CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA

SIMONE ELZA DOS SANTOS TEODORO

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE COLÁGENO TIPO I EM ADESIVO A BASE DE POLIURETANO

BELO HORIZONTE
2021

SIMONE ELZA DOS SANTOS TEODORO

AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DE COLÁGENO TIPO I EM ADESIVO A BASE DE POLIURETANO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício

BELO HORIZONTE
2021

"Se eu pudesse deixar algum presente a você, deixaria aceso o sentimento de amor à vida dos seres humanos. A consciência de aprender tudo o que nos foi ensinado pelo tempo afora. Lembraria os erros que foram cometidos, como sinais para que não mais se repetissem. A capacidade de escolher novos rumos. Deixaria para você, se pudesse, o respeito aquilo que é indispensável: além do pão, o trabalho e a ação. E, quando tudo mais faltasse, para você eu deixaria, se pudesse, um segredo. O de buscar no interior de si mesmo a resposta para encontrar a saída."

Mahatma Ghandi

DEDICATÓRIA

Em primeiro lugar a Deus que foi meu grande apoio durante toda a minha vida em todos os momentos.

Ao meu marido e minha filha pelo carinho e compreensão.

Aos meus pais e aos meus irmãos, agradeço a Deus todos os dias por vocês existirem.

Muito obrigado a todos!!!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela minha vida e por sempre me iluminar e me dar conforto nas horas que precisei.

A minha família, em especial a minha filha e ao meu marido por todo carinho e compreensão aos momentos que não pude estar presente.

Aos meus pais e irmãos que mesmo de longe sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

Ao meu irmão Gustavo por sempre me enviar o edital confiante que passaria no processo de seleção.

A minha orientadora Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício, por ser exemplo admirável de competência e dedicação, como pesquisadora e professora. Pelo acolhimento dessa pesquisa, por ter confiado em mim, pela gentileza e orientação cuidadosa.

A professora Priscila pelo grande apoio.

Aos colegas do projeto Spider Man em especial a Amanda e Jefferson.

Agradeço ao técnico Matheus Jose da Silva e ao professor Maurício Santos da UNIFEI - Universidade Federal de Itajubá que me ajudou no período de pandemia com os ensaios de DSC e MEV.

Ao coordenador Leonardo do curso de Engenharia Química da PUC MINAS e aos técnicos Alexandro de Azevedo Silva e Thaís M. S. L. Hipólito, do Laboratório de Análises Instrumentais do Departamento de Engenharia Química nas análises de TGA e de Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.

Ao Dr. Luiz Carlos, por todo colágeno e oportunidades a mim oferecidos.

Agradeço ao professor Vicente Tadeu Lopes Buono e ao técnico Samuel Barbosa Lima do Laboratório de Difração de Raio X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG.

E a todos aqueles que não foram mencionados neste texto, mas que com certeza têm sua parcela de colaboração neste trabalho e na minha vida.

Aos professores que fazem parte da banca, agradeço-lhes imensamente pela disponibilidade, atenção e dedicação.

RESUMO

Nessa dissertação foi estudada a síntese de adesivo a base de poliuretano a partir do prepolímero 2,4- tolueno diisocianato (TDI), 2,4-dimetil-tio-toluenodiamina (DMTDA) como extensor de cadeia com adição do colágeno tipo I. A caracterização físico-química das amostras foi realizada através das seguintes técnicas: calorimetria diferencial exploratória, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, ensaio de intemperismo e ensaio de adesividade. A partir das análises de DSC, foi possível determinar a natureza dos mecanismos de reação na síntese dos adesivos de PUs. Os resultados de FT-IR indicaram os tipos de ligações presentes nos adesivos de PUs e, as análises TGA mostraram as temperaturas de decomposição dos materiais. Através da MEV verificou-se a morfologia estrutural da superfície dos adesivos de PUs e, coma a análise de difração de raio X pôde-se determinar a distância interplanar nas amostras de adesivos. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que houve um aumento na tensão à tração e na resistência a solventes orgânicos para ao adesivo com acréscimo de colágeno.

Palavras-chave: Adesivo; Poliuretano; Colágeno.

ABSTRACT

In this dissertation, the synthesis of polyurethane-based adhesive from the prepolymer 2,4-toluene diisocyanate (TDI) was studied, 2,4-dimethyl-thio-thio-toluenediamine (DMTDA) as chain extender with addition of collagen type I. The physical-chemical characterization of the samples was performed through the following techniques: differential exploratory calorimetry, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, weathering test and adhesiveness test. From the DSC analyses, it was possible to determine the nature of the reaction mechanisms in the synthesis of the PUs adhesives. The FT-IR results indicated the types of bonds present in the PUs adhesives and, the TGA analyses showed the decomposition temperatures of the materials. Through SEM the structural morphology of the surface of the PUs adhesives surface of the PUs adhesives and with X-ray diffraction analysis the interplanar distance in the adhesive samples could be determined. The results of the mechanical tests showed that there was an increase in tensile strength and resistance to organic solvents for the adhesive with the addition of collagen.

Key words: Adhesive; Polyurethane; Collagen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação das forças de adesão e coesão entre substrato e adesivo (ADHESIVE Org) 17

Figura 2. Esquema representativo da reação de formação dos poliuretanos.....18

Figura 3. Representação das estruturas de ressonância do grupo isocianato 18

Figura 4. Representação da estrutura da ligação uretano.....19

Figura 5. Representação do mecanismo geral de formação do poliuretano 20

Figura 6. Esquema básico de para formação de grupo uretano..... 20

Figura 7. Esquema representativo dos domínios rígidos e flexíveis em espumas rígidas de poliuretano.....21

Figura 8. Representação esquemática dos domínios flexíveis e rígido das cadeias de poliuretano.....22

Figura 9. Representação esquemática dos principais tipos de isocianatos.....23

Figura 10. Esquema da obtenção de um poliuretano linear a partir de dióis e diisocianatos.....24

Figura 11. Representação da reação de obtenção do prepolímero 25

Figura 12. Estrutura química do colágeno do tipo I. (a) Sequência primária de aminoácidos (cadeia peptídica); (b) Enovelamento em tripla hélice; (c) Estrutura quaternária (Microfibrilas).....32

Figura 13. Desenho da estrutura do colágeno com tripla hélice mostrando a ligação de hidrogénio e cadeias laterais radiais.....32

Figura 14. Estrutura de tríplice hélice do colágeno. (A) Vista ao longo do eixo molecular; (B) Vista lateral, mostrando a formação da tríplice hélice.....33

Figura 15. Reação entre os grupos amina do colágeno e o isocianato 34

Figura 16. Representação do preparo dos adesivos.....36

Figura 17. Representação do preparo dos corpos de prova dos adesivos.....37

Figura 18. Placas de policarbonato com adesivo aplicado para ensaio de envelhecimento acelerado.....39

Figura 19. Esquema do preparo do corpo de prova para adesividade 40

Figura 20. Representação dos adesivos colados no substrato.....40

Figura 21. Espectro de FTIR para o DMTDA.....42

Figura 22. Representação da fórmula estrutural do DMTDA.....43

Figura 23. Espectro FTIR para o Colágeno 43

Figura 24 - Fórmula estrutural do 2,4–diisocianato de tolueno (TDI).....44

Figura 25. Espectro FTIR para o TDI 95A.....44

Figura 26. Espectros de infravermelho do adesivo C1PUSC e C4PUCC 45

Figura 27. Curva TG do Colágeno.....47

Figura 28. Curva TG dos adesivos C1PUSC e C4PUCC.....49

Figura 29. Curva de TG e DrTGA do adesivo C1PUSC.....50

Figura 30. Curva de TG e DrTGA do adesivo C4PUCC.....51

Figura 31. Curvas DSC para C1PUSC (a) e C4PUCC (b).....52

Figura 32. Difratogramas de raios X do adesivo C1PUSC (a) e C4PUCC (b).....53

Figura 33. Difratogramas de raios X do adesivo C1PUSC e C4PUCC.....53

Figura 34. Imagens de MEV da amostra C1PUSC em (a) escala de 500μm; (b) com escala de 100μm e (c) com escala de 50μm e (d) com escala de 20μm.....55

Figura 35. Imagens de MEV da amostra C4PUCC com diferentes magnitudes em (a) com escala de 1 mm; (b) com escala de 500 μm e (c) com escala de 100 μm e (d) com escala de 20 μm.....56

Figura 36. Imagens de MEV com magnitude de 100X para a amostra C1PUSC (a) e C4PUCC (b).....57

Figura 37. Resultado da exposição das caixas contendo o adesivo às condições da Câmara de Intemperismo. Em (a) C1PUSC e em (b) C4PUCC.....57

Figura 38. Gráfico de barras que correlaciona o tipo de adesivo à tensão máxima de resistência observada pelo teste de adesividade.....59

Figura 39. Gráfico que relaciona tensão à tração, em MPa, por deformação à tração, em %, referente às três replicatas dos ensaios com a formulação C1PUSC.....60

Figura 40. Gráfico que relaciona tensão à tração, em MPa, por deformação à tração, em %, referente às três replicatas dos ensaios com a formulação C4PUCC.....60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Representação dos isocianatos alifáticos e aromáticos comerciais utilizados na produção de poliuretanos.....23

Tabela 2. Diaminas usadas como extensores de cadeia.....26

Tabela 3. Classes, tipos e características de diferentes tipos de colágenos.....30

Tabela 4. Composição dos reagentes usado no preparo dos adesivos.....36

Tabela 5. Principais números de onda dos adesivos de poliuretano.....46

Tabela 6. Dados das temperaturas dos eventos térmicos registrados durante a análise termogravimétrica das formulações do adesivo.....49

Tabela 7. Representação dos ângulos e da distância interplanar.....54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å: Angstrom

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

ATR: Reflectância total atenuada

DMTDA: Dimetil-tio-tolueno-diamina

C1PUSC: Composição 1 Poliuretano sem colágeno

C4PUCC: Composição 4 Poliuretano com colágeno

DMTDA: Dimetil-tio-tolueno-diamina

DRX: Difração de raio-X

DSC: Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

FTIR: Espectroscopia por Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PU: Poliuretano

TDI: Diisocianato de Tolueno

Tg: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*)

λ: Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13

2. OBJETIVOS 14

2.1. OBJETIVO GERAL 14

2.2. OBJETIVOS ESPECÌFICOS. 14

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

3.1. ADESIVOS 15

3.1.1. Tecnologia de cura 13

3.2. ADESÃO E COESÃO 16

3.3 POLIURETANO 18

3.4 ADESIVOS DE POLIURETANO 27

3.5. COLÁGENO 29

4. METODOLOGIA 35

4.1. MATERIAIS 35

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS 35

4.2.1 FTIR do Prepolímero de TDI, DMTDA e Colágeno Tipo I 35

4.2.2 TGA do Colágeno Tipo I 35

4.3 PREPARAÇÃO DOS ADESIVOS 36

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADESIVOS 37

4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho 37

4.4.2 Termogravimetria (TGA) 38

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 38

4.4.4 Difração de Raio-X (DRX) 38

4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 38

4.5 ENSAIO DE INTEMPERISMO 38

4.6 TESTE DE ADESIVIDADE 39

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 42

5.1 CARACTERIZAÇÃO.....42

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 42

5.1.2 Análise Termogravimétrica.....47

5.1.3 Propriedades morfológicas 54

5.2. ENSAIO DE INTEMPERISMO 57

5.3. TESTE DE ADESIVIDADE 58

6. CONCLUSÃO 62

REFERENCIAS 64

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios das indústrias químicas é produzir produtos de baixo custo, com qualidade, durabilidade que não agridam ou minimizem os danos ao meio ambiente. A indústria química participa ativamente dos complexos industriais e das cadeias produtivas, incluindo os inegáveis benefícios oriundos da prática química na saúde e agricultura, desempenhando um relevante papel na economia. Nesse contexto, a preservação ambiental e a sustentabilidade são temas cada vez mais discutidos no meio acadêmico.

