTIR funciona registrando a absorvância ou transmitância ao longo de diferentes frequências, o gráfico final relacionando a absorvância (uma transmitância de 100% equivale a uma absorvância de zero) com diferentes números de onda – correspondentes a diferentes frequências – é chamado de espectro infravermelho.

Neste projeto foi utilizado um espectrômetro FTIR Alpha da marca Bruker, utilizando o acessório ATR (*Attenued Total Reflectance*) que permite a obtenção de espectros diretamente de amostras sólidas. Amostras foram coletadas de três rodas de skateboard de alta apreciação no mercado, sendo retiradas da parte interna radial com auxílio de uma faca, formando pequenos fragmentos de poliuretano. PUs sintetizados no laboratório foram analisados diretamente após retirada do recipiente de plástico (copos de PS). Estas análises podem ajudar a identificar se o poliuretano em questão possui mais segmentos poliéter, ou poliéster, assim como indicar possíveis outros componentes que não tenham reagido com o isocianato.

4.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma ferramenta bastante robusta para caracterização de diversos materiais e pode-se defini-la, de maneira rudimentar, como uma balança conectada a um forno com controle de temperatura. Ao passo em que a temperatura aumenta, a massa do material diminui (este é um comportamento geral, não uma regra) e o equipamento registra precisamente essa perda de massa que pode ocorrer por processos de degradação, oxidação, dessorção, entre outros. No caso dos poliuretanos, normalmente ocorre a degradação destes materiais até no máximo 400°C de modo que massas restantes após esta temperatura são atribuídas à cargas e/ou impurezas presentes no material polimérico.^[40]

As amostras – obtidas da mesma maneira do que as amostras de FTIR citadas acima – foram analisadas em um termogravímetro Discovery TGA (produzido por TA Instruments) utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min em uma faixa de temperatura de 25 a 700°C sob atmosfera de

nitrogênio. Uma massa de cerca de 10mg foi utilizada em cada um dos ensaios, colocada sob um cadinho de alumínio fornecido pela fabricante do equipamento. Com os resultados em mãos foi possível comparar as massas residuais ao final do aquecimento, bem como as temperaturas iniciais de degradação dos compostos que em geral dão um indicativo do grau de cristalinidade dos segmentos rígidos do polímero, de modo que se pode fazer a associação de quanto maior a estabilidade térmica, maior o grau de reticulação do material e por consequência a sua dureza.^[41]

4.5.4. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A análise de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) constitui-se de uma análise térmica muito utilizada para a caracterização de polímeros, na qual uma amostra e uma referência são submetidas a aquecimento (ou resfriamento) e a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura da amostra em comparação a uma referência é monitorada e convertida em fluxo de calor. É possível desta maneira obter dados sobre processos como fusão, vaporização, sublimação, adsorção e absorção, desidratação e oxidação. Uma das propriedades de interesse a ser analisada por meio de DSC é a transição vítrea, também chamada de T_g .^[42]

Foram realizadas análises de amostras de diferentes marcas com alta qualificação e ampla experiência na fabricação de rodas para prática de skateboarding, as amostras foram obtidas da mesma maneira que as amostras fornecidas para análises de TGA. Foram utilizadas pequenos porta-amostras de alumínio especificamente fornecidas pela fabricante do equipamento, chamadas *Tzero Aluminum Pans*. As análises foram realizadas em um calorímetro diferencial de varredura modelo Q20 (TA Instruments) sob atmosfera inerte de N_2 , com uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e faixa de temperatura de 0 e 300°C (amostras comerciais) e de -60 a 300°C (amostras do laboratório). O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes para eliminação da história térmica, sendo que apenas o segundo aquecimento foi considerado para determinação das transições térmicas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS RODAS DE SKATE COMERCIAIS

Na fase de prospecção do trabalho foi utilizado um método que pode ser chamado de “engenharia reversa”, buscando rodas de skate consolidadas no mercado e tentando – por meio de análises térmicas e espectroscópicas – determinar a sua composição. Foram realizadas análises de DSC, TGA e FTIR em três rodas comerciais, de marcas conhecidas pela sua exímia qualidade na formulação do poliuretano para rodas de *skateboard*, as rodas escolhidas foram: Orangatang Kilmer 83A, These Wheels 82A e Hondar Falcon 83A. Estes três modelos apresentam – conforme indicado após o nome do produto – dureza na faixa dos 83A, considerada uma dureza intermediária para rodas de *longboard*. A dureza das rodas comerciais foi medida, não havendo diferença entre o valor nominal da sua dureza e a dureza medida com auxílio de durômetro. Por meio das análises, esperava-se chegar a conclusões a respeito dos tipos de monômero utilizados para fabricação destas rodas.

Esperava-se também realizar análises mecânicas nestes produtos, a fim de determinar propriedades como módulo elástico, resistência à tensão, resistência à ruptura, entre outros. Infelizmente, devido à indisponibilidade dos equipamentos que realizam estas análises, não foi possível a determinação destas propriedades que ajudariam muito na elucidação de um caminho para a produção de poliuretano a partir de óleo de mamona que se equiparasse mecanicamente às amostras comerciais. Tendo em vista esta situação, foi utilizada a dureza como parâmetro principal de comparação entre as amostras comerciais e as fabricadas em laboratório.

5.2. PREPARAÇÃO DE UMA RODA DE SKATEBOARD DE ORIGEM RENOVÁVEL

As primeiras formulações foram testadas utilizando apenas óleo de mamona juntamente ao isocianato na presença – inicialmente – de um catalisador de amina na porcentagem de 0,1%, resultando um poliuretano que apesar das aparentes boas características (formação de um elastômero) ainda apresentava alguns problemas, como por exemplo a formação de bolhas e a baixíssima dureza do material, em torno de 30A (em comparação à dureza desejada de uma roda de skate, em torno de 75A). Para solucionar o problema da dureza, a primeira tentativa foi o aumento da razão $[NCO]/[OH]$ – mais especificamente uma razão de 1,2 – e, a segunda, a incorporação de uma terceira matéria-prima (poliol), inicialmente sendo proposta a glicerina, já que trata-se de um

poliol trifuncional e de fonte renovável. Embora as formulações com razão $[NCO]/[OH]$ mais elevadas apresentassem de fato uma melhora na dureza (elevando-a para aproximadamente 60A), este resultado não pode ser considerado correto, pois as bolhas na superfície do material descaracterizam os testes de dureza, pois há uma variação muito grande dessa propriedade no próprio material quando este apresenta muitas bolhas. O efeito da incorporação de glicerina também mostrou-se de difícil aferição, pois, ao optar-se por adicionar porcentagens de glicerina – 5, 10, 20 e 40% em peso dos polióis – formaram-se ainda mais bolhas conforme aumentava-se a porcentagem de glicerina, devido ao alto número de moléculas de H_2O incorporadas neste material que ao reagir na presença do isocianato levam à formação de CO_2 . Na Tabela 1 estão dispostos detalhadamente os testes realizados na fase inicial em busca de aprimoramento da dureza.

