

**POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA:
De Meio Ambiente a Biocompatibilidade.**

Bruno Rafael Marques

Lucas José Rossinoli Martins

Orientador: Francisco de Assis Andrade.

Lins – SP
2009

POLIURETANO DERIVADO DE ÓLEO DE MAMONA:

De Meio Ambiente a Biocompatibilidade.

Resumo:

As preocupações com o meio ambiente e os avanços tecnológicos na área biológica, abrem espaços no mercado para tecnologias alternativas. Uma delas é o poliuretano preparado a partir de óleo de mamona, patenteado pelo Professor Gilberto O. Chierice do Instituto de Química da USP de São Carlos, tem sido uma ótima opção na fabricação de próteses, reconhecido internacionalmente como biomaterial. Título esse concedido pelo fato desse polímero não apresentar nenhum tipo de rejeição quando em contato com tecidos vivos, e ainda podendo ser utilizado como matéria prima de objetos biodegradáveis. Esse trabalho tem como objetivo expor alguns conceitos sobre poliuretanos em geral e derivados de óleo de mamona.

Palavras-chave: Poliuretano, biocompatível, biodegradável.

Introdução

O homem moderno tem hoje sua atenção voltada para as questões ambientais. Na preocupação com a preservação do meio ambiente, nos vemos em um cenário de busca constante por tecnologia limpa, com a intenção de minimizar os prejuízos que nossa existência trás ao planeta.

As plantas oleaginosas tem sido uma boa alternativa. O óleo de soja é utilizado na produção de biodiesel, podendo ser misturado em altas proporções no diesel de petróleo, diminuindo assim significativamente a emissão de poluentes na atmosfera.

O óleo de mamona, extraído do fruto da mamona (*Ricinus communis* L.) um arbusto popular em quase todo o mundo principalmente nas regiões tropicais, é utilizado na obtenção de um polímero com propriedades fantásticas conhecido como Poliuretano, que apresenta caráter biodegradável, minimizando um dos grandes problemas que enfrentamos em relação ao lixo, pois os plásticos em geral possuem período de degradação muito longo, de 100 a 450 anos, dependendo do material. O Poliuretano de óleo de mamona ganhou recentemente o reconhecimento internacional como biomaterial, por apresentar compatibilidade com tecidos vivos, e tem sido utilizado com sucesso na medicina para fabricação de próteses.

Neste trabalho serão detalhados alguns conceitos sobre a obtenção desse polímero de grande importância no cenário mundial. Utilizando métodos bibliográficos de pesquisa com intenção de valorizar as novas tecnologias.

1. Poliuretanos

1.1 Origem e Utilização no mercado

Em 1848 o químico francês Charles Adolphe Würtz descobriu que os grupos isocianatos reagem quantitativamente com os grupos hidroxilas primárias dando origem a grupos uretanos. Por quase um século essas reações se limitaram a simples experimentos de laboratório. Até que em 1937 o alemão Dr. Otto Bayer e colaboradores levaram o poliuretano à escala industrial.

Atualmente o poliuretano tem sido usado em diversas áreas da indústria devido à possibilidade de obter esse polímero com uma grande diversidade de

propriedades físicas, sendo possível obter infinitas variações de características pela combinação de matéria prima de diferentes propriedades químicas, como por exemplo, a escolha entre os diversos tipos de isocianatos aromáticos e alifáticos encontrados no mercado, esse assunto será retomado no decorrer desse trabalho.

Em 2002 o consumo mundial de PU's já atingia a ordem de 10 milhões de toneladas, ocupando a sexta posição, com cerca de 5% do mercado de plásticos mais vendidos. Na América Latina desde os anos 90 o mercado cresceu de 240 mil toneladas para 600 mil toneladas anuais. (VILAR, 2005, p. 1.1-1.4) Veja na tabela abaixo a demanda de PU's por região:

Tabela 1: Demanda de PU por região (1000 t)

Região	1998	2002	2006
Nafta	2.350	2.855	3.265
América do Sul	449	405	450
Oriente	706	680	710
Japão	535	520	535
China	813	1.802	2.409
MEAF	415	485	520
Europa Ocidental	2.620	3.017	3.277
Europa Oriental	315	400	487
Total	8.203	10.164	11.654

Vilar, Walter Dias 2005, p.1.2.