Atualmente existem centenas de adesivos com diferentes materiais empregados no seu preparo para manter unidas, por adesão e coesão, uma variedade de substratos como metal, plástico, vidro e madeira. A síntese de adesivos de poliuretanos ambientalmente favoráveis sem, entretanto, comprometer as propriedades físico química requeridas, vem sendo estudados por vários pesquisadores que procuram derivados da biomassa e não poluentes.

O Dimetil-tio-tolueno-diamina (DMTDA) é usado como agente de reticulação de cura com elastômero de poliuretano. É um líquido de baixa viscosidade a temperatura ambiente. Por ser uma matéria prima de alto custo, impacta no valor final do polímero, sendo de interesse os estudos envolvendo a sua substituição parcial.

Partindo do exposto, o estudo do emprego do colágeno do tipo I no adesivo de poliuretano se coloca como alternativa levando-se em conta sua estrutura química, especificamente os grupos químicos reativos. Em relação ao custo, o interesse se dá principalmente em colágenos recuperados da indústria de couro.

Segundo Nogueira *et al*., (2010) durante o processamento da pele de animais em couro, é gerado uma grande quantidade de resíduos sólidos que seguida do descarte indevido, contamina o solo causando danos ao homem e ao meio ambiente. A destinação de resíduos, à reutilização, reciclagem, recuperação e o aproveitamento do principal composto de interesse nesse tipo de resíduo é o colágeno. Polímero natural que contém grande quantidade de N na sua forma orgânica e grupos funcionais reativos.

O objetivo dessa pesquisa consiste em avaliar o comportamento da adição do colágeno tipo I no adesivo de poliuretano, do ponto de vista físico-químico e morfológico.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar um adesivo a base de poliuretano com adição de colágeno tipo I e avaliar a adesão em substratos de policarbonato.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a matéria-prima pela técnica FTIR, a fim de avaliar as características estruturais;
- Sintetizar adesivos de poliuretano sem colágeno e com a adição de colágeno tipo I para avaliar as diferenças nas suas propriedades;
- Realizar o teste de adesividade e comparar com adesivos comerciais;
- Caracterizar os adesivos obtidos quanto às propriedades estruturais (FTIR), térmicas (DSC e TGA), (DRX), morfológicas (MEV) e mecânicas;
- Aplicar o adesivo em substratos de placas de policarbonato para avaliar o envelhecimento acelerado do adesivo;
- Avaliar a remoção do adesivo nos substratos e comparar com adesivos comerciais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ADESIVOS

Os adesivos são compostos que quando aplicados em duas ou mais superfícies, estas podem juntar-se e resistirem à separação pela união de suas superfícies. A forma como ocorre a união e a carga transmitida entre as substâncias está diretamente relacionado com o comportamento mecânico do adesivo (KINLOCH, 1987).

Segundo Petrie (2000) os adesivos são materiais com resistência ao cisalhamento e à tração, classificados de maneira geral em duas famílias: adesivos estruturais e adesivos não estruturais.

- Adesivos estruturais possuem uma resistência maior, tendo como exemplos: epóxi, acrílico termoendurecível e sistemas de uretano.
- Adesivos não estruturais são adesivos com resistência muito menor, usados para fixação temporária ou para ligar substratos fracos. Exemplos de adesivos não estruturais são: cola de madeira, filmes sensíveis à pressão, elastômeros e selantes.

Os adesivos podem ser classificados segundo a origem como: adesivos naturais (fontes animais, vegetais e minerais), adesivos semissintéticos (produtos naturais que sofreram modificação química) e adesivos sintéticos (produzidos através de matéria prima que passaram por reações de poliadição e policondensação (MANO, 1991).

De acordo com Petrie (2000), os adesivos sintéticos são obtidos por meio de materiais sintetizados como: polímeros de adição (acrílicos, butadieno-estireno e acetato de polivinila) e polímeros formados por solidificação e outros mecanismos (epóxi, poliuretano e polissulfeto).

Segundo Loureiro (2010), os adesivos são classificados em: termorrígidos (ou termofixos), termoplásticos, elastômeros e híbridos. Os adesivos termorrígidos sofrem endurecimento pela alteração de temperaturas ou mesmo pela utilização de catalisadores, sendo um processo irreversível não sendo possível voltar ao estado inicial após a reação química. São resistentes a umidade e ao calor. Exemplos de adesivos termofixos são: fenol-formaldeído, ureia-formaldeído, resorcinol formaldeído

e os poliuretanos.

Os adesivos termoplásticos podem ser fundidos, solidificar ao serem resfriados, sendo um processo reversível. Exemplos desses adesivos, podemos citar: adesivos *hot melt* e colas para madeira. Os adesivos elastoméricos são sintetizados utilizando resinas poliméricas possuindo alto grau de compressão e extensão, tendo características reológicas, podendo ser tanto termorrígidos como termoplásticos (LOUREIRO, 2010).

Durante a preparação do adesivo se for combinado resinas termorrígidas, termoplásticas ou elastoméricas obteremos adesivos híbridos. Desenvolvidos para potencializar as propriedades específicas de cada componente da mistura (PETRIE, 2000).

3.1.1 Tecnologia de cura

Segundo Skeits (1997), para os adesivos desenvolverem uma força coesiva o processo de curar deve ocorrer. No momento da aplicação, o adesivo deve possuir baixa viscosidade para conseguir cobrir completamente a superfície, seja ela lisa ou rugosa, preenchendo-se todo o espaço vazio.

A mudança da forma fluida a sólida pode ocorrer por três fatores: reação química, perda de solvente ou água ou pelo resfriamento a partir do estado fundido (LOUREIRO, 2010).

Na reação de cura dos poliuretanos há formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, alterando assim, suas propriedades físicas e químicas. Nessa reação um agente de cura deve ser adicionado com auxílio ou não de calor (VILAR, 2017).

3.2 ADESÃO E COESÃO

A adesão é o fenômeno que mantêm unidas superfícies de duas substâncias pela ação de forças intermoleculares entre a substancia e o substrato pela ação de forças interfaciais de atração ou de energia de ligação podendo ser eletrostática, molecular ou mecânica. A interação entre átomos ou moléculas carregadas

eletricamente com sinais opostos características das forças eletrostáticas. As forças de atração molecular podem ser por interações por pontes de hidrogênio, compartilhamento de pares de elétrons e do tipo de van der waals. Já na nas forças mecânicas são baseadas na porosidade ou na rugosidade do substrato a ser colado. Os poros podem ocorrer uma menor ou maior penetração do adesivo, dependendo da viscosidade do adesivo. Já a rugosidade propicia ganchos mecânicos para a ancoragem da substância adesiva (GALEMBECK; GANDUR, 2001).

A coesão é uma atração que ocorre entre átomos ou moléculas de uma mesma substância, exercendo uma força interna nos adesivos mantendo as partículas unidas relacionada com a intensidade das ligações internas e com a organização molecular (SILVA, 2006). A Figura 1 exemplifica regiões de adesão e de coesão de junções adesivas.

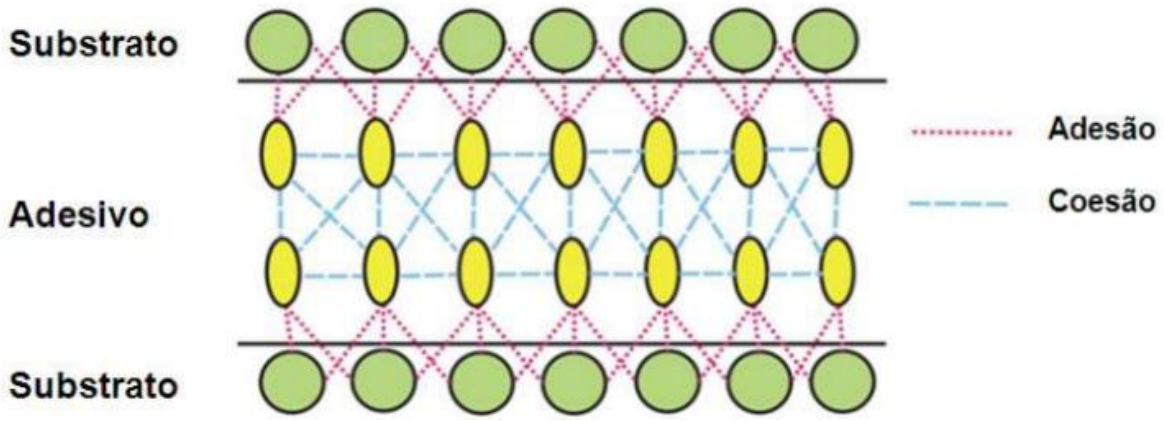


Figura 1. Representação das forças de adesão e coesão entre substrato e adesivo (ADHESIVE Org).

Segundo Mano (1991, 1999), as forças que mantêm unidas as partículas de uma substância são as de coesão. Essa força depende do tamanho molecular, da organização da macromolécula e da uniformidade supramolecular.

De acordo com Jesus (2000), o conhecimento do mecanismo de adesão que ocorre entre os substratos para verificar se as mesmas ficaram bem coladas é de extrema importância. Os mecanismos de adesão são:

• Adesão Mecânica: ocorre em superfícies porosas, o adesivo endurece na junta de colagem e nos poros do aderente.

• Adesão Química: ocorre uma interação entre o adesivo e o aderente

aumentando a resistência e durabilidade.

As forças interfaciais que ocorre na adesão que mantém superfícies juntas por força de atração, ou pela energia de ligação entre as moléculas, podem ser classificadas em: mecânicas (encaixe), eletrostáticas (cargas elétricas), atração molecular (forças de valência), camada limite e interfases, adsorção (termodinâmica) e difusão (MANO, 1991; SCHULTZ e NARDIN, 2003 e GARDNER, 2006).

3.3 POLIURETANO

O Poliuretano é um polímero sintético, produzido e patenteado em 1937 por Otto Bayer, químico e professor em Leverkusen na Alemanha. O cientista utilizando duas substâncias químicas, um isocianato e um poliol, desenvolveu um produto que revolucionou a indústria química. O poliuretano (PU) é um polímero bastante utilizado em vários segmentos da indústria automotiva, de construção civil e de eletrodomésticos (VALIM, 2012).

A Figura 2 a seguir exemplifica a reação de um diisocianato com um poliol na formação do poliuretano.

OCN-R-NCO + H-O-R'-O-H → ...- OCNH-R-NHCO-O-R'-O-...

Diisocianato Diol Poliuretano

Figura 2. Esquema representativo da reação de formação dos poliuretanos.

Na reação de formação dos poliuretanos os isocianatos, compostos que têm em sua estrutura (-N=C=O), reagem com hidrogênios ativos ou átomos de hidrogênio que estão ligados a átomos de oxigênios mais eletronegativos dos polióis. A reatividade do grupo isocianato acontece devido a ressonância conforme representado na Figura 3 (PERES, 2016).

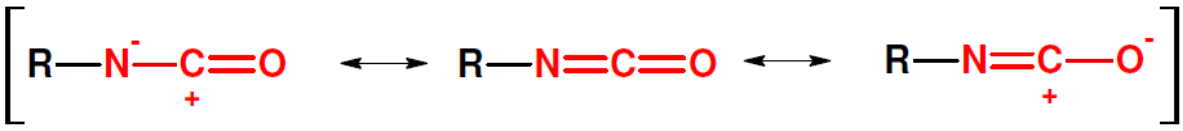


Figura 3. Representação das estruturas de ressonância do grupo isocianato (PERES, 2016).

Os poliuretanos são sintetizados via reação de poliadição, classificada como polimerização em etapas a partir de compostos que contêm hidroxila (OH^-) (polióis) e isocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois (presença de grupos funcionais reativos). Quando a funcionalidade de um ou ambos reagentes é maior do que dois, são obtidos poliuretanos ramificados ou reticulados (COUTINHO, 2008).

O poliuretano é um polímero sintético com propriedades físico químicas como dureza, flexibilidade e características de processamento que dependem da escolha do poliol e do isocianato utilizado devido as suas estruturas moleculares. No mercado existem uma grande variedade de polióis e isocianatos disponíveis levando a obtenção de uma gama de produtos poliuretânicos com diferentes propriedades (OLIVEIRA, 2008).