Tabela 1: Descrição dos testes realizados

Método	Descrição
Variação da razão $[NCO]/[OH]$	100% de Óleo de Mamona como poliol e TDI como isocianato. Testadas razões 0,8; 1,0; 1,2; 1,4
Glicerina	Óleo de Mamona e Glicerina combinados como polióis e TDI como isocianato. Testadas proporções 5, 10, 20 e 40% (em peso dos polióis)
1,4-Butanodiol	Óleo de Mamona e 1,4-Butanodiol combinados como polióis e TDI como isocianato. Testadas proporções 5, 10, 15 e 20% (em peso dos polióis)
1,6-Hexanodiol	Óleo de Mamona e 1,6-Hexanodiol combinados como polióis e TDI como isocianato. Testadas proporções 5 e 10% (em peso dos polióis)
Etilenoglicol	Óleo de Mamona e Etilenoglicol combinados como polióis e TDI como isocianato. Testadas proporções 5 e 10% (em peso dos polióis)
MDI	100% de Óleo de Mamona como poliol e MDI como isocianato. Testada razão 1,0
HDI	100% de Óleo de Mamona como poliol e HDI como isocianato. Testada razão 1,0
Carga	100% de Óleo de Mamona como poliol e TDI como isocianato. Carga nas porcentagens 5, 10, 15, 20, 40 e 60% (em peso total do PU)

Na tentativa de buscar uma solução para o problema das bolhas, foi feita a substituição do catalisador, passando a utilizar um catalisador de octanoato de estanho, mantendo a porcentagem de 0,1%. Embora a presença de bolhas tivesse apresentado uma diminuição em função da mudança de catalisador, o problema não foi resolvido por completo. Um dos problemas na utilização de

catalisadores na reação é que ao passo em que as reações de formação do poliuretano se tornam mais rápidas, a reticulação acelerada do polímero torna mais difícil a saída de bolhas do interior do material.

A formação de bolhas em algumas amostras foi tão intensa a ponto de formar espumas na superfície do poliuretano, representando uma total descaracterização do produto, que deveria ser um elastômero. As amostras que formaram espumas foram em sua grande maioria as realizadas sob ação de catalisadores e/ou grandes porcentagens de glicerina. Para resolver o problema das bolhas e poder medir o real ganho de dureza ao tentar-se estas modificações, o óleo de mamona e a glicerina foram submetidos à pressão reduzida por cerca de 24 h antes da preparação da PU, buscando reduzir a quantidade de água livre incorporada na estrutura dessas substâncias. A aplicação do vácuo mostrou-se útil na redução das bolhas, de modo que foi possível medir com maior confiabilidade a dureza dos materiais resultantes, embora pequenas bolhas na estrutura do PU ainda pudessem ser notadas em uma ou outra amostra.

Foi optado também, a fim de reduzir o número de bolhas, a não utilização do catalisador e aplicação de pressão reduzida logo após início da reação – por meio da mistura dos polióis com o isocianato. Deste modo, ao não utilizar catalisadores, as bolhas presentes no interior da mistura possuíam tempo hábil para deixar a estrutura do material por meio da aplicação de pressão reduzida. Para tal, as amostras foram colocadas em dessecador conectado à bomba de vácuo e a mesma foi ligada no início da reação e, após visível evolução das bolhas, desligada para não induzir à formação de espuma.

5.3. APRIMORAMENTO DA DUREZA

Os diferentes métodos usados para o aumento da dureza atingiram, na sua maioria, o objetivo pretendido, embora ainda não chegassem a durezas da ordem dos 75 Shore A, necessárias para a aplicação. O aumento da razão $[NCO]/[OH]$ em PUs formulados com OM puro e TDI, resultou em um significativo aprimoramento da dureza (Figura 12). Curiosamente, o ponto em que se obteve maior dureza (60 Shore A) foi a razão de 1,2 – e não a de 1,4 como era de se esperar – sendo esta considerada a razão ótima para a formulação devido ao menor consumo de TDI. O motivo para este comportamento é provavelmente a presença de moléculas de isocianato que não reagem com o poliól, mas sim com a umidade do ambiente durante o processo de pós-cura. Já a razão 1,2 apresentou melhores resultados pelo fato de aumentar o grau de reticulação do polímero, com um conseqüente aumento dos domínios rígidos do material, bem como da dureza.

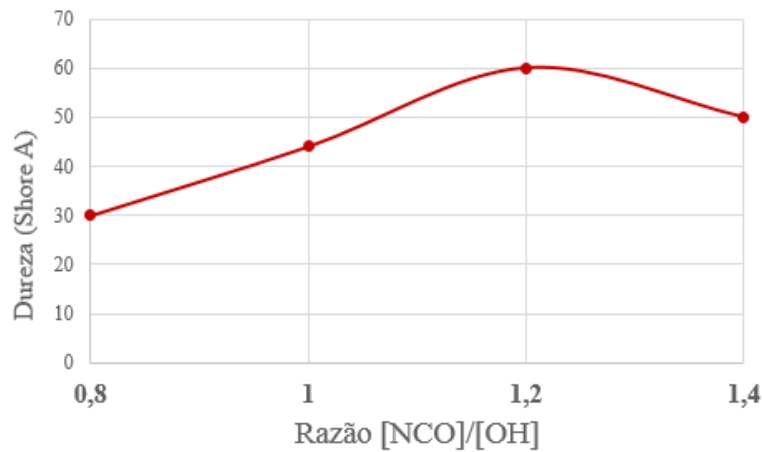


Figura 12: Comportamento da Dureza em relação à razão [NCO]/[OH].