Os PU's na forma de espumas flexíveis, rígidas, revestimentos, elastômeros, fibras, etc, representam cerca de 20 kg do material utilizados em carros de passeio. (VILAR, 2005, p. 1.2) Veja na tabela abaixo alguns dos seguimentos onde são empregados os poliuretanos, e as estimativas de crescimento para o ano de 2010:

Tabela 2: Mercado mundial de PU (%) em 2001 e 2010

Produto/ Aplicação	2001	2010
Colchões & estofados	32	26
Calçados	6	6
Elastômeros & RIM	6	7
Espumas moldadas	15	17
Revestimentos, Adesivos & Selantes	18	19
Construção	17	24
Equipamentos (isolamento térmico)	6	5

Vilar, Walter Dias, 2005, p.1.3.

Assim o poliuretano é considerado um dos polímeros mais populares do mundo atual, com uma grande e crescente atuação no mercado nas mais diversificadas áreas. Sem falar nas propriedades fantásticas que se pode obter nesse material quando sintetizado a partir de óleo vegetal, ganhando a denominação de biomaterial devido as suas propriedades biocompatíveis e biodegradáveis.

2. Matéria prima e preparação de poliuretano (PU)

(2000 apud LI; VATANPARAST; LEMMETYNINEM.) Podemos definir poliuretano como grupo de materiais compostos por macromoléculas contendo a ligação uretana repetidas vezes, geralmente resultado da reação de isocianato com grupos hidroxilas, ambos di ou polifuncionais.(RODRIGUES, 2005, p.39).

Veja a seguir a reação genérica:

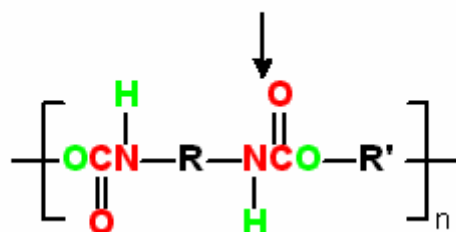


Figura 1: Reação genérica de obtenção de poliuretano

A configuração da cadeia poliuretana pode variar entre regular ou aleatória, linear ou cruzada, o que determinara as propriedades físicas do material sintetizado. Por isso deve-se ficar atento aos seguimentos de cadeia quando se deseja obter produtos com propriedades específicas, sendo fatores diretamente ligados ao tipo de matéria prima empregada.(KLOSS, 2007, p. 50/51).

2.1 Isocianato

Os isocianatos mais utilizados na produção de poliuretanos são:

- . Diisocianato de 4,4'-difenilmetano polimérico (MDI polimérico);
- . Diisocianato de hexametileno (HDI) ;
- . Diisocianato de tolueno 80:20 (TDI), misturas dos isômeros 2,4 e 2,6;
- . Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI).

A escolha do isocianato a ser utilizado deve ser baseada na funcionalidade, massa molar, estrutura química, reatividade e disponibilidade no mercado.(KLOSS, 2007, p.55).

Na formação de PU's a maioria das reações ocorre por adições à dupla ligação C=N do isocianato.(VILAR, 2005, p.1.8). A reatividade dos grupos NCO é diferente dependendo da estrutura do isocianato e a velocidade da reação também varia na presença dos diferentes tipos de compostos com átomos de hidrogênio ativo.(VILAR, 2005, p.1.14).

2.2 Polióis

(apud, AGNELLI, 1983; VILAR, 2004). Os polióis utilizados na produção de poliuretanos possuem massa molar relativamente baixa, normalmente entre 500 a 8000. A característica mais importante desses compostos é a funcionalidade, que corresponde ao número de hidroxilas terminais por molécula. Os valores comumente encontrados de funcionalidade são de 2 (dióis) e 3 (trióis), mas podendo variar de 1,8 a 4,0.(KLOSS, 2007, p.56).