A cadeia principal da estrutura dos poliuretanos é composta de segmentos aromáticos ou alifáticos unidos por grupos uretanos polares (OLIVEIRA, 2008). A Figura 4 a seguir, exemplifica o grupamento uretano. O radical R1 pode ser alifático, aromático ou alicíclico derivado do monômero isocianato e o radical R2 é um grupo derivado do poliol (poliéter, poliéster, entre outros) (KRÓL, 2007).

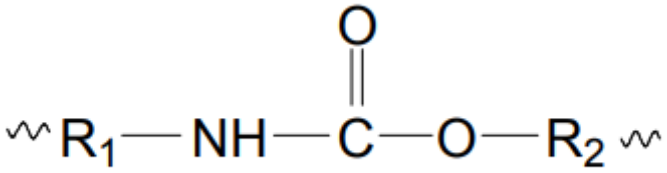


Figura 4. Representação da estrutura da ligação uretano (OLIVEIRA, 2008).

A ligação (–NH–COO–) presente nos poliuretanos é resultado da reação entre um grupo isocianato (–NCO) do diisocianato e um grupo hidroxila (–OH) do poliol. Dependendo da quantidade de diisocianato que for utilizado na reação, estequiométrica ou não, obteremos como produto um prepolímero de cadeias curtas de diuretano que são terminadas em –NCO (SEBENIK, 2007).

No processo de síntese dos poliuretanos ocorre reações entre um isocianato (-N=C=O) com um poliol (OH) apresentado na Figura 5, ambos com dois ou mais grupos

funcionais, sendo possível sintetizar poliuretanos ramificados ou reticulados. Na reação que ocorre para sintetizar os poliuretanos podem ser utilizados extensores de cadeia, surfactantes e agentes de cura (SOUZA, 2013).

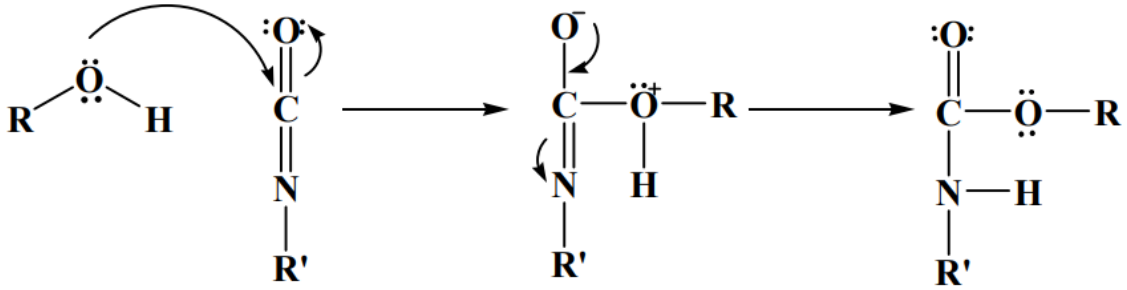


Figura 5. Representação do mecanismo geral de formação do poliuretano (SILVA, 2013).

A reação de adição ocorre na ligação dupla C=N presente nos isocianatos (PATRICIO, 2005). A Figura 6 representa uma reação de formação do grupo uretano.

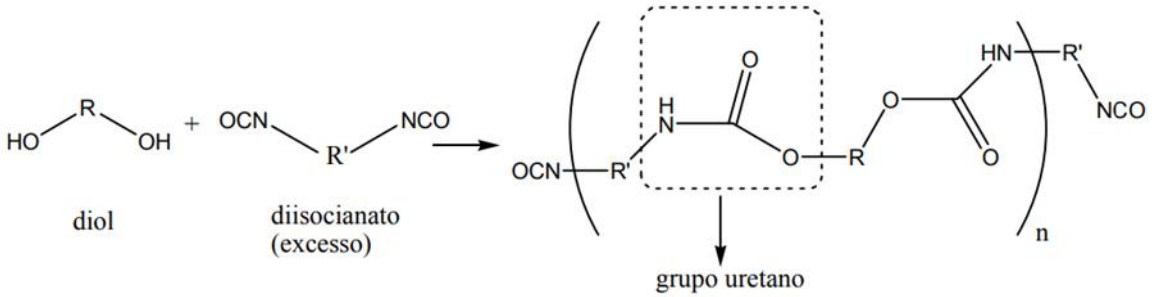


Figura 6. Esquema básico de para formação de grupo uretano (SILVA, 2013).

Na reação entre um poliol e um diisocianato para formação do poliuretano, a hidroxila do poliol ataca o carbono do grupo isocianato (-N=C=O), onde o hidrogênio se liga ao nitrogênio, quebrando a dupla ligação, e o oxigênio se liga ao carbono. A formação dos poliuretanos é exotérmica. A energia gasta no rompimento de uma dupla ligação (- N=C=O) é menor do que a energia liberada na formação de duas ligações simples(-HN-C(O)-), formando assim um balanço energético negativo (VILAR, 2017).

Existe um tipo especial de poliuretanos, denominados segmentados. De acordo com Sánchez-Adsuar (2000), a estrutura desses poliuretanos é formada por segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos são gerados pela reação do isocianato e um extensor de cadeia e os segmentos flexíveis consistem numa longa cadeia polimérica referente ao poliol (Figura 7).

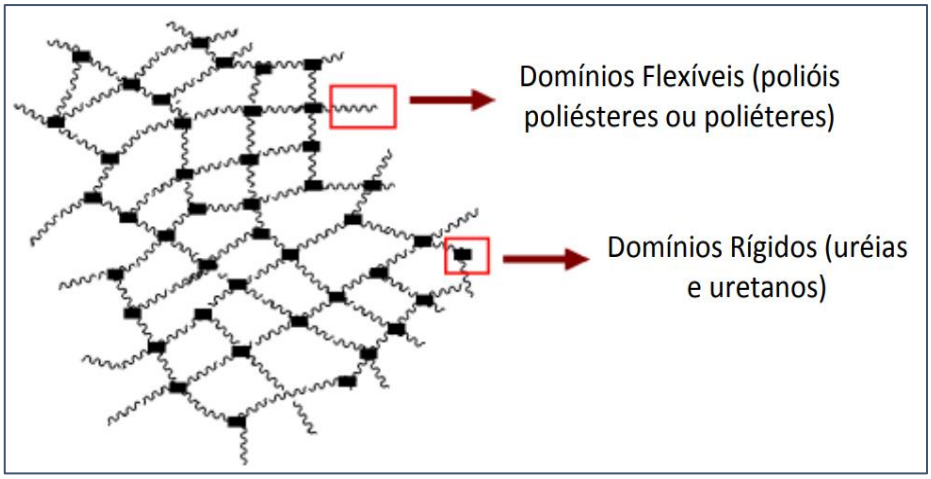


Figura 7. Esquema representativo dos domínios rígidos e flexíveis em espumas rígidas de poliuretano (SILVA, 2013).

A polaridade presente em sua estrutura faz com que os segmentos rígidos e flexíveis se separem e interajam entre si (Figura 8). Os segmentos rígidos possuem altas temperaturas de fusão, enquanto os segmentos flexíveis possuem propriedades elastoméricas e baixa temperatura de fusão. (Sonnenschein et al., 2005; Sánchez-Adsuar, 2000).

A presença de segmentos flexíveis longos entre (100 – 200nm) e segmentos rígidos curtos em (15 nm) podem ser caracterizados por análises térmicas, difração de raios X e pelas propriedades mecânicas dos poliuretanos (VERHOEVEN, 2006).

Os segmentos flexíveis influenciam nas propriedades macroscópicas do polímero, como resistência química a solventes e intempéries e flexibilidade em baixas temperaturas. A mobilidade das cadeias dos segmentos flexíveis está diretamente ligada ao tamanho, e a natureza química por apresentar baixa temperatura de transição vítrea (Tg) (HEPBURN, 1992) (MISHRA et al., 2006; ŠEBENIK; KRAJNC,

2007).

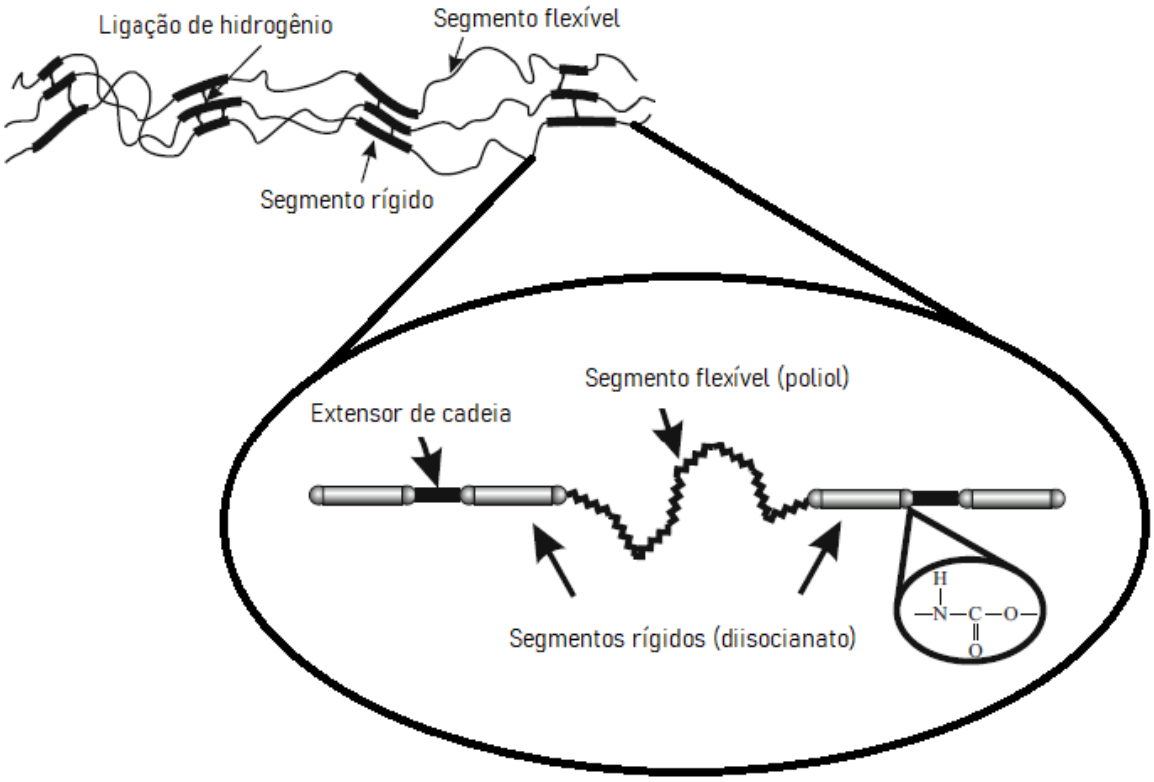


Figura 8. Representação esquemática dos domínios flexíveis e rígido das cadeias de poliuretano (PRISACARIU, 2011) adaptado.

Os polímeros obtidos na maioria dos casos possuem segmentos flexíveis pouco polares ou apolares, apresentando baixo ponto de fusão apresentando enovelados. Já os segmentos rígidos, são polares e com pontos de fusão mais elevados, agrupados e fixados por interações físicas. A separação das microfases leva a uma aglomeração dos segmentos que são afetados diretamente pela composição, pelas características térmicas dos reagentes de partida e pela massa molar dos segmentos (BISTRIČIĆ et al., 2010; STANFORD, 1996; VILAR, 2006).

Na fase rígida a interação entre as cadeias ocorre, principalmente por ligações de hidrogênio conferindo aos poliuretanos ótimas características termomecânicas. Quando aplicado uma determinada força mecânica nessas estruturas, as ligações de hidrogênio podem ser rompidas e formarem outras ligações favoráveis energeticamente favorecendo mudanças na orientação e na mobilidade dentro das estruturas fazendo com que a tensão seja mais bem distribuída, proporcionando uma maior resistência ao material (CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009; VILAR, 2006).