Também foi aferido o aprimoramento da dureza com relação à porcentagem de carga incorporada ao PU, mantendo-se a razão $[NCO]/[OH] = 1,2$. Embora presente, de fato, um aumento de dureza ao empregar-se uma porcentagem de carga de rejeito de barragem de mineração, este é bastante inferior ao aumento proporcionado pela modificação da razão $[NCO]/[OH]$. Mesmo não havendo um substancial ganho de dureza ao utilizar-se o rejeito de barragem, a sua incorporação serve para aumentar o apelo sustentável conferido ao produto, bem como conferir cor à peça – as formulações com a carga de rejeito de barragem apresentam uma coloração preta. O material apresentou excelente dispersão na mistura de polióis, por meio de agitação manual. A dureza das amostras contendo 10% de carga foi aproximadamente a mesma das que continham 20%, demonstrando que os 10% sejam a porcentagem otimizada para o aumento de dureza, conforme detalhado na Figura 13.

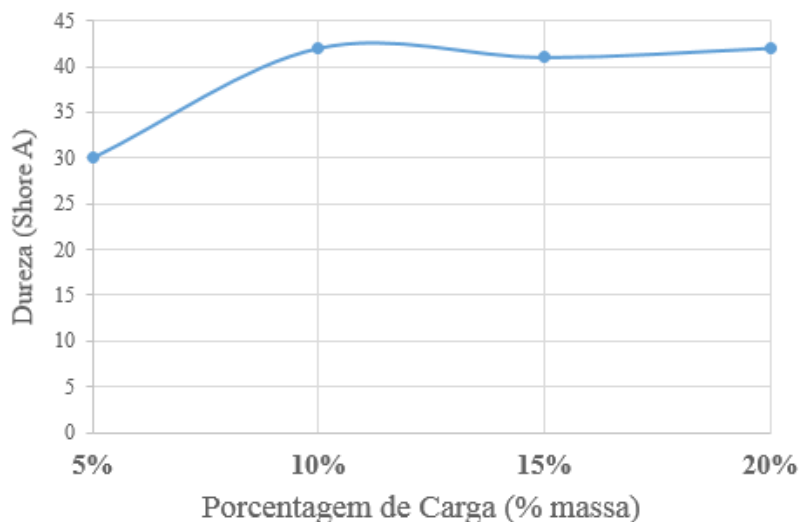


Figura 13: Comportamento da Dureza em relação à porcentagem de rejeito de barragem (em % do peso total).

5.4. INFRAVERMELHO

Análises na região do infravermelho revelam informações a respeito das vibrações das ligações de uma molécula, principalmente de compostos orgânicos, sendo capaz de detectar uma gama enorme de movimentos de grupos funcionais. No processo de engenharia reversa aplicado à rodas de grandes marcas, foi possível identificar uma série de picos no espectro que correspondem à diferentes partes das cadeias poliméricas de poliuretano. Na Figura 14 é possível ver a comparação dos espectros de infravermelho de três marcas diferentes de rodas com dureza equivalente (83A, 82A e 83A). As três marcas apresentaram notável similaridade, sendo que a amostra da roda Falcon 83A possui duas bandas de menor intensidade – em relação à Kilmer e These - na região de 2900-2800 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de estiramentos simétrico e assimétrico do C-H de compostos alifáticos.

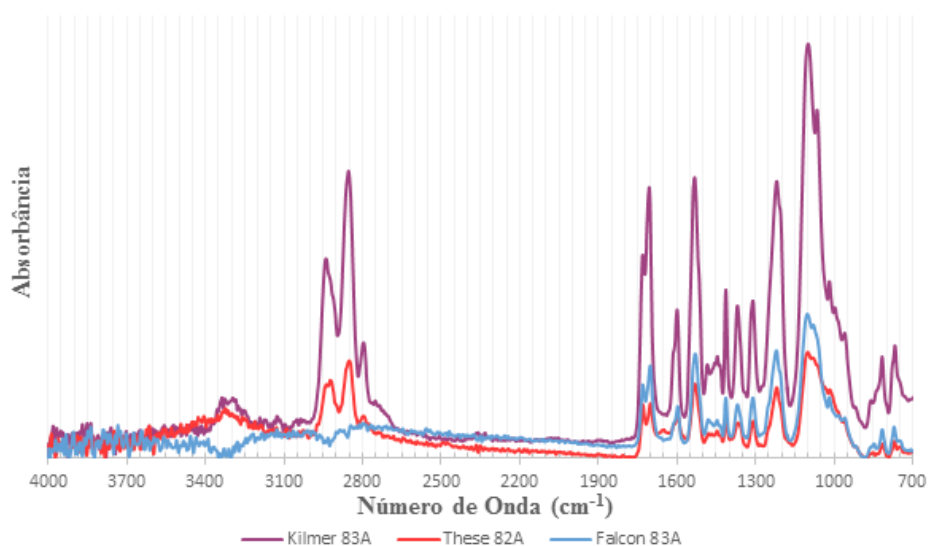


Figura 14: Espectro de Infravermelho das rodas Orangatang Kilmer 83A, These Wheels 82A e Hondar Falcon 83A.

Também é possível observar uma série de bandas intensas na região de 1750 a 700 cm^{-1} . Em 1750 e 1700 cm^{-1} aproximadamente correspondem à vibração da carbonila da ligação uretano, a banda em 1600 cm^{-1} corresponde à ligação dupla de anéis aromáticos. Na região de 3300 cm^{-1} aparecem as bandas características da vibração N-H de uretanas.

Utilizando um método baseado na comparação do espectro infravermelho contra uma base de dados, disponível nas bibliotecas do equipamento de análise, foram identificados como polímeros do tipo poliéter (com altas porcentagens de correspondência), todas as 3 amostras.

Também foram realizadas análises de FTIR em três amostras sintetizadas no laboratório, utilizando como poliol o óleo de mamona e como isocianato o TDI. As amostras foram preparadas

da seguinte maneira: 10 g de óleo de mamona, 3,6 g de TDI (amostra OM, razão $[NCO]/[OH] = 1,2$); 10 g de óleo de mamona, 1 g de 1,4-butanodiol, 4,64 g de TDI (amostra BD, razão $[NCO]/[OH] = 1,0$); 10 g de óleo de mamona, 1,44 g de rejeito de mineração, 3 g de TDI (amostra CA, razão $[NCO]/[OH] = 1,0$, carga de 10% do peso total). Os espectros das análises estão representados na Figura 15.