A estrutura química, funcionalidade e massa molar dos polióis, causam influencia nas propriedades dos poliuretanos obtidos, como por exemplo: os poliuretanos derivados de poli (óxido de etileno) glicol e poli (óxido de propileno)

glicol, são de maneira geral, mais flexíveis e macios; já os obtidos através de poli(adipato de etileno) com hidroxila terminal, são geralmente mais rígidos e possuem menor resistência à luz solar.(KLOSS, 2007, p.56)

O óleo de mamona é matéria prima na preparação de polioli poliéster. O padrão comercial do teor de óleo das sementes de mamona é de 45%, mais pode variar de 35 a 55%. Em sua composição são encontrados triglicérides de ácidos graxos insaturados com mais de uma dupla ligação, sendo o principal deles o ácido ricinoléico (ácido 12-hidróxi-oléico), um ácido insaturado que pertence ao grupo dos hidroxiácidos.(VILAR, 1999). O polioli pode ser sintetizado por transesterificação do triglicérides, ou por esterificação do ácido ricinoleico com glícois. (NETO, p.55)

O grupo hidroxila presente na ricinoléina permite ao óleo de mamona ser solúvel em álcool e em outros solventes como éter, clorofórmio e ácido acético glacial.(RODRIGUES, 2005, p.24).

2.3 Obtenção de Poliuretano

A reação de polimerização entre um isocianato e um álcool, libera cerca de 24 Kcal/mol de uretano formado, sendo assim uma reação exotérmica. A velocidade dessa reação é considerada moderada, e normalmente é catalisada por uma base.(VILAR, 2005, p.1.9). Apesar de ser uma reação de policondensação, ela não libera subprodutos, como normalmente é observado nesse tipo de reação. A proporção molar entre os reagentes deve ser observada com cuidado, pois o excesso de um deles permanece na mistura e pode causar reações laterais comprometendo a qualidade e o tempo de vida útil do produto acabado (MANO, 2004, p.288).

Para confirmar a estrutura do poliuretano é preciso purificar uma pequena alíquota do produto obtido, para retirar os reagentes residuais.

Em análise de absorção serão observados picos na região do infravermelho: em $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ (NH), $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$ (C=O uretano), $1\ 530\ \text{cm}^{-1}$ e $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ (CNH), $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ (C–O–C). Também pode ser realizado ataque por solução sulfocromica (98% H_2SO_4 1 ml + 68% HNO_3 1 ml) imitando vapores nitrosos vermelho imediatamente.(MANO, 2004, p.289)

2.4 Extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada

(apud, BAKUS, 1988) Os extensores de cadeia são empregados na obtenção de polímeros com alta massa molar, esses compostos devem ser di-funcionais ($f = 2$) e possuir baixa massa molar. Os agentes de ligação cruzada permitem ao polímero uma maior resistência, e devem possuir funcionalidade maior que 2 ($f > 2$). (KLOSS, 2007, p.57). As ligações cruzadas nada mais são que a interação ou ligação química entre as cadeias poliméricas, quanto maior o numero de ligações cruzadas em um polímero mais rígido será esse material. Esse tipo de ligação também pode ser chamado de reticulação. (BROWN, end all, 2007, p.424).

A figura abaixo mostra a reação de formação de um poliuretano de cadeia linear, com um agente extensor de cadeia.

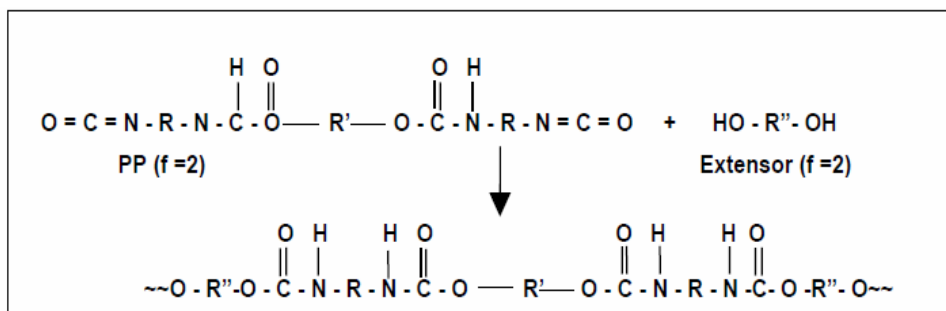


Figura 2: Extensor de cadeia. Kloss, Juliana Regina 2007, p.60, on-line.