Na síntese dos poliuretanos, os polióis mais utilizados são: poliéteres, poliésteres, polibutadienos e produtos naturais como óleo de mamona (AYRES, 2006).

Isocianatos com dois ou mais grupos (NCO) na molécula são utilizados para a formação de poliuretanos. Os isocianatos mais consumidos na química dos poliuretanos são os Diisocianato de Tolueno (TDI), o Diisocianato de 4,4 – Difenilmetano (MDI) e seus derivados (VILAR, 1999).

Os isocianatos aromáticos são mais estáveis e apresentam maior resistência térmica, resistência a radiação ultravioleta e como desvantagem o custo (WOODS, 1990).

O diisocianato de Tolueno (TDI), apresenta funcionalidade igual a dois (f = 2,0) e a maior reatividade do grupo NCO está localizada na posição 4 do anel aromático (VILAR, 1999).

A Figura 9 retrata as diversas possibilidades de isocianatos comumente empregados na síntese de poliuretanos.

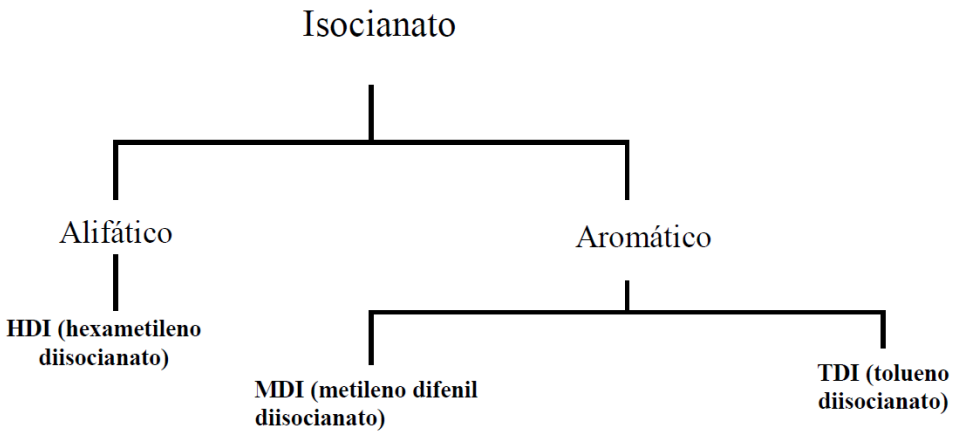
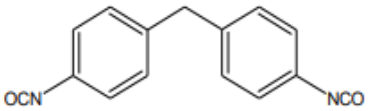
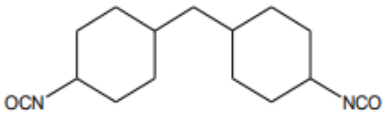
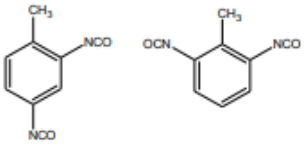
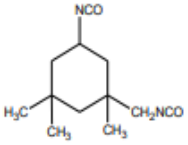
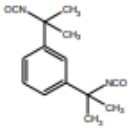
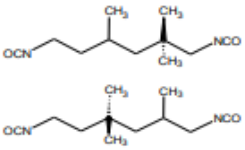
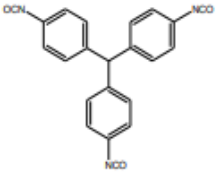


Figura 9. Representação esquemática dos principais tipos de isocianatos (SILVA *et al.*, 2003).

Na Tabela 1 estão representados alguns isocianatos mais empregados na preparação de poliuretanos.

Tabela 1. Representação dos isocianatos alifáticos e aromáticos comerciais utilizados na produção de poliuretanos (WIRPSZA, 1993).

Isocianatos Alifáticos/ Cíclicos	Isocianatos Aromáticos
Diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) $OCN-(CH_2)_6-NCO$	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) 
Diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano (HMDI) 	Mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 Diisocianato de tolileno 80:20 (TDI) 
Diisocianato de isoforona (IPDI) 	Diisocianato de *p*- tetrametilxileno (TMXDI) 
Mistura de isômeros 2,2,4 e 2,4,4 Diisocianato de 2,2,4-trimetil Hexametileno (TMDI) 	Triisocianato de 4,4',4''-trifenilmetano (TTI) 

De acordo com Oertel, 1994 na formação de poliuretanos lineares são utilizados como reagentes dióis com diisocianatos conforme representado na Figura 10.

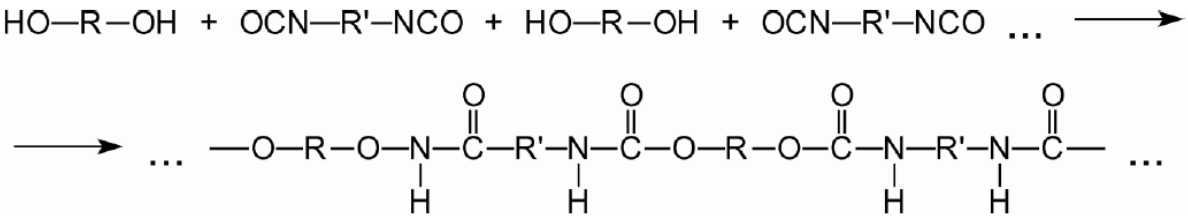


Figura 10. Esquema da obtenção de um poliuretano linear a partir de dióis e diisocianatos (OERTEL, 1994).

Para a fabricação de elastômeros de PU, podem ser utilizados dois processos que se diferem somente pela ordem de adição dos reagentes.

O primeiro processo ocorre em uma etapa, onde as matérias primas como o poliol, diisocianato, extensor de cadeia e/ou catalisador são misturados

simultaneamente em um reator, e em seguida são colocados no molde de interesse. Processo utilizado para moldar pequenas peças, devido ao elevado calor da reação (VILAR, 1999).

Já o segundo processo ocorre em duas etapas: Na primeira etapa deste processo ocorre a reação entre o diisocianato com o poliol numa razão molar igual ou ligeiramente superior a 2:1, podendo ser adicionados nessa etapa extensores de cadeia, resultando na síntese de um prepolímero com teores de NCO livre conforme Figura 11 (VILAR, 1999).

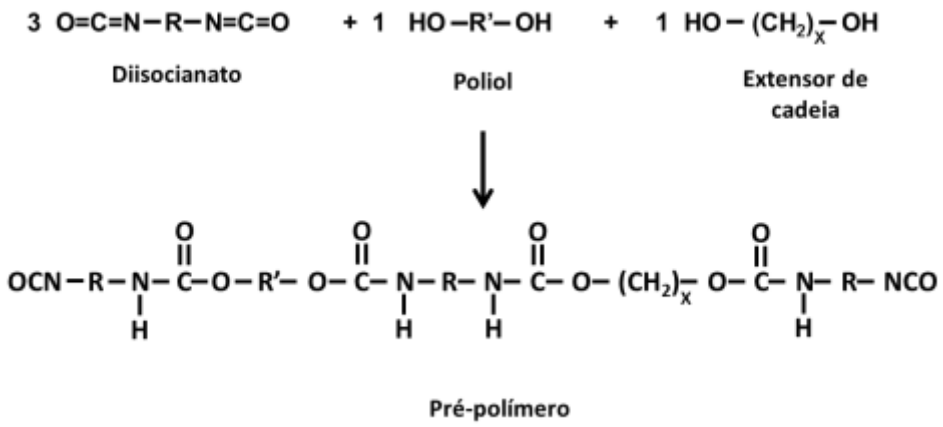


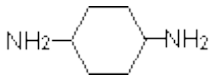
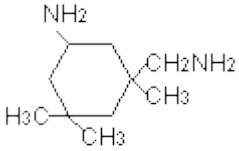
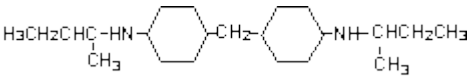
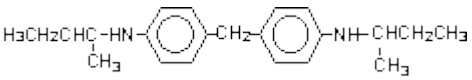
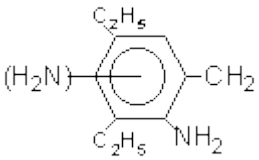
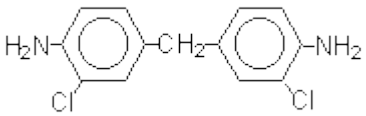
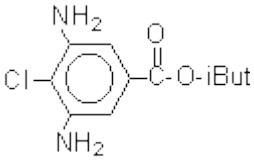
Figura 11. Representação da reação de obtenção do prepolímero (PRISACARIU, 2011).

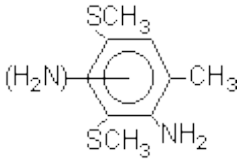
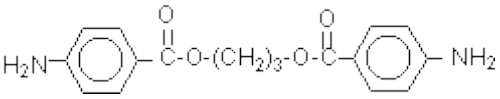
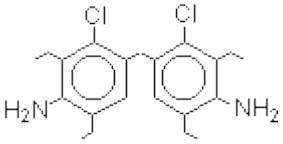
Na segunda etapa, ocorre a reação do prepolímero com um agente de cura. Os agentes de cura mais utilizados em sistemas fabricados com prepolímero de TDI para obtenção de elastômero de PU, em geral são utilizadas as diaminas aromáticas de cadeia curta.

Os agentes de cura, ou extensores de cadeia, e os reticuladores são poliaminas ou polióis com massa molar baixa, utilizados para melhorar as propriedades dos poliuretanos. Ao reagirem com o diisocianato formam os segmentos rígidos que podem segregar, aumentando a temperatura de transição vítrea (Tg) e o modulo de elasticidade (VILAR, 2004).

As diaminas são usadas como extensores de cadeia conforme representado na Tabela 2 e reagem com os isocianatos muito mais rápido que os polióis. Podendo ser aromáticas ou alifáticas (VILAR, 2004).

TABELA 2. Diaminas usadas como extensores de cadeia, adaptado de (VILAR, 2002).

COMPOSTO	FÓRMULA	MM (g/mol)
hidrazina	$H_2N\text{-}NH_2$	32
etileno diamina	$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$	60
1,4- diamino ciclohexano		114
Isoforona diamina (IPDA)		170
4,4'-bis-(secbutilamina) diciclohexillmetano (SBADCHM)		322
4,4'-bis-(secbutilamina) difenilmetano (SBADFM)		310
dietil tolueno diamina (DETDA) mistura de isômeros 2,4 (80) e 2,6 (20)		178
metileno bis-o-cloro-anillina (MOCA)		267
isobutil-3,5-diamino-4-clorobenzoato (IBDACB)		242,5

dimetiltio tolueno diamina (DMTDA) - mistura de isômeros 2,4 (80) e 2,6 (20)		214
tri-metilenoglicol-di-p-aminobenzoato (TMGDAB)		314
4,4'-metileno-bis-(3-cloro-2,6-dietilamina) (MCDEA)		365

As diaminas são mais reativas do que os polióis com os isocianatos. Sua escolha se dá a partir das propriedades finais desejadas ao adesivo de PU obtido. Para processos de obtenção de dispersões aquosas de poliuretanos são utilizadas as diaminas alifáticas como a hidrazina e etileno diamina. As ciclo-alifáticas são utilizadas com isocianatos alifáticos para evitar o amarelecimento que ocorre nos PU's aromáticos empregados na síntese de revestimentos aplicados por spray (VILAR, 2004).

Os extensores de cadeia reagem com o diisocianato formando segmentos de poliuretano ou de poliureia no polímero. A reação entre o poliisocianato com a poliamina produz poliureia, já a reação com o poliisocianato e um extensor de cadeia de poliamina produz uma poliuretana-ureia (PERES, 2016).

3.4 ADESIVOS DE POLIURETANO

Os adesivos de poliuretanos foram introduzidos aproximadamente a 50 anos e são utilizados em vários setores como: embalagens, aparelhos, livros, calçados, medicina, móveis, construção, automotivo, abrasivos, aeroespacial, eletroeletrônicos, abrasivos, têxtil entre outras. Os poliuretanos podem se unir a diversos materiais e substratos, produzindo juntas de alta resistência. As aplicações dos adesivos de poliuretanos podem ser classificadas pelas suas propriedades físico-químicas e pelo modo de aplicação como: extrusão, aplicação com pincel, rolo, etc. (AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL, 2007).