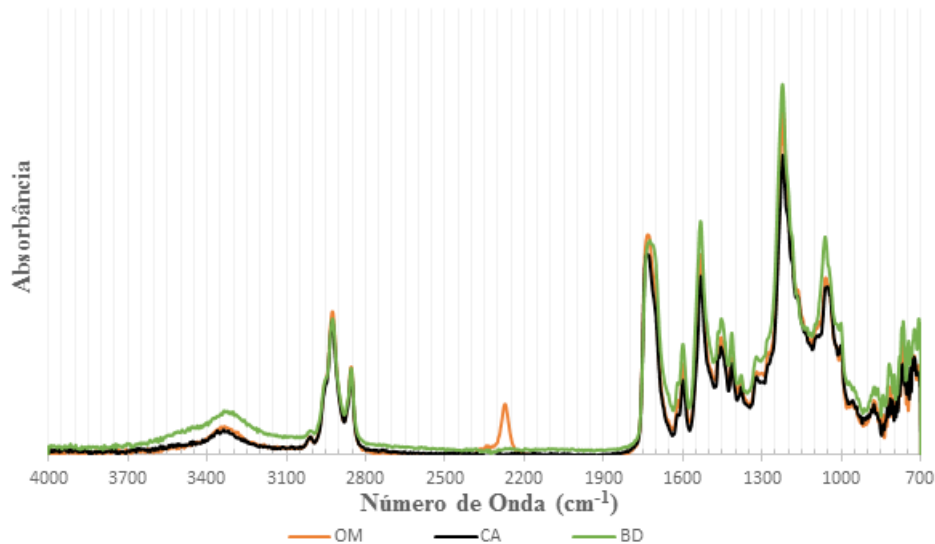


Figura 15: Espectro de Infravermelho das amostras OM, CA e BD.

O resultado não demonstrou grande similaridade com o espectro obtido na Figura 14, principalmente na região de 1600 a 1000 cm^{-1} . É de se esperar a aparição de bandas referentes à ligações C-O de grupamentos éster, presentes nos triglicerídeos do óleo de mamona, o que podemos identificar na região de aproximadamente 1200 cm^{-1} . Novamente, os picos referentes à vibrações do grupo carbonila aparecem na região de 1700 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} . Uma notável diferença entre os espectros das Figuras 14 e 15 é que as amostras preparadas em laboratório apresentam intensidade relativa do pico das vibrações C-H (em torno de 2900 cm^{-1}) menor do que as amostras de rodas da Figura 14. Por fim, destaca-se o pequeno pico da amostra OM na região de 2250 cm^{-1} que não aparece nas amostras CA e BD, pico este que muito provavelmente corresponde à vibração NCO do isocianato livre, pois a amostra OM apresenta razão $[NCO]/[OH]$ igual a 1,2 – ou seja, um excesso de isocianato – diferentemente das amostras CA e BD.

5.5. ANÁLISES TÉRMICAS

Além das amostras de rodas comerciais foram analisadas também amostras de três composições testadas em laboratório: as amostras OM, BD e CA citadas no item 5.4. Devido à indisponibilidade do equipamento que realiza as análises de TGA, não foi possível obter os dados termogravimétricos das amostras feitas em laboratório, já que as análises das rodas comerciais foram realizadas muito antes do início dos testes em laboratório. Outra diferença importante foi que nas análises de DSC, enquanto as amostras comerciais foram resfriadas à 0°C, as do laboratório foram resfriadas até -60°C, oferecendo uma maior amplitude para determinação da transição vítrea (T_g) dos materiais.

Por meio do programa que acompanha o equipamento de análise (DSC Q20), o TA Universal Analysis, foi possível determinar a T_g das amostras CA e OM. Infelizmente na janela de temperatura utilizada não foi possível visualizar a T_g da amostra BD, de modo que o resultado da mesma não foi apresentado neste trabalho. A T_g pode ser demonstrada por meio do ponto de *onset*, onde começa a transição ou por meio do ponto de inflexão, localizado na metade da transição. Os pontos de *onset* e de inflexão de cada uma das transições vítreas foram demarcados nos termogramas das respectivas amostras (Figura 16).

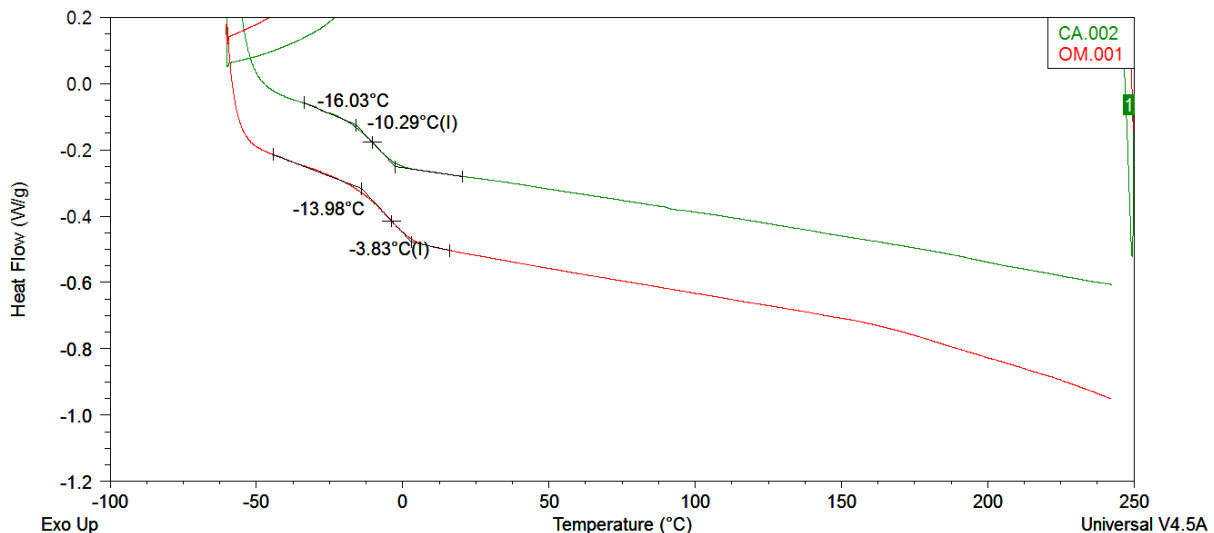


Figura 16: Termogramas de DSC das amostras CA e OM.

De acordo com o resultado destas análises, podemos perceber que a utilização de uma carga, neste caso o rejeito de mineração, favoreceu uma diminuição na temperatura da transição vítrea, passando de -3,83°C (pelo ponto de inflexão) para -10,29°C com a utilização de 10% da carga, de

modo que é uma característica desejável já que a amostra CA apresenta uma maior janela de temperatura na qual o material exibirá comportamento viscoelástico.