Veja nessa próxima figura a reação de formação de um poliuretano com ligações cruzadas.

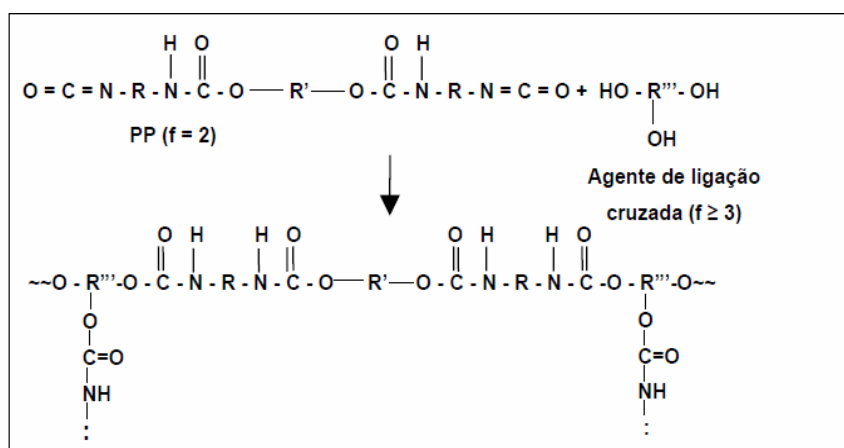


Figura 3: Ligação cruzada. Kloss, Juliana Regina 2007, p.61, on-line.

O quadro abaixo mostra os agentes de ligações cruzadas e extensores de cadeia mais utilizados.

Quadro 1: Extensores de cadeia e agentes de ligação cruzada

Composto	Material Obtido
Etileno-glicol	Poliuretano
1,3 - Propanodiol	Poliuretano
1,4 - Butanodiol	Poliuretano
1,5 - Pentanodiol	Poliuretano
1,6 - Hexametilenodiol	Poliuretano
1,2 – Etano-amina	Poliuretano - uréia
Trimetilolpropano	Poliuretano com ligação cruzada
1,2,3 – Triidroxi-propano (glicerol)	Poliuretano com ligação cruzada
2,2' – Diidroxi-isopropi-n-anilina (isonol)	Poliuretano

Kloss, Juliana Regina, 2007, p. 57, on-line.

2.5 Formação de pré-polímero

A formação do pré-polímero ocorre da reação entre o isocianato em excesso e o polioli em quantidades relativamente baixa, resultando em um material líquido e viscoso, de baixa massa molar. Dessa forma os grupos NCO continuam com radicais livres para eventuais ligações (ANDRADE, 2002).

Veja abaixo a reação de prepolimerização:

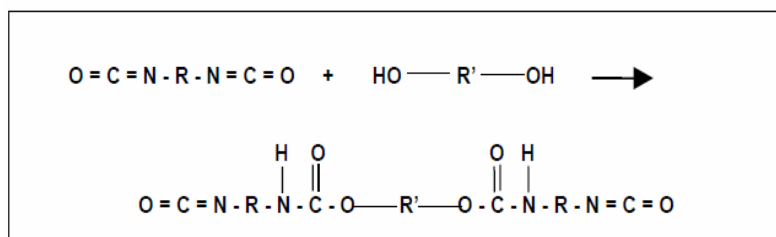


Figura 4: Formação de pré-polímero. Kloss, Juliana Regina, 2007, p.59, on-line.

3. Poliuretano derivado do óleo de mamona:

Em 1984 o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Telebrás enfrentava problemas com a resina que protegia os cabos telefônicos, aéreos e subterrâneos da umidade. A empresa então decidiu procurar o Instituto de Química da USP para que avaliações fossem feitas na resina utilizada até então. A equipe de pesquisadores do Instituto, liderados pelo Professor Gilberto Orivaldo Chierice, desenvolveu um polímero derivado de óleo de mamona para substituir a resina utilizada anteriormente pela empresa. O polímero desenvolvido pelos pesquisadores possuía estrutura uretana, e se mostrou eficiente aos fins a que foi destinado.