Aditivos utilizados nos adesivos poliuretânicos como catalisador, surfactante e materiais de enchimento e o prepolímero alteram as propriedades dos polímeros como a resistência mecânica, elasticidade, temperatura e resistência a umidade. Os materiais de enchimentos são insolúveis no adesivo, não voláteis e não colantes. Exemplos de materiais de enchimento utilizados nos adesivos de poliuretano são: fibras (fibra de vidro, mica), sólidos na forma de pós (sílica, óxido de alumínio, celulose), materiais cúbicos (giz, baritas) e materiais com morfologia de folhas como o talco (Zeppenfeld e Grunwald 2005) atualmente como nanopartículas (Park *et al*. 2009) funcionalizadas ou não (Dodiuk *et al.* 2006).

Sepulcre-Guilabert *et al.* (2001) sintetizou adesivos de contato de solventes à base de poliuretano (PU) utilizando enchimentos de carbonato de cálcio ultramicronizado puro ou misturados com sílica pirogênica, que resulta em um aumento das propriedades de adesão entre a carga e partícula.

Valero (2013), desenvolveu adesivos poliuretanicos utilizando óleo de rícino por uma reação de transesterificação empregando pentaeritritol e reagiu com amido de milho modificado por glicosilação em etilenoglicol. Os adesivos obtidos foram aplicados em substratos de madeira e aço e apresentaram melhores propriedades mecânicas e térmicas se comparados com os adesivos a base de óleo de rícino apenas. Pelos estudos pode-se concluir que o aumento do teor de glicosídeo nos adesivos levou ao aumento na adesão e nas suas propriedades mecânicas.

Maminski *et al*., (2011) sintetizaram poliuretanos com estruturas hiper ramificadas utilizando quatro tipos de poli gliceróis. Os PUs foram preparados com razão NCO/OH = 1,00:1,00 e 1,00: 0,42. Os adesivos sintetizados com razão NCO/OH = 1:1 apresentaram alto grau de reticulação e elevada resistência ao cisalhamento com valores de 0,41 a 11,88 MPa.

Misha e Sinha, (2010) sintetizaram adesivos poliuretânicos utilizando óleos vegetais de rícino e de soja e celulose de rejeitos papeleiros. Os adesivos sintetizados com polióis que apresentam na sua estrutura química maiores índices de hidroxila resultaram em melhores propriedades adesivas, comparando com um adesivo comercial.

Akram *et al*., (2008) desenvolveram películas de revestimento de poliuretano a partir de óleo de rícino modificado incorporado com boro na formulação. O boro aumentou a estabilidade térmica, mecânica, elétrica, resistência à oxidação, bem como as propriedades antifúngicas e bactericidas. A modificação química do óleo de

rícino ocorreu por reações de poliesterificação e poliadição, realizada em uma única etapa reacional com hidróxido de boro e anidrido ftálico.

Novák *et al*., (2004) sintetizaram adesivos bicomponentes de PU e epóxi com a adição de fibras revestidas de prata e fibras sem recobrimento nos teores de 0 a 50% (em volume) para avaliarem o comportamento mecânico. As resinas epóxi com teor de carga de 29% revestidas de Ag, apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto.

Adesivos a base de uretanos apresentam algumas vantagens como: eficiência na molhabilidade na maioria dos substratos; formam ligações de hidrogênio com o substrato; devido sua massa molar ser pequena ele consegue permear nos poros do substrato e formar ligações covalentes com o substrato que possuem na sua estrutura hidrogênios ativos (SZYCHER, 1999).

Os adesivos de PU possuem como características: excelente aderência a diversos substratos, flexibilidade, desempenho a baixa temperatura, alta resistência coesiva e velocidades de cura que podem ser prontamente adaptadas às exigências do fabricante (SZYCHER, 1999).

Os adesivos de PU ainda são divididos em dois tipos: os monocomponentes e os bicomponentes. Os adesivos monocomponentes de poliuretano estão na forma de prepolímero. São sintetizados com excesso de isocianato (NCO_{livre}) e o processo de polimerização é conduzido em solução. O processo de cura ocorre com a umidade do ar, sendo dependentes da umidade relativa do ambiente e possuem curto prazo de estocagem. Já nos adesivos bicomponentes de poliuretano, a reação de cura ocorre com o poliol que é misturado ao isocianato no momento da aplicação (SILVA, 2014).

3.5 COLÁGENO

O colágeno é uma proteína estrutural encontrada em todos os animais e o componente mais predominante da matriz extracelular (MEC) presente nos tecidos conjuntivos dos seres humanos. Sua cadeia é constituída de três filamentos polipeptídicos com ligações de hidrogênio na conformação helicoidal e cis (SHOULDERS; RAINES, 2009).

Estudos realizados por difração em fibras de colágeno não conseguem expor sua estrutura em resolução atômica, devido ao tamanho da molécula, complexidade,

sequência repetitiva e insolubilidade. Apresentam propriedades como: resistência mecânica elevada quando comparado a outros polímeros naturais, estabilidade térmica e capacidade de interagir com outras biomoléculas com interações específicas (SHOULDERS; RAINES, 2009).

A palavra “colágeno” é de origem grega Kolla (cola) e Genno que significa (produção) (OLIVO e SHIMOKOMAKI, 2001). Na musculatura esquelética dos animais são encontrados diversos tipos de colágeno como o: colágeno do tipo I, III, IV, V, VI, XII e XIV (representado na Tabela 3). Em maiores proporções temos os tipos I e III (DEMAN, 1999; OLIVO e SHIMOKOMAKI, 2001; DUARTE, 2011; PRESTES, 2013).

Tabela 3. Classes, tipos e características de diferentes tipos de colágenos, adaptado de (CUNHA, 2006).

Classe	Tipo	Características
Colágenos formadores de fibrilas	I	Encontrado no tecido conjuntivo. Tipo mais abundante encontrado na pele, osso, ligamento e tendão.
	II	Colágeno da cartilagem, encontrado no disco intervertebral e humor vítreo.
	III	Prevalente nos vasos sanguíneos, pele e intestino.
	V	Associado com o colágeno tipo I no osso.
Colágenos associados aos colágenos formadores de fibrilas com interrupções nas triplas hélices	IX	Apresenta três domínios de tripla hélice e três domínios não helicais. Coexiste com o colágeno tipo II na cartilagem e no humor vítreo.
	XII	Associado com o colágeno tipo I nos ligamentos e tendões.
	XIV	Associado com o colágeno tipo I na pele e nos tendões.
	IV	Encontrado na membrana basal.

	VIII	Encontrado em muitos tecidos, especialmente no endotélio.
Colágenos formadores de redes	X	Colágeno com cadeia pequena, encontrado na cartilagem hipertrófica, com estrutura polimérica similar ao colágeno tipo VIII.

O colágeno tipo 1 é o mais conhecido quimicamente e tem se destacado pela sua importância na manutenção da resistência mecânica dos ossos e pela abundância (SHOULDERS; RAINES, 2009).

O subproduto do couro de curtume obtido do tecido subcutâneo e dos resíduos da derme, chamado de colágeno nativo insolúvel, são pré-tratados antes de serem convertidos em uma forma adequada para a extração do colágeno (WOLF *et al*., 2009).

A sequência primária do colágeno tipo 1 é formada pelas ligações peptídicas entre os aminoácidos (Glicina (Gly), Prolina (Pro) e Hidroxiprolina (Hyp)) conforme (Figura 11a). Na unidade de repetição, a Gly ocupa 65% das posições possuindo menor grupo lateral e permitindo que as cadeias se fecham formando hélice (FRIESS, 1998).

O tropocolágeno é a unidade básica do colágeno, formado por três cadeias polipeptídicas que se enlaçam helicoidalmente formando uma molécula linear com 180nm de comprimento, 1,4 a 1,5nm de largura, massa molar de 360.000 Da (PRESTES, 2013).

A Figura 12 representa a estrutura química do colágeno do tipo I.

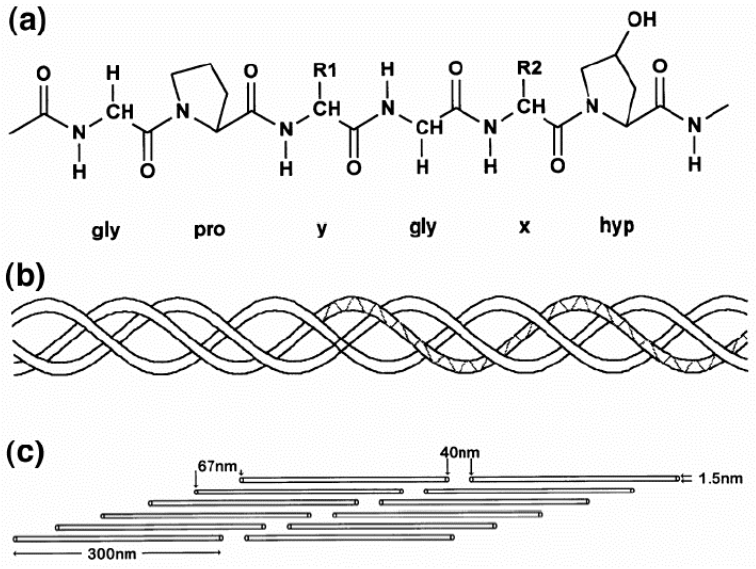


Figura 12. Estrutura química do colágeno do tipo I. (a) Sequência primária de aminoácidos (cadeia peptídica); (b) Enovelamento em tripla hélice; (c) Estrutura quaternária (Microfibrilas) (FRIESS, 1988).

A Figura 13 representa a tripla hélice do colágeno.

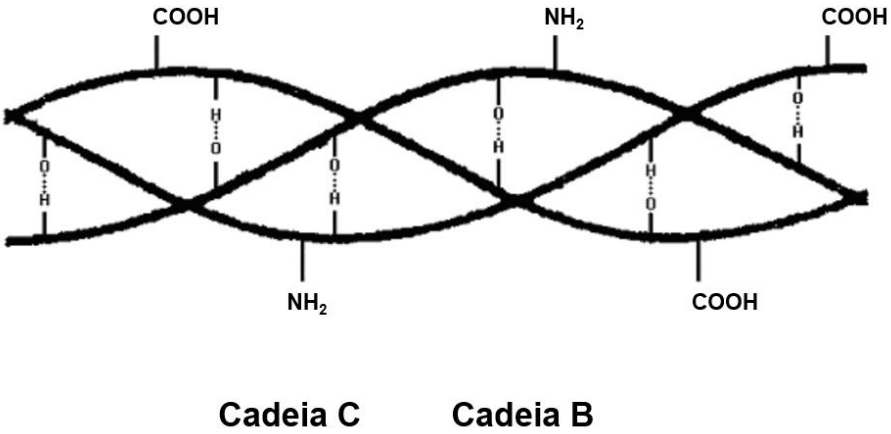


Figura 13. Desenho da estrutura do colágeno com tripla hélice mostrando a ligação de hidrogénio e cadeias laterais radiais (adaptado de PAUL; BAILEY, 2003).

O colágeno é um polímero natural utilizado como biomaterial devido suas propriedades como biodegradabilidade, biocompatibilidade, bioatividade e antigenicidade. Estudos são realizados na utilização de colágeno na regeneração de tecidos (pele, implantes, tendões artificiais, implantes de córnea, regeneração de cartilagem e substitutos de ossos), formulação de cosméticos, encapsulamento de

fármacos e recentemente na formação de filmes e revestimentos para alimentos. O uso de colágeno também está presente na formulação de hidrogéis para sistemas de liberação controlada de fármacos e compostos químicos (KOZLOWSKA et al., 2015; VEERURAJ et al., 2015; BOCCAFOSCHI et al., 2005).

A molécula do colágeno é constituída por três cadeias peptídicas, cada cadeia contem unidades de repetição dos aminoácidos (GLY-X-Y), onde GLY=glicina e X, Y pode ser qualquer aminoácido, podendo apresentar uma ou mais regiões com esse formato. As cadeias peptídicas se arranjam em forma de tríplice hélice, conforme ilustrado na Figura 14 (FRATZL, 2008).