As transições vítreas das amostras comerciais não foram detectadas na faixa de temperatura analisada (0°C a 300°C), muito provavelmente devido ao fato de estarem localizadas abaixo dos 0°C, deste modo, os termogramas também foram suprimidos do trabalho por não apresentarem informação útil às conclusões do projeto.

Análises termogravimétricas das amostras comerciais servem para indicar porcentagem de resíduo após o aquecimento (normalmente cargas, minerais, impurezas, etc.), bem como, a estabilidade térmica dos materiais. Por meio da visualização do termograma (Figura 17) – feita novamente com auxílio do programa TA Universal Analysis – foram determinadas as porcentagens de massa restante após aquecimento até 700°C. As três amostras apresentaram comportamento muito similar. O resíduo após o aquecimento se encontra muito próximo: 2,702% (Orangatang Kilmer), 0,7750% (Hondar Falcon) e 0,6391% (These Wheels), ou seja, praticamente nenhuma carga ou resíduo mineral na estrutura do polímero. A estabilidade térmica das três amostras também é muito similar, de modo que a degradação começa a ocorrer a partir de 280°C para a amostra Kilmer e a partir de aproximadamente 300°C para as outras amostras.

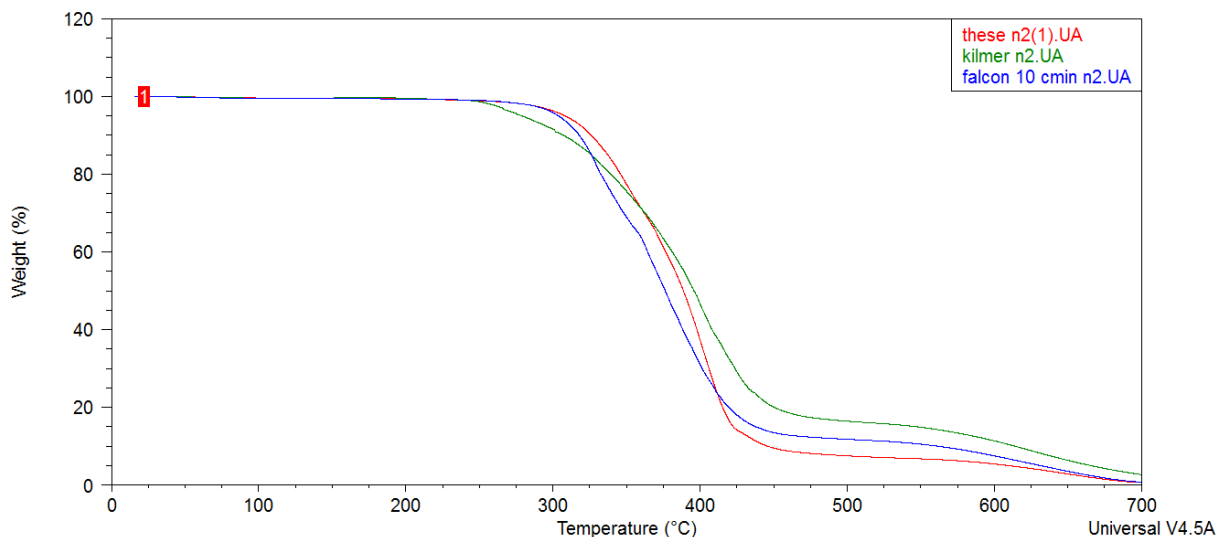


Figura 17: Termogramas de TGA das amostras Kilmer, Falcon e These.

Também é possível visualizar o termograma referente a derivada termogravimétrica (Figura 18), ou seja, a derivada da porcentagem de massa plotada em função da temperatura. Com estes dados é mais evidente a região na qual ocorre a maior perda de massa, neste caso de 300°C a 450°C. Por meio deste gráfico, pode-se inferir que a perda de massa da amostra Falcon exibe mais etapas do que as amostras Kilmer e These, evidenciado pelo desdobramento dos picos da DTG.

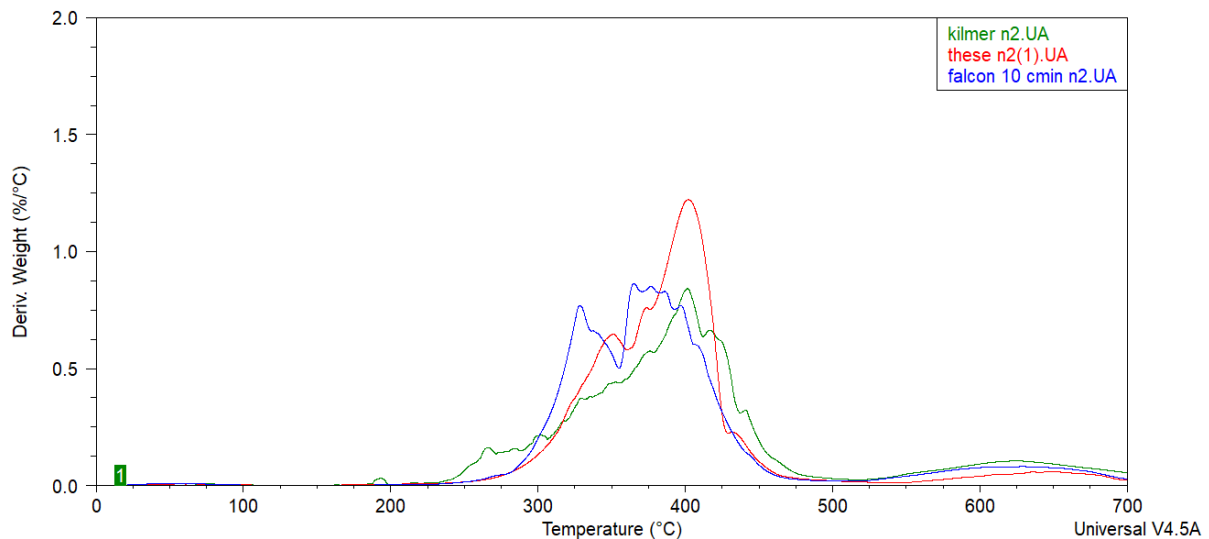


Figura 18: Curva DTG das amostras Kilmer, Falcon e These.