O contrato da Telebrás com o Instituto de Química da USP durou três anos. A pesquisa provavelmente teria terminado por aí, mas na década de 90, um médico do Hospital Amaral de Carvalho de Jaú, em visita a USP, se mostrou interessado em fazer testes com esse polímero de óleo vegetal, como prótese de testículos para substituir as de silicone utilizadas até então.

Os testes realizados primeiramente em coelhos foram surpreendentes, pois o material não apresentava nenhum tipo de rejeição. Novas próteses foram implantadas em ratos, porcos e cachorros e os resultados confirmavam o experimento feito primeiramente com o coelho.

(< <http://www.redetec.org.br/inventabrasil/mamonapro.htm>>).

Desde então o poliuretano derivado de óleo de mamona tem sido utilizado com sucesso na medicina, e ganhou a denominação de polímero biocompatível.

(apud, CLARO NETO, 1997) Estudos recentes mostram que esse material quando implantado em falhas ósseas, permite a invasão de vasos sanguíneos em seus poros, possibilitando o crescimento de células que vão recompondo o osso original substituindo o polímero, ocorrendo assim o crescimento ósseo. Segundo o Professor Gilberto O. Chierice, essa resina apresenta toxicidade zero, é biodegradável, não libera gases, tem propriedades detergente, fungicida e bactericida, permite a fixação de parafusos, aceita esterilização e pode sofrer a incorporação de carbonato com o propósito de remodelação óssea.(MASTRANTONIO, RAMALHO, 2003, p.1)

Segundo MASTRANTONIO e RAMALHO (apud, SILVA, 1996), essa resina já foi utilizada com sucesso na confecção de próteses para pacientes com fraturas e

tumores na coluna, na reconstituição de mandíbulas e na obturação de dentes perfurados.

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 evita a rejeição. (Ereno, Dinorah, 2003, pesquisa FAPESP On-line).

Recentemente, o poliuretano de óleo de mamona recebeu aprovação da Food and Drug Administration (FDA), agência do governo norte americano responsável pela liberação de novos alimentos e medicamentos. Esse certificado abre as portas para o maior mercado do mundo na área de saúde. No Brasil, o produto já era reconhecido pelo Ministério da Saúde desde 1999, oito anos depois de iniciados os Trabalhos científicos nessa área.

(<<http://www.redetec.org.br/inventabrasil/mamonapro.htm>>).

4. Polímeros Biodegradáveis:

Uma das maiores preocupações do mundo de hoje é com a intensidade de poluentes lançados na atmosfera e na superfície terrestre. Os polímeros sintéticos, que foram responsáveis por muitos avanços que temos hoje como a obtenção de materiais plásticos, e a infinidade de itens que constituem o nosso cotidiano, também são responsáveis por grandes problemas com o meio ambiente. Muitos polímeros não são recicláveis e os sintéticos derivados de petróleo não sofrem biodegradação, e ainda os que são recicláveis muitas vezes não são reciclados, causando problemas imensuráveis como enchentes, que por sua vez causam problemas ambientais e sociais, nos colocando assim em uma bola de neve catastrófica. Polímeros biodegradáveis são considerados alternativas para reduzir esse impacto ambiental, mas, apesar de já estarem disponíveis no mercado a mais de 20 anos, não possuem preços competitivos em relação aos polímeros derivados de petróleo. Hoje em dia, mesmo com os preços reduzidos em mais da metade em relação há 10 anos atrás, os polímeros biodegradáveis ainda custam o dobro em relação aos seus concorrentes, mas, a estimativa é que os preços continuem diminuindo com o aumento da demanda e da produção.

Segundo Cangemi, a American Society for Testing and Materials (ASTM), define plástico biodegradável como sendo aquele que sofre uma significativa mudança em sua estrutura química sob condições ambientes específicas, resultando em perda de algumas propriedades, cujas alterações podem ser mensuradas por métodos padrões apropriados a plásticos e a aplicações em períodos de tempo que determinem sua classificação.

O poliuretano derivado do óleo da mamona é um polímero biodegradável, testes feitos com espumas de PU's comprovaram a boa biodegradação desse material na presença de microorganismos oriundos de agentes biológicos degradantes de gorduras, por ser um material preparado a partir de óleo vegetal, seu processo de biodegradação se semelha à degradação de dessas.(CANGEMI, 2006, p.144).