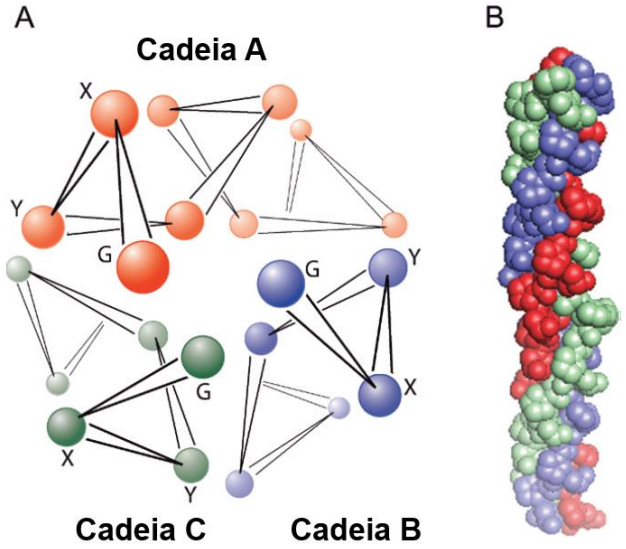


Figura 14. Estrutura de tríplice hélice do colágeno. (A) Vista ao longo do eixo molecular; (B) Vista lateral, mostrando a formação da tríplice hélice (adaptado de FRATZL, 2008).

Os aminoácidos presentes nas cadeias apresentam grupos funcionais amino (NH_2), carboxila (COOH) e hidroxila (OH), por onde ocorrem interações do tipo ligação de hidrogênio, responsáveis pela estabilização e formação da estrutura helicoidal das cadeias (BRODSKY; PERSIKOV, 2005)

Os estudos da reticulação do colágeno com isocianatos demonstraram que a reação ocorre entre os dois grupos amina presentes na estrutura do colágeno e o di isocianato ocorrendo à temperatura ambiente conforme representado na Figura 15. Como resultado foi observado um aumento da resistência à tração e uma diminuição da solubilidade das amostras de colágeno reticuladas comprovando a formação de ligações cruzadas (PAUL; BAILEY, 2003).

Figura 15. Reação entre os grupos amina do colágeno e o isocianato adaptado de (PAUL; BAILEY, 2003).

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

Para a síntese dos adesivos foram utilizados os seguintes materiais:

- FLEXX TH CAM4 - Dimetil-tio-tolueno-diamina (DMTDA) da Flexível, (densidade = 1,2 g/mL em 20 °C);
- Diisocianato de Tolueno (TDI) 95 A, prepolímero de isocianato com ligações uretânica, (densidade = 1,07 g/cm^3 a 25 °C; NCO = 6,35%; MM = 174,2 g/mol; Dureza = 95 Shore A; Alongamento na ruptura = 376,5%; Resistência ao rasgamento = 280 N da FLEXX® THANE T195AH1;
- O Colágeno tipo I utilizado neste trabalho foi cedido pelo Departamento de Química da UFMG em colaboração com professor Dr. Luiz Carlos Alves de Oliveira. A extração se deu conforme procedimento descrito no trabalho de Gil, 2016.

O substrato avaliado nessa pesquisa foram placas de policarbonato. Para análise comparativa foram utilizados adesivos comerciais.

4.2. CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 FTIR do Prepolímero de TDI, DMTDA e Colágeno Tipo I

Os materiais foram caracterizados por meio de análise espectroscópica na região do infravermelho (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy,* FTIR). O equipamento utilizado foi o espectrômetro modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu, acoplado com acessório de refletância total atenuada (ATR). A faixa de leitura foi de 4000 a 400 cm^{-1} com 30 varreduras com FTIR acoplado e resolução de 1cm^{-1}, para identificação das ligações características.

4.2.2 TGA do Colágeno Tipo I

O estudo do comportamento térmico do colágeno foi realizado por meio de análise termogravimétrica (TGA). A análise de TGA foi conduzida no equipamento

analisador térmico DTG-60H da Shimadzu, em nitrogênio com vazão de 50 mL/min. Operou-se de temperatura ambiente até 900 °C, utilizando-se uma massa de 3,878 mg de amostra, que foi depositada em um suporte de alumina.

4.3 PREPARAÇÃO DOS ADESIVOS

Os adesivos de poliuretano foram preparados a partir da mistura dos componentes em temperatura ambiente conforme Figura 16 abaixo:

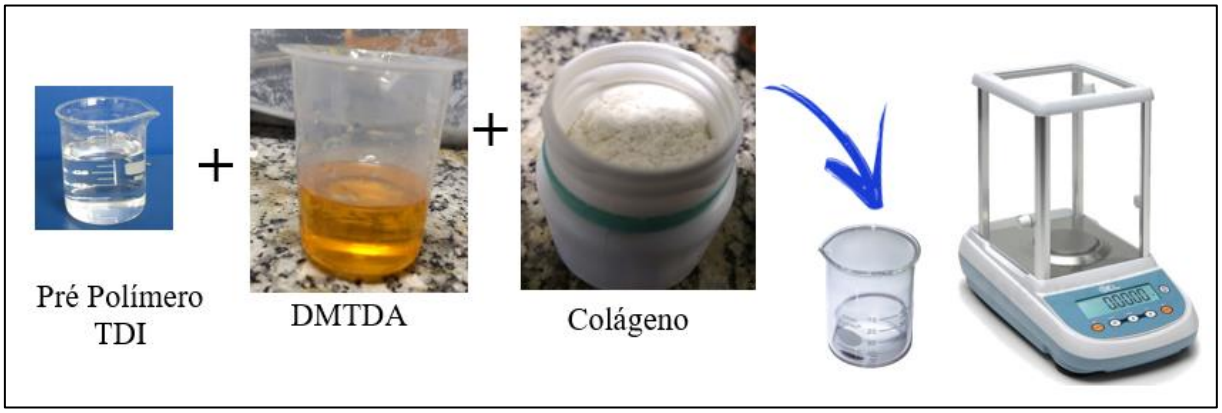


Figura 16. Representação do preparo dos adesivos.

Para o preparo do adesivo chamado C1PUSC foram misturados na proporção mássica de 87:13 (prepolímero de TDI: DMTDA). O adesivo C4PUCC foram misturados na proporção mássica de 87:11:2 (prepolímero de TDI: DMTDA: Colágeno Tipo I).

Na Tabela 4 está representado os valores de massa utilizados no preparo dos adesivos para cada 6 g de TDI e as porcentagens de DMTDA e de Colágeno Tipo I são referentes a massa do prepolímero.

Tabela 4. Composição dos reagentes usado no preparo dos adesivos

Adesivo	TDI	DMTDA		Colágeno	
	Massa (g)	Massa (g)	%	Massa (g)	%
C1PUSC	6,00	0,90	15,00	-	-
C4PUCC	6,00	0,75	12,50	0,15	2,50

A relação molar entre os grupos de NCO do prepolímero do TDI (2 mols de NCO / mol de TDI) e os grupos amina do Dimetil-tio-tolueno-diamina (DMTDA) (2 mols de NH_2 / mol de DMTDA).

Parte das amostras obtidas foram imediatamente aplicadas em formas de silicone em formato de corpo de prova com auxílio de espátula para cura e posterior avaliação das propriedades físicas, térmicas e morfológicas.

Os corpos de prova foram adicionados em estufa a 60°C, durante 5 minutos para o procedimento de cura conforme representado na Figura 17 abaixo:

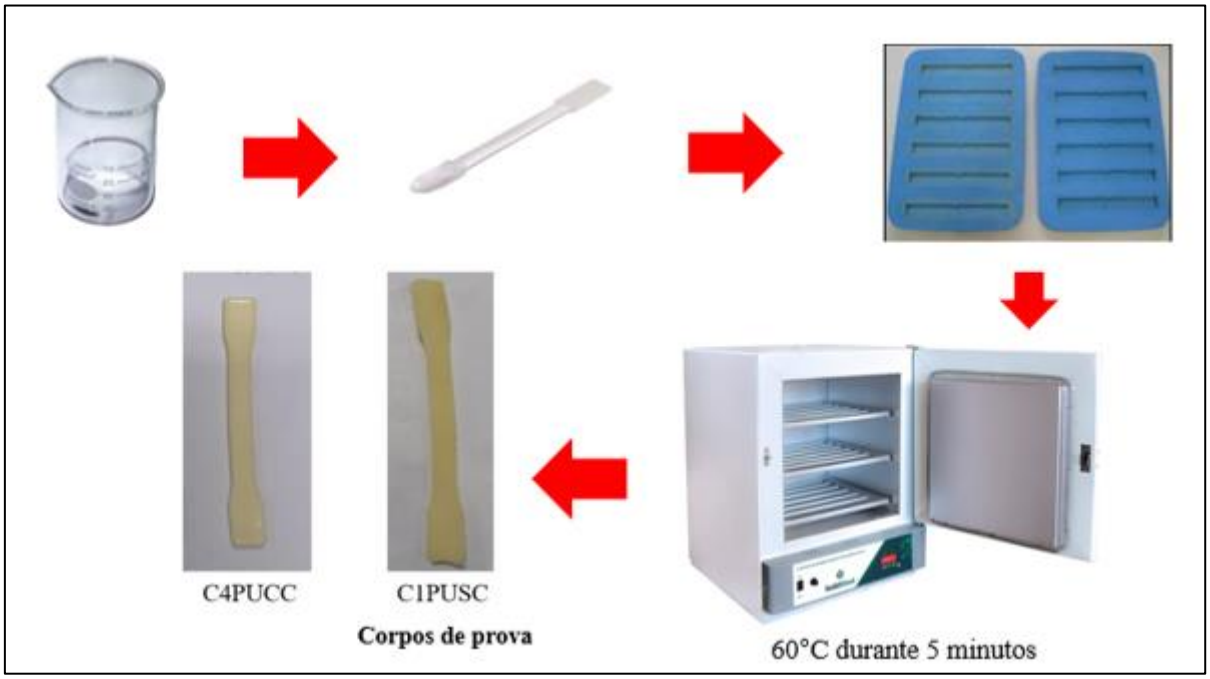


Figura 17. Representação do preparo dos corpos de prova dos adesivos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ADESIVOS

4.4.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises foram realizadas em triplicata nos adesivos já curados em temperatura ambiente utilizando o equipamento espectrômetro modelo IRPrestige-21 da marca Shimadzu, acoplado com acessório de refletância total atenuada (ATR). A faixa de leitura foi de 4000 a 400 cm^{-1} com 30 varreduras e uma resolução de 1cm^{-1}, para identificação das ligações características dos adesivos de poliuretano.

4.4.2 Termogravimetria (TGA)

Para as análises de termogravimetria, que mede a variação de massa da amostra em relação à temperatura e/ou tempo enquanto é submetido a uma programação controlada de aquecimento, utilizou-se quantidades em torno de 2mg das amostras. O equipamento utilizado foi o analisador térmico DTG-60H da Shimadzu, em ar atmosférico com vazão de 20 mL/min. Iniciando na temperatura ambiente até 900 °C.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O equipamento utilizado foi o Microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu modelo SS 550 X. O detector usado é o de elétrons secundários. As imagens das amostras foram obtidas empregando um feixe de elétrons com voltagem de aceleração igual a 15 kV. As amostras fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido, foi depositada uma camada de carbono nas superfícies analisadas.

4.4.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-x dos adesivos de poliuretano foi realizada em um difratômetro Philips-Panalytical e modelo PW 1710 com um tubo de Cu com comprimento de onda $\lambda 1 = 1{,}5406$ Å, em um intervalo de 3 a 90°, com passo de 0,02 e 1s / passo. A Lei de Bragg ($\lambda = 2d\text{sen}\,\theta$) foi utilizada para calcular o valor da distância d entre as camadas. A tensão foi de 50 KV e corrente de 35 mA.