5.6. FABRICAÇÃO DA RODA UTILIZANDO MOLDE

A confecção das rodas foi feita seguindo o procedimento descrito no item 4.4 e utilizando as quantidades descritas na Tabela 2, sendo importante destacar que a massa utilizada foi inferior à massa total descrita na tabela, que serve como indicativo das proporções utilizadas para realizar a mistura que foi posteriormente vertida no molde. A quantidade exata utilizada em cada roda fabricada não pode ser descrita com precisão absoluta, pois foi utilizado um volume da mistura correspondente ao volume disponível no molde, sobrando uma pequena porcentagem no recipiente utilizado para homogeneização do material.

Tabela 2: Quantidades de reagentes utilizadas na confecção das rodas.

Composição	Óleo de Mamona	1,4-Butanodiol	Carga	TDI
Óleo de Mamona (razão $[NCO]/[OH] = 1,0$)	100 g	-	-	30 g
Óleo de Mamona (razão $[NCO]/[OH] = 1,2$)	100 g	-	-	36 g
Óleo de Mamona + 1,4-Butanodiol (10%) (razão $[NCO]/[OH] = 1,0$)	90 g	10 g	-	46,4 g
Óleo de Mamona + 1,4-Butanodiol (10% poliol) + Rejeito de Mineração (10% total) (razão $[NCO]/[OH] = 1,0$)	90 g	10 g	16,3 g	46,4 g

Foram feitas 4 variações das rodas ao longo do trabalho deste projeto: uma utilizando apenas óleo de mamona como polioli e uma razão $[NCO]/[OH] = 1,0$; outra utilizando apenas óleo de mamona como polioli e uma razão $[NCO]/[OH] = 1,2$; outra utilizando como polioli uma mistura de 90% de óleo de mamona com 10% de 1,4-butanodiol; por fim, uma roda de composição de polioli 90% óleo de mamona, 10% 1,4-butanodiol e carga de rejeito de mineração de 10% do total (porcentagem total do poliuretano, somando-se à massa de polioli também a massa de isocianato). Na Tabela 3, estão resumidos os resultados de dureza para as rodas confeccionadas, sendo esta propriedade medida com auxílio de durômetro Teclock Shore A na circunferência externa da roda, ou seja, a parte que entrará em contato com o solo.

Tabela 3: Dureza das rodas confeccionadas.

Composição	Dureza
Óleo de Mamona (razão $[NCO]/[OH] = 1,0$)	40A
Óleo de Mamona (razão $[NCO]/[OH] = 1,2$)	53A
Óleo de Mamona + 1,4-Butanodiol (10%) (razão $[NCO]/[OH] = 1,0$)	90A
Óleo de Mamona + 1,4-Butanodiol (10% polioli) + Rejeito de Mineração (10% total) (razão $[NCO]/[OH] = 1,0$)	80A

À exceção das rodas fabricadas utilizando óleo de mamona puro como polioli, os resultados obtidos mostraram-se altamente satisfatórios, de modo que foi possível obter a característica desejada ao início do projeto: atingir níveis de dureza acima de 75A utilizando o 1,4-Butanodiol como extensor de cadeia. Um pequeno aumento da dureza pôde ser notado ao comparar as rodas de razão $[NCO]/[OH]$ 1,0 e 1,2, não sendo o suficiente para atingir a dureza desejada. A incorporação do rejeito de mineração mostrou resultados excelentes em termos de dispersão deste material e mesmo que isto não tenha sido planejado, apresentou um diferencial na sua coloração (preta) conferindo opacidade à peça e mascarando as bolhas em seu interior, embora tenha diminuído um pouco a dureza em relação à roda confeccionada sem o resíduo. A diminuição da dureza se deve à diminuição do percentual total de 1,4-Butanodiol na composição do material, causada pelo acréscimo do resíduo de mineração de carvão. De fato, o grande diferencial do material produzido é a alta porcentagem de incorporação do óleo de mamona na formulação, chegando a compor mais de 50% do peso total final das rodas.

É nítido que tanto o método quanto a formulação necessitam ainda de aprimoramento, principalmente no que tange às propriedades elásticas do material, notadamente a resiliência, além de ser necessário uma melhoria no processo de eliminação das bolhas. No entanto, fica bastante clara a possibilidade da produção de uma roda de *skateboard* a partir de material de fonte renovável – óleo de mamona – e mesmo não sendo comparável às rodas disponibilizadas pelas empresas mais conceituadas do mercado, é um produto bom o suficiente para competir com empresas cujos produtos não são dos mais “refinados”, considerando a qualidade dos PUs disponibilizados por muitas empresas.



Figura 19: Produto final do projeto, rodas de PU a base de óleo de mamona.

6. AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROJETO

Os custos decorrentes da fabricação de um conjunto completo de rodas de skateboard foram analisados em função de suas matérias-primas. Foi considerada a formulação obtida utilizando 10% de 1,4-butanodiol, em peso dos polióis, como a formulação definitiva, pois esta foi a que obteve melhor resultado de dureza durante os testes realizados. Foram solicitadas cotações de diversos fornecedores, na Tabela 4 estão compilados estes dados, mostrando apenas os fornecedores de menor custo/kg. Foram listados dois fornecedores de 1,4-butanodiol, um do mercado nacional (Carvalhaes Produtos para Laboratório LTDA) e outro do mercado internacional (Hefei TNJ Chemical Industry Co. Ltd. da China). Apesar do preço/kg do fornecedor chinês de 1,4-butanodiol ser muito mais atrativo, os custos de importação e frete, além do pedido mínimo (200 kg) pesam contra a utilização deste fornecedor.

Tabela 4: Custos das matérias-primas para a fabricação da roda.

Produto	Custo por kg (R\$)	Quantidade	Fornecedor
Óleo de Mamona	18,73	18 L	Campestre
TDI	14,45	250 kg	OPG Química
1,4-Butanodiol	232,94	10 L	Carvalhaes
1,4-Butanodiol	19,32*	200 kg	Hefei TNJ

* \$ 5,00 convertidos para R\$ em 27/06/2019.

Um conjunto completo de rodas para *skateboard* compreende 4 rodas individuais exatamente idênticas em dimensões, formato e composição. Foram utilizadas como fórmula base as seguintes quantidades de matéria-prima: 90 g de óleo de mamona, 10 g de 1,4-butanodiol e 45 g de TDI para cada roda individual, o que representa um custo de R\$ 1,68 (OM) + R\$ 2,33 (1,4-BD) + R\$ 0,65 (TDI) totalizando R\$ 4,66 por roda, ou seja, R\$ 18,64 por conjunto completo. Este cálculo foi realizado desconsiderando a utilização do resíduo de mineração, o que causaria uma diminuição do preço final devido à menor demanda das quantidades de matéria-prima para obter-se a mesma massa de produto. Tendo em vista que o rejeito de mineração de carvão é um resíduo, ele não possui custos, Ao comparar com os valores praticados no mercado nacional, veríamos uma pequena margem de lucro, já que as rodas de PU mais baratas são vendidas a partir de R\$ 50,00 o conjunto.