5. Conclusão:

Com tudo podemos concluir a importância de materiais alternativos e tecnologia limpa, destacando o papel dos profissionais das de varias áreas das ciências em desenvolver novas tecnologias que possam trazer melhorias à humanidade em si e ao meio ambiente como um todo. O poliuretano de óleo de mamona é uma grande promessa para o futuro, e também uma fonte de inspiração para a comunidade científica, para que possamos estar sempre atentos na busca de soluções que não afetem o meio ambiente.

POLYURETHANE DERIVAD CASTOR OIL:

Environmental Biocompatibility.

Abstract

The concern for the environment and the technological advances in the biological area seeking opportunities in the market for alternative technologies. One is the polyurethane prepared from castor oil, patented by Professor Gilberto O. Chierice Institute of Chemistry, University of Sao Paulo, and has been a great option for the manufacture of prostheses, recognized internationally as a biomaterial. Title granted by the fact that this polymer does not present any kind of rejection when in contact with living tissues, and also can be used as raw material for biodegradable objects. This paper aims to explain some concepts in general and polyurethanes derived from castor oil.

Key-words: polyurethane, biocompatible, biodegradable

Referencias bibliográfica:

VILAR, Walter Dias. Química e Tecnologia dos Poliuretanos, 3ª edição. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2005.

BROWN, Theodore L. end all. Química a ciência central, 9ª edição. São Paulo: Pearson, 2007.

MANO, Eloisa Biasotto end all. Química experimental de polímeros, 1ª edição. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

KLOSS, Juliana Regina. Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona)diol. Curitiba, 2007. Tese (requisito parcial para título de doutor em Ciências) – Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/16899/1/JulianaReginaKloss.pdf>> Acesso em 09 de Setembro de 2009.

MASTRANTONIO, Simone de Castro e RAMALHO, Liseti Toledo de Oliveira. Resposta de Tecido Conjuntivo de Camundongos ao Poliuretano Vegetal de Óleo de Mamona. Estagiaria e bolsista, Departamento de Morfologia, Faculdade de Odontologia UNESP, Araraquara-SP. Revista de Odontologia da UNESP, São Paulo, v. 32, n. 1, 31-37, 2003.

RODRIGUES, Jucélia Maria Emerenciano. Preparação de Poliuretano à Base de Óleo de Mamona. Natal – RN, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível em: <http://bdtd.bczm.ufrn.br/tesesimplificado/tde_arquivos/12/TDE-2006-08-21T225853Z-191/Publico/JuceliaMER.pdf>. Acesso em 09 de Setembro de 2009.

ANDRADE, Francisco de Assis. Preparação e Caracterização de Filmes Poliuretanos Derivados de Óleo de Mamona. Ilha Solteira 2002. Tese (mestrado) – Universidade Federal Paulista.

CANGEMI, Jose Marcelo. Biodegradação de Poliuretano Derivado de Óleo de Mamona. São Carlos 2006. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo.

<<http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=2268&bd=1&pg=1&lg=>> Acesso em 09 de Setembro de 2009.

<<http://www.redetec.org.br/inventabrasil/mamonapro.htm>> Acesso em 09 de Setembro de 2009.

USBERCO, João; SALVADOR, Edgard, Química volume único, 5 edição, São Paulo, Saraiva, 2005.

NETO, Salvador Claro, Usos e aplicações do óleo de mamona. Instituto de Química. USP - São Carlos. Disponível em: <<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/publicacoes/cbm3/palestras/Salvador%20Claro%20Neto.PDF>>. Acesso em 12 de setembro de 2009.

Autores:

Bruno Rafael Marques – Graduando em Química Bacharelado
b_brmbruno_brm@hotmail.com – Fone: (14) 81271134.

Lucas José Rossinoli Martins – Graduando em Administração
llucas.martins@hotmail.com – Fone: (14) 88035006.

Orientador:

Professor Francisco de Assim Andrade – Mestre em Ciências dos Materiais pela
Universidade Federal Paulista de Ilha Solteira.
andrafra@bol.com.br.