4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial

Para a análise das amostras por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizado o equipamento DSC-60 da marca Shimadzu em célula de alumínio e atmosfera de N_2, com fluxo de 10 mL/min sob a taxa de aquecimento de 15°C/min.

4.5. ENSAIO DE INTEMPERISMO

Para o ensaio de intemperismo forram utilizados a câmara de intemperismo da BASS modelo UUV. Foram preparados adesivos e aplicados em substrato de policarbonato na composição TDI + 15% de DMTDA para (C1PUSC) e TDI + 12,5% de DMTDA + 2,5% de Colágeno para (C4PUCC).

As condições aplicadas para o teste na câmara de intemperismo foram: exposição por um período de 1500 h, com ciclos de 8 horas de exposição - 4 horas em exposição à radiação UV-A e outras 4 horas com luzes desligadas a uma temperatura de 60 °C.

Os ensaios de degradação foram realizados em câmara de intemperismo (Figura 18) para avaliar o aspecto visual das aplicações quando expostas ao envelhecimento acelerado, bem como a capacidade de adesão do adesivo ao substrato após a exposição a essas condições.

Figura 18. Placas de policarbonato com adesivo aplicado para ensaio de envelhecimento acelerado.

4.6. TESTE DE ADESIVIDADE

Foram preparados 3 corpos de prova de cada adesivo desenvolvido nesse trabalho e dos adesivos comerciais para o teste de adesividade adaptando a norma

ASTM D5656. As placas usadas foram de policarbonato com as dimensões média de 90 x 22 x 3,5 mm.

As placas foram coladas a 20 mm da borda, obtendo um total de 400 mm² de área de contato entre as duas placas conforme Figura 19. Para junção foram usados 2 g de cada adesivo.

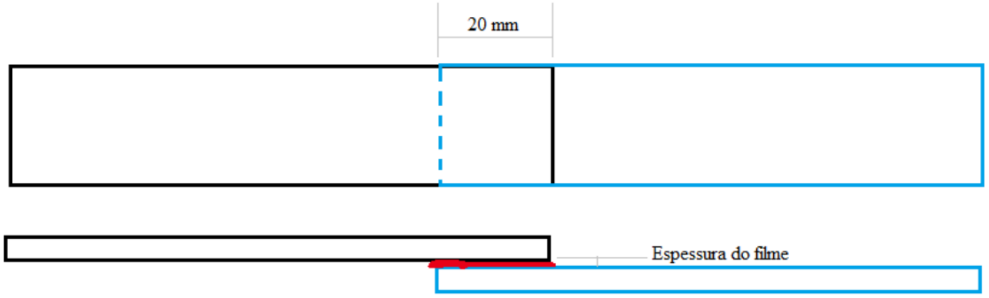


Figura 19. Esquema do preparo do corpo de prova para adesividade.

A Figura 20 representa os adesivos comerciais e sintetizados no laboratório antes de serem analisados.

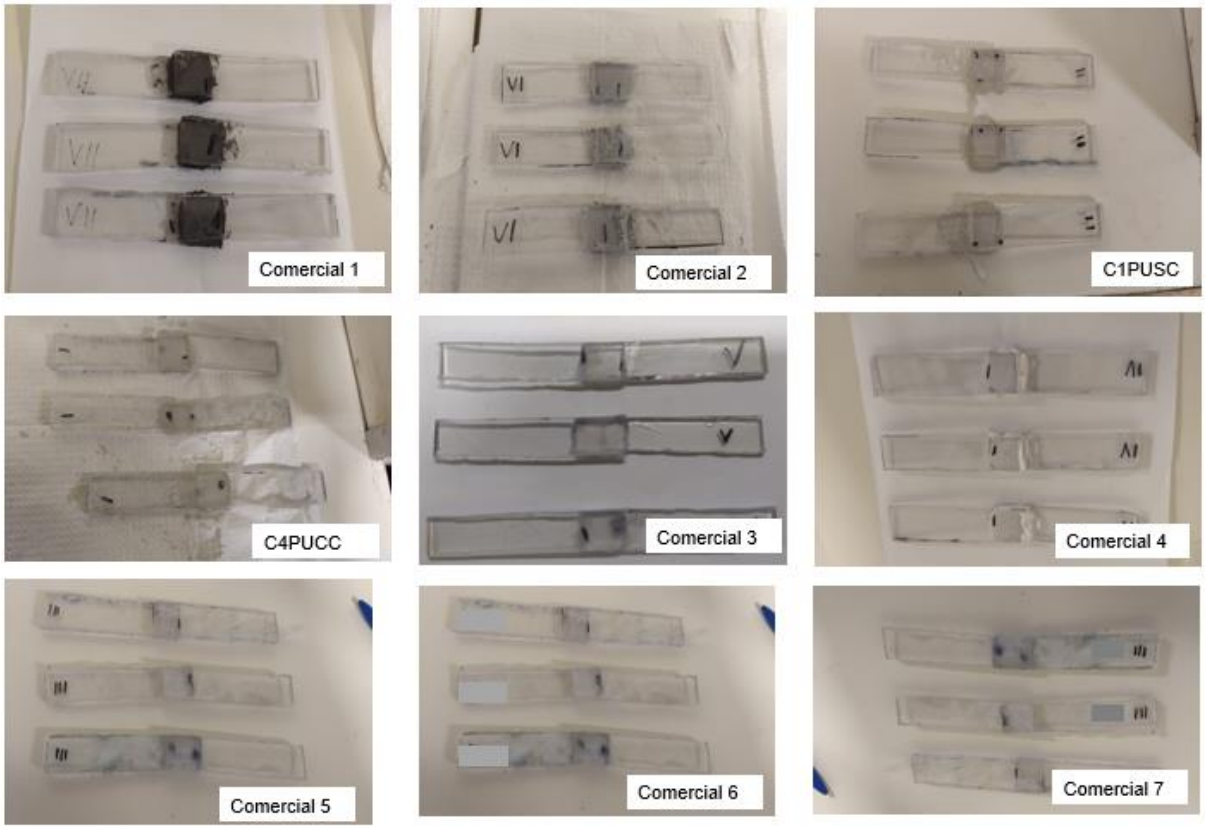


Figura 20. Representação dos adesivos colados no substrato.

Os corpos de prova foram levados à máquina de ensaio INSTRON EMIC 23-20, com uma programação de deslocamento vertical de 10 mm/min e com carga de 20 kN. O ensaio foi realizado em triplicata. Para resultados de comparação da atuação dos materiais como adesivo buscou-se os valores de tensão máxima de resistência.

Para o ensaio de remoção foram utilizados solventes comerciais e específicos para laboratório químico. Para cada substrato contendo o adesivo colado foi adicionado 5mL de solvente medido em uma proveta em temperatura ambiente, em um tempo de 5 minutos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões apresentados a seguir referem-se à caracterização das matérias primas e dos adesivos C1PUSC e C4PUCC sintetizados.

5.1. CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos reagentes utilizados para a síntese do adesivo são apresentados nas Figuras abaixo:

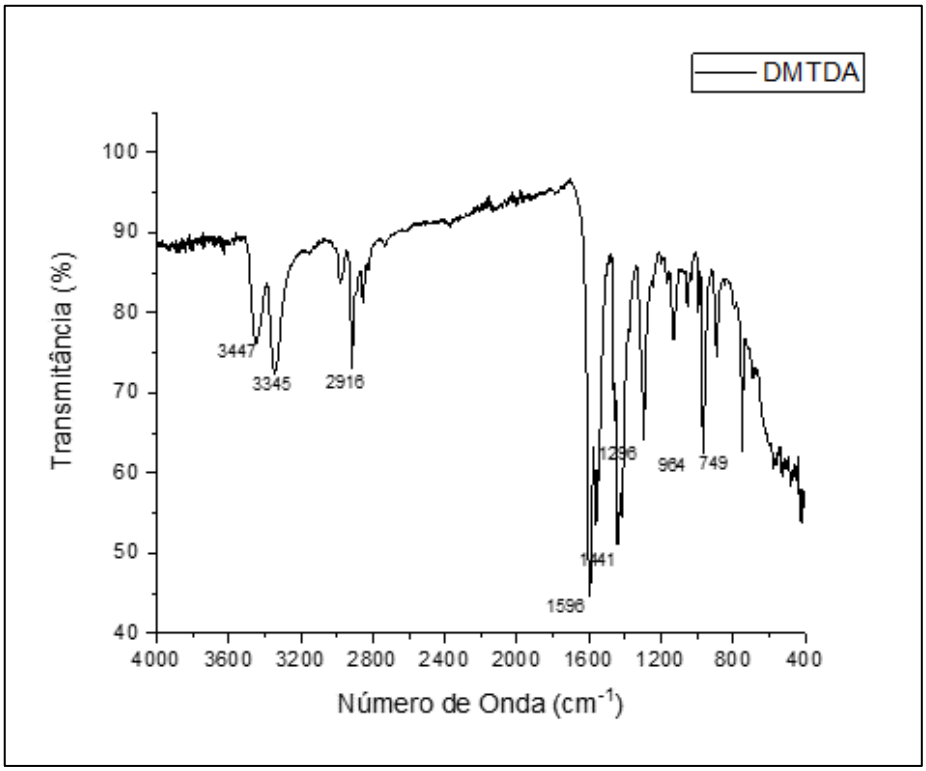


Figura 21. Espectro de FTIR para o DMTDA

As duas principais bandas identificadas no espectro de FTIR do DMTDA (Figura 21) aparecem em torno de 1600 e 1300 cm^{-1}, e estão associadas as vibrações de deformações das ligações C-H, respectivamente. As absorções relativas às vibrações das ligações C-N aparecem em 1350-1000 cm^{-1}. Em 3500-3300 cm^{-1} são identificadas as vibrações referentes da ligação N-H e O-H e 1680-1600 cm^{-1} a absorção das ligações C=C (SILVERSTEIN, 2005).

A fórmula estrutural do DMTDA é mostrada na Figura 22.

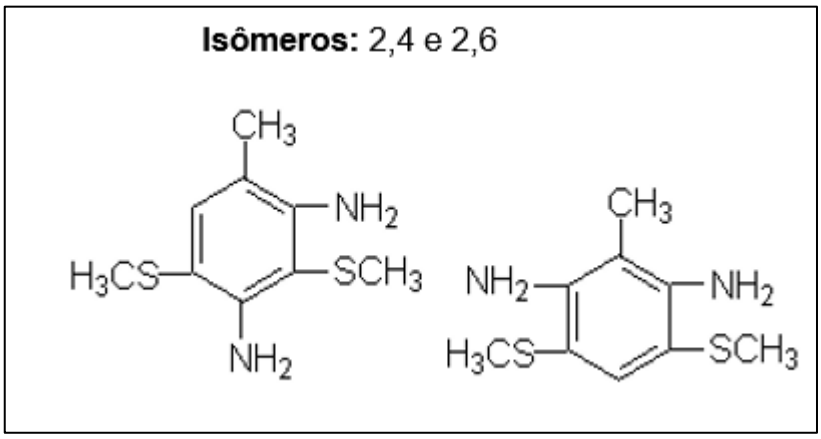


Figura 22. Representação da fórmula estrutural do DMTDA.