Porém, ao fazer um exercício de projeção, caso se consiga um aprimoramento da resiliência da roda, assim como um aperfeiçoamento do processo para produzir uma peça capaz de competir e se equiparar em termos de qualidade às mais renomadas do mercado, o preço por conjunto de rodas consideradas “de qualidade” não é menor do que R\$ 120,00.

Para tal, seria necessário um trabalho de pesquisa voltado ao aprimoramento da resiliência do material, para que possa apresentar um “rebote” (*rebound*) alto, devolvendo energia ao processo de rotação das rodas. Ao se buscar este tipo de aprimoramento, provavelmente seria gerado um custo adicional de matérias-primas, porém, este seria compensado pelo aumento no preço de revenda do produto. Mesmo sem poder competir no mesmo patamar de grandes empresas, a peça desenvolvida durante este projeto apresenta como diferencial o emprego do óleo de mamona em sua composição, mais precisamente a sua origem renovável, que pode ser explorada comercialmente, bem como a incorporação do rejeito de barragem de mineração como carga que aumenta este apelo comercial de maneira acentuada, sem contar a diminuição de custo de matérias-primas ao incorporar-se este resíduo na formulação.

Em caso de automação do projeto, seriam necessários equipamentos específicos para dosagem de materiais de dois (ou mais) componentes, divergindo muito em valor dependendo das necessidades específicas do poliuretano em questão. Para se ter uma noção, uma máquina dosadora de PU fabricada pela SULPOL Indústria Metalúrgica LTDA está disponível por valores a partir de R\$ 120.000,00 variando conforme as necessidades específicas do cliente.

7. CONCLUSÃO

Por meio das tentativas demonstradas ao longo deste projeto, é possível afirmar que a formulação e fabricação de uma roda de poliuretano a base de óleo de mamona para prática de *skateboarding* é completamente factível, devendo-se buscar o ajuste das propriedades mecânicas desejadas por meio de variações na composição tanto de polióis, como de isocianatos e outros componentes, tais quais cargas, extensores de cadeia, agentes reticuladores, entre outros. Durante o curso do trabalho, foram contornadas dificuldades como a formação de bolhas e espuma na superfície dos poliuretanos, causadas conjuntamente pelo excesso de umidade presente no óleo e outros fatores.

A dureza é uma das características mais marcantes de uma roda de *skateboard*, sendo ela o parâmetro responsável por orientar o tipo de roda mais adequado à cada modalidade de *skate*. Cabe aqui destacar, que o objetivo do projeto era o desenvolvimento de uma roda voltada à prática do *longboarding*, na qual exige-se uma roda de PU menos duro e mais resiliente do que as rodas voltadas à prática do *street skateboarding*. Buscando-se atingir durezas da ordem de 75 Shore A, podemos afirmar que o objetivo foi cumprido, resultando em uma peça com a dureza desejada e ao mesmo tempo mantendo a ideia central do projeto, a de utilizar um poliálcool de origem renovável – óleo de mamona – como principal componente do material. Ao atingir-se este objetivo, abrem-se inúmeras possibilidades para o aprimoramento deste material, bem como, fica demonstrada a viabilidade de se utilizar um número cada vez maior de polímeros bio-baseados nas mais diversas aplicações e segmentos de mercado.

A roda considerada produto final do projeto foi confeccionada seguindo os métodos descritos, com aplicação de vácuo e utilização de molde de silicone, resultando em uma roda de *skateboard* perfeitamente modelada apresentando uma dureza de 90A. Embora ainda precise ser otimizado, o método de preparo da roda foi simples, prático e dispensou a necessidade de equipamentos sofisticados para a sua produção “artesanal”. A incorporação de rejeito de barragem de mineração proporciona um aumento ainda maior do apelo ecológico promovido pelo material, assim como demonstra a possibilidade de se propor uma função útil a um material tão subutilizado, abrindo portas para a incorporação deste resíduo em outros materiais, o que pode contribuir – ainda que com limitações – para a resolução de um dos maiores problemas ambientais do nosso país.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MIRABAL, A. S.; SCHOLZ, L.; CARUS, M. **Bio-based Polymers in the World Capacities, Production and Applications: Status Quo and Trends towards 2020**. Estudo de Mercado. Disponível em <http://bio-based.eu/market_study/media/files/13-06-21MSBiopolymersExcerpt.pdf>. Acesso em: 17 de junho 2019.
- [2] LUONG, N. D.; SINH, L. H.; MINNA, M. Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties. **European Polymer Journal**, v. 81, p. 129-137, 2016.
- [3] YEGANEH, H. Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol. **European Polymer Journal**, v. 40, ed. 6, p. 1233-1238, 2004.
- [4] DAS, S. Insight on Castor Oil Based Polyurethane and Nanocomposites: Recent Trends and Development. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 56, ed. 14, p. 1556-1585, 2017.
- [5] PETROVIĆ, Z. S. Polyurethanes from Vegetable Oils. **Polymer Reviews**, v. 48, p. 109-155, 2008.
- [6] PFISTER, D. P. et al. Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes. **ChemSusChem**, v. 4, ed. 6, p. 703-717, 2011.
- [7] HABLOT, E. et al. Polyurethanes Based on Castor Oil: Kinetics, Chemical, Mechanical and Thermal Properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, ed. 11, p. 922-929, 2008.
- [8] SEYMOUR, R. B.; KAUFFMAN, G. B. Polyurethanes: A class of modern versatile materials. **Journal of Chemical Education**, v. 69, n. 11, p. 909-910, 1992.
- [9] THOMAS, B.; MARTINEZ, S.; HADFIELD, M.; Potential Application Of Recycled Plastic Materials As A Replacement For Polyurethane Wheels. **Tribology and Design II**, v. 76, 99-111, 2012.
- [10] BLACHE, H.; MÉCHIN, F. et al. New bio-based thermoplastic polyurethane elastomers from isosorbide and rapeseed oil derivatives. **Industrial Crops and Products**, v. 121, p. 303-312, 2018.
- [11] RAMAN, S. N. Elastomeric Polymers for Retrofitting of Reinforced Concrete Structures against the Explosive Effects of Blast. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, p. 1-8, 2012.
- [12] SALIMON, J. et al. Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Malaysian Castor Bean *Ricinus communis* L. Seed Oil. **Sains Malaysiana**, v. 39, ed. 5, p. 761-764, 2010.

- [13] YUSUF, A. K.; MAMZA, P. A. P. et al. EXTRACTION AND CHARACTERIZATION OF CASTOR SEED OIL FROM WILD RICINUS COMMUNIS LINN. **International Journal of Science, Environment and Technology**, v. 4, n. 5, p. 1392-1404, 2015.
- [14] MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, ed. 1, p. 10-30, 2010.
- [15] BAO, L-H.; MA, H-T. Preparation of Temperature-Sensitive Polyurethanes Based on Modified Castor Oil. **FIBERS & TEXTILES in Eastern Europe**, v. 25, ed. 3 (123), p. 34-39, 2017.
- [16] JAISANKAR, S. N.; LAKSHMINARAYANA, Y. et al. Modified Castor Oil Based Polyurethane Elastomers for One-Shot Process. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 35, ed. 5, p. 781-789, 1996.
- [17] CUADRADO, T. R.; WILLIAMS, J. J. Polyurethane Elastomers from TDI nad Castor Oil. **Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia**, v. 2, ed. 1, p. 61–68, 1986.
- [18] DAS, S.; PANDEY, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization. **Materials Express**, v. 5, p. 377-389, 2015.
- [19] HEJNA, A. et al. The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 113-125, 2017.
- [20] CANGEMI, J. M. et al. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil. **Polímeros**, v. 18, n. 3, p. 201-206, 2008.
- [21] WANG, H. J.; RONG, M. Z.; ZHANG, M. Q. et al. Biodegradable foam plastics based on castor oil. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 2, p. 615-623, 2008.
- [22] SILVA, B. B. R.; SANTANA, R. M. C.; FORTE, M. M. C. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 30, ed. 7, p. 559-565, 2010.
- [23] DATTA, J.; KOSIOREK, P.; WŁOCH, M. Synthesis, structure and properties of poly(ether-urethane)s synthesized using a tri-functional oxypropylated glycerol as a polyol. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 128, ed. 1, p. 155-167, 2017.
- [24] SOMANI, K. Polyol from castor oil and epoxy resin for PU Coatings. **European Coatings Journal**, ed. 11, p. 35-40, 2003.
- [25] VARMA, A. J.; DESHPANDE, M. D.; NADKARNI, V. M. Morphology and mechanical properties of silicate filled polyurethane elastomers based on castor oil and polymeric MDI. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 132, ed. 1, p. 203-209, 1985.
- [26] NUNES, R. C. R.; FONSECA, J. L. C.; PEREIRA, M. R. Polymer–filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer. **Polymer Testing**, v. 19, ed. 1, p. 93-103, 2000.

- [27] COSTA, A. P. O.; PETZHOLD, C. L. et al. Synthesis and Characterization of Composites of Polyurethanes Obtained with Soybean Polyol/ TDI/ Minerals Fillers. **Revisa Virtual de Química**, v. 9, n. 4, p. 1434-1448, 2017.
- [28] ZHANG, M. et al. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 135-143, 2014.
- [29] ALTAFIM, R. A. C.; MURAKAMI, C. R. et al. The Effects of Fillers on Polyurethane Resin-based Electrical Insulators. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 187-191, 2003.
- [30] GRZYCZAK, M. **Compósito polimérico reciclado/reforçado com resíduo de carvão mineral**. 2018. 130 f. Qualificação (Doutorado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- [31] CHUN, B. C.; CHONG, M. H.; CHUNG, Y-C. Effect of glycerol cross-linking and hard segment content on the shape memory property of polyurethane block copolymer. **Journal of Materials Science**, v. 42, ed. 16, p. 6524-6531, 2007.
- [32] TAN, A. C. W.; POLO-CAMBRONELL, B. J. et al. Design and development of low cost polyurethane biopolymer based on castor oil and glycerol for biomedical applications. **Biopolymers**, v. 109, ed. 2, p. 1-10, 2017.
- [33] TERAMOTO, N. et al. Biodegradable polyurethane elastomers prepared from isocyanate-terminated poly(ethylene adipate), castor oil, and glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, ed. 6, p. 3199-3204, 2010.
- [34] **Butanediol, 1,4- Process by Davy Process Technology**. Disponível em <<http://www.processengineer.info/petrochemical/butanediol-14-process-by-davy-process-technology.html>>. Acesso em: 19 de junho 2019.
- [35] BLACKWELL, J.; GARDNER, K. H. Structure of the hard segments in polyurethane elastomers. **Polymer**, v. 20, ed. 1, p. 13-17, 1979.
- [36] BLACKWELL, J.; NAGARAJAN, M. R.; HOITINK, T. B. The Structure of the Hard Segments in MDI/diol/PTMA Polyurethane Elastomers. **Urethane Chemistry and Applications**, p. 179-196, 1981.
- [37] **DERWENT Innovation Index®**. Base de Dados. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acesso em: 26 de junho 2019.
- [38] SHANGHAI SHIPENG POLYURETHANE SCI&TECH; SUN, S. **Polyurethane composite material for sport skateboard, is reinforced composite material composed of hydroxyl-terminated polyol, aliphatic amine polymer and/or aromatic amine polymer, seed fat, plasticizer, catalyst, antioxidant**. CN101481498-A; CN101481498-B, 5 fev. 2009. Disponível em <<https://patents.google.com/patent/CN101481498B/en>>. Acesso em: 25 de junho 2019.

- [39] MOLDFLEX®. **PlatSil 73-45 – Silicone Líquido para moldes**. Disponível em <<https://www.moldflexmodelagem.com/silicone-liquido-para-moldes-platsil73-45>>. Acesso em: 12 de maio de 2019.
- [40] MONTEAVARO, L. L.; RIEGEL, I. C.; PETZHOLD, C. L.; SAMIOS, D. Thermal Stability of Soy-based Polyurethanes. **Polímeros**, v. 15, n. 2, p. 151-155, 2005.
- [41] CORCUERA, M. A.; RUEDA, L. et al. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, ed. 1, p. 2175-2184, 2010.
- [42] PETROVIĆ, Z. S.; FAJNIK, D. Preparation and properties of castor oil-based polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, ed. 4, p. 1031-1040, 1984