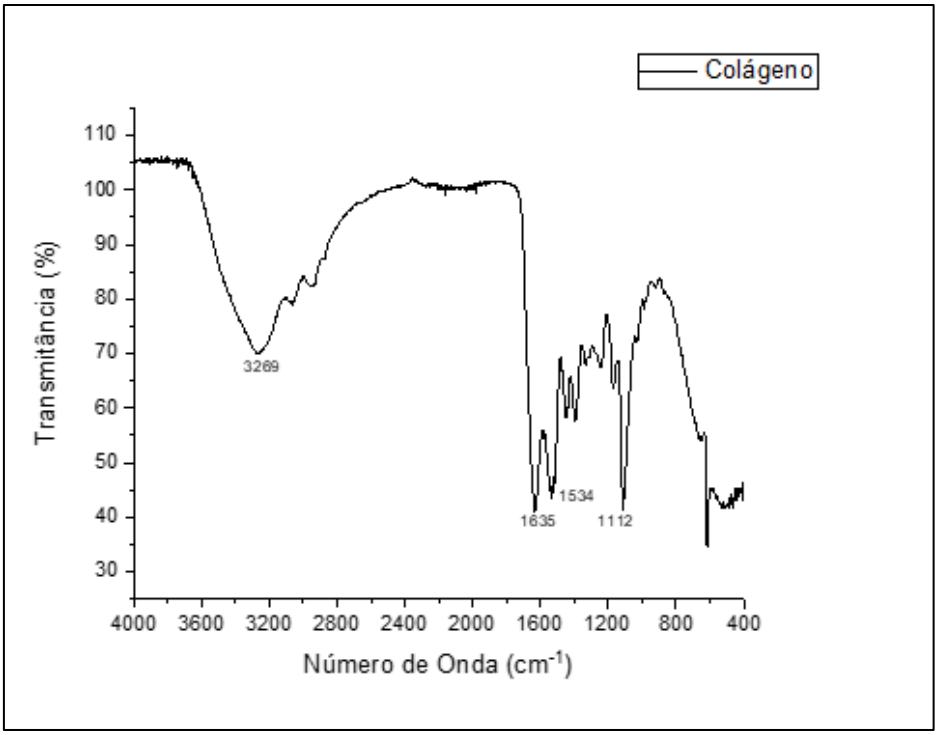


Figura 23. Espectro FTIR para o Colágeno

O espectro do colágeno (Figura 23) apresenta as seguintes bandas principais: em 1635 cm^{-1}, típica de amida I, devido ao estiramento da carbonila, em 1534 cm^{-1}, relacionado à amida II, devido as vibrações no plano da ligação N-H e ao estiramento C-N (PAYNE; VEIS, 1988).

A banda de absorção da amida I pode ser observada entre 1700-1600cm^{-1} associada ao estiramento da carbonila (C=O), enquanto a amida II aparece entre 1550-1500cm^{-1} e é relacionada à deformação das ligações N-H. A banda da amida III

(1350-1250cm^{-1}) apresenta menor intensidade e corresponde a deformação N-H e às vibrações de estiramento C-N (CHANG; TANAKA, 2002).

A banda em torno de 3270 cm^{-1} é devido ao estiramento O-H e indicam que a composição das cadeias polipeptídicas foi mantida ao menos parcialmente. A banda correspondente aos grupos hidroxila (O-H) entre 3600-3200 cm^{-1} é larga e intensa, oriundo das moléculas de água fisicamente adsorvidas (SANTOS et al., 2013). A banda em 1450 cm^{-1}, está associada ao estiramento –CH_2 e aos anéis pirrolidínicos do aminoácido prolina, presente nas fibras de colágeno.

A estrutura do 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), é mostrada na Figura 24.

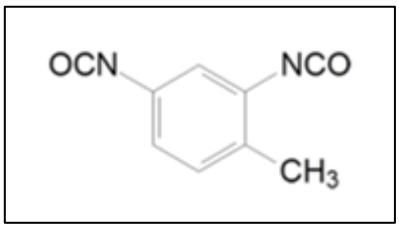


Figura 24 - Formula estrutural do 2,4–diisocianato de tolueno (TDI).

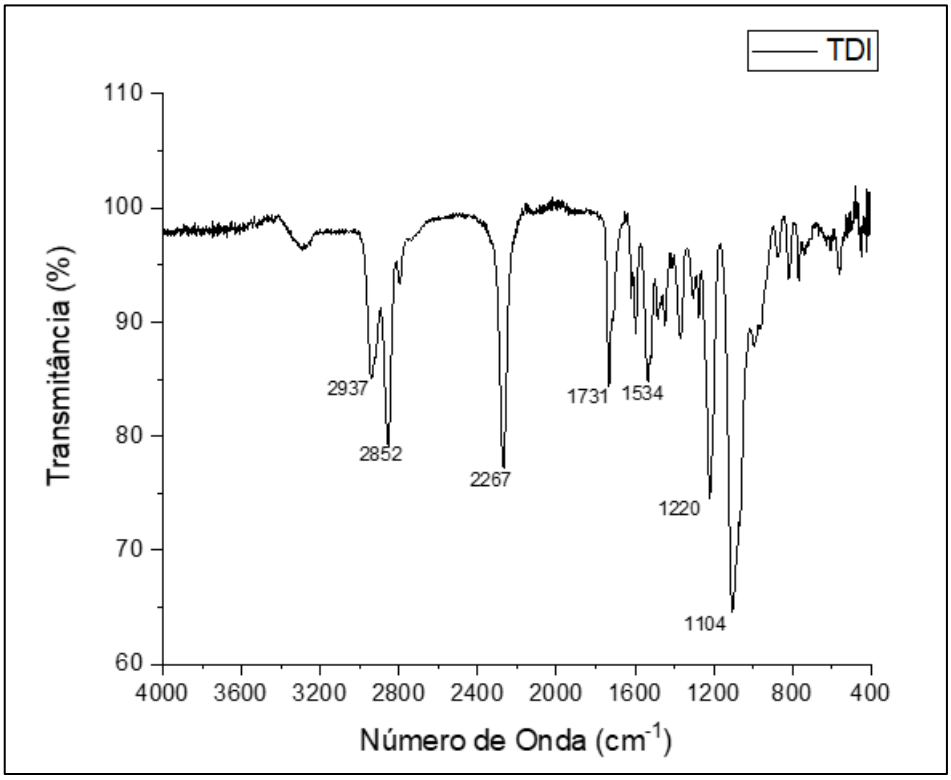


Figura 25. Espectro FTIR para o TDI 95A

A principal banda que caracteriza o TDI (Figura 25) é referente ao estiramento da vibração em torno de 2267 cm^{-1} entre 2400 e 2000 cm^{-1}, que está associada às vibrações de estiramento N=C=O. A larga banda de absorção em aproximadamente

2267 cm^{-1} é devida à deformação axial das ligações N=C=O dos isocianatos (STUART, 2004).

A banda de absorção em 3286 cm^{-1}, é atribuída ao estiramento simétrico da ligação N-H de isocianatos aromáticos. Pode-se observar também uma banda de absorção em 2937 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-H do anel aromático (STUART, 2004).

Em 1731 cm^{-1} encontra-se a banda atribuída ao estiramento simétrico das ligações C=O de carbonila uretânica de amida primária. Em 1600 cm^{-1} encontra-se a banda relacionada ao estiramento simétrico das ligações C=C do anel aromático. A banda de absorção em 1530 cm^{-1} é atribuída à deformação simétrica da ligação N-H de amida secundária. A banda em 1230 cm^{-1} é referente à deformação axial das ligações C-O-C de poliuretano a base de éter. A banda em 1070 cm^{-1} é atribuída à deformação axial da ligação C-O de cadeia alifática (STUART, 2004).

A técnica de FTIR foi utilizado para investigar a diferença de estrutura química entre os materiais a base de poliuretano produzidos. Na Figura 26 estão mostrados os espectros de FTIR dos adesivos C1PUSC e C4PUCC.

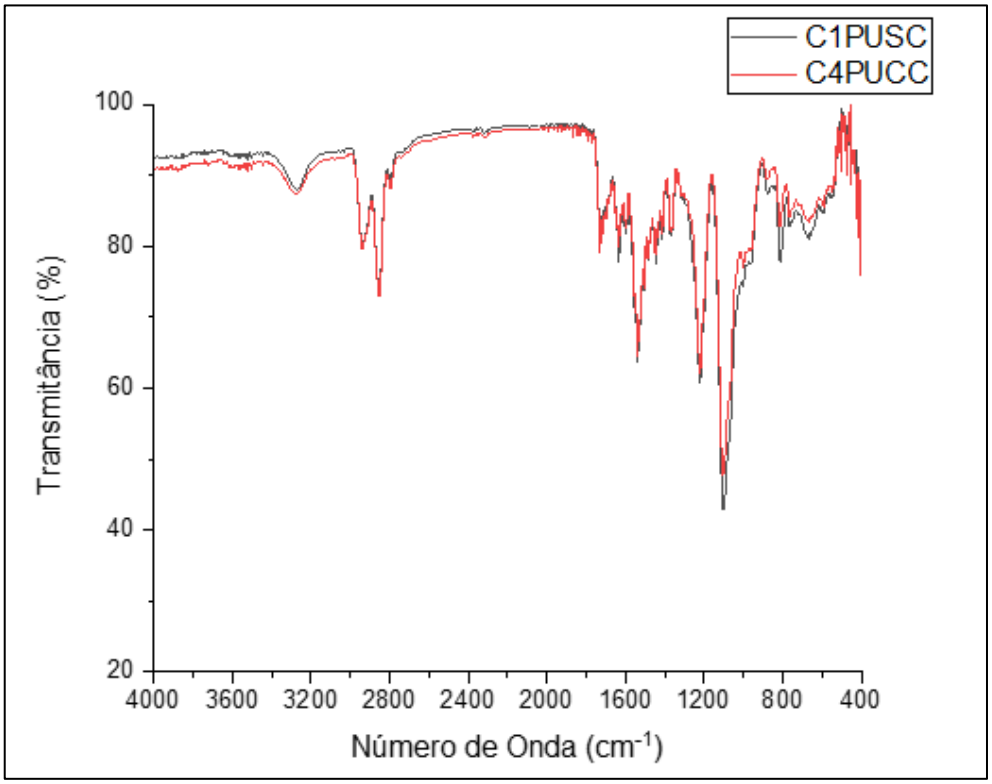


Figura 26. Espectros de infravermelho do adesivo C1PUSC e C4PUCC

A Tabela 5 são mostradas as principais bandas identificadas no espectro de FTIR para os materiais a base de poliuretano.

Tabela 5. Principais números de onda dos adesivos de poliuretano

Número de onda (cm^{-1})		**Associação**
C1PUSC	**C4PUCC**	
3273	3275	3300-3200 cm^{-1} (estiramento NH)
2939	2939	3000-2800- cm^{-1} (estiramento CH)
2855	2853	CH_2 simétrico
1539	1539	Amida II: δN-H + υ C-N + υ C-C) estiramento de C=C de anel aromático
1221	1221	Amida III: υ O-C (=O) -NH)
1103	1103	C-H deformação a 1100 a 1500 cm^{-1}

υ: estiramento δ: deformação

A banda em 1632 cm^{-1}, é associada à deformação simétrica da ligação N-H de amida primaria e estiramento da ligação C-N, referentes aos grupos ureia e uretano, respectivamente. (OTTS; URBAN, 2006). A banda em 1221 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico das ligações C-O de éteres de poliuretano a base de poliol e poliéter (PATTANAYAK; JANA, 2006; SEYMOUR; ESTES, 1970). A banda em 1103 cm^{-1} é pode ser atribuída à deformação axial da ligação C-O-C, característica de éteres alifáticos (GORNA; GOGOLEWSKI, 2002). As bandas em 801 cm^{-1} são associadas a deformação angular da ligação C-H de três hidrogênios adjacentes dos anéis aromáticos trisubstituídos dos isocianatos e ao H isolado do anel aromático (SILVERSTEIN; DAVID; WEBSTER, 2006). A ausência de NCO livre dos grupos isocianatos, está relacionado a ausência de bandas entre 2276 - 2260 cm^{-1}, características de maior número de ligações cruzadas que podem estar presente nos adesivos sintetizados.

As principais bandas que caracterizam os poliuretanos são referentes às vibrações dos grupos N-H e C=O no espectro de absorção na região do infravermelho.

Quando comparados os dois espectros entre si, os mesmos grupos de bandas são observados já que se trata de polímeros com estrutura química semelhante. Além disso, destaca se que o teor de colágeno no adesivo é pequeno, o que torna difícil o deslocamento ou modificações no perfil das bandas em decorrência de vibrações específicas das cadeias do colágeno.

5.1.2 Análise termogravimétrica

A Figura 27 mostra a curva termogravimétrica para o colágeno seco por *spray dry*. São observados dois eventos térmicos, com perda de massa, que correspondem, à desidratação e decomposição do material, respectivamente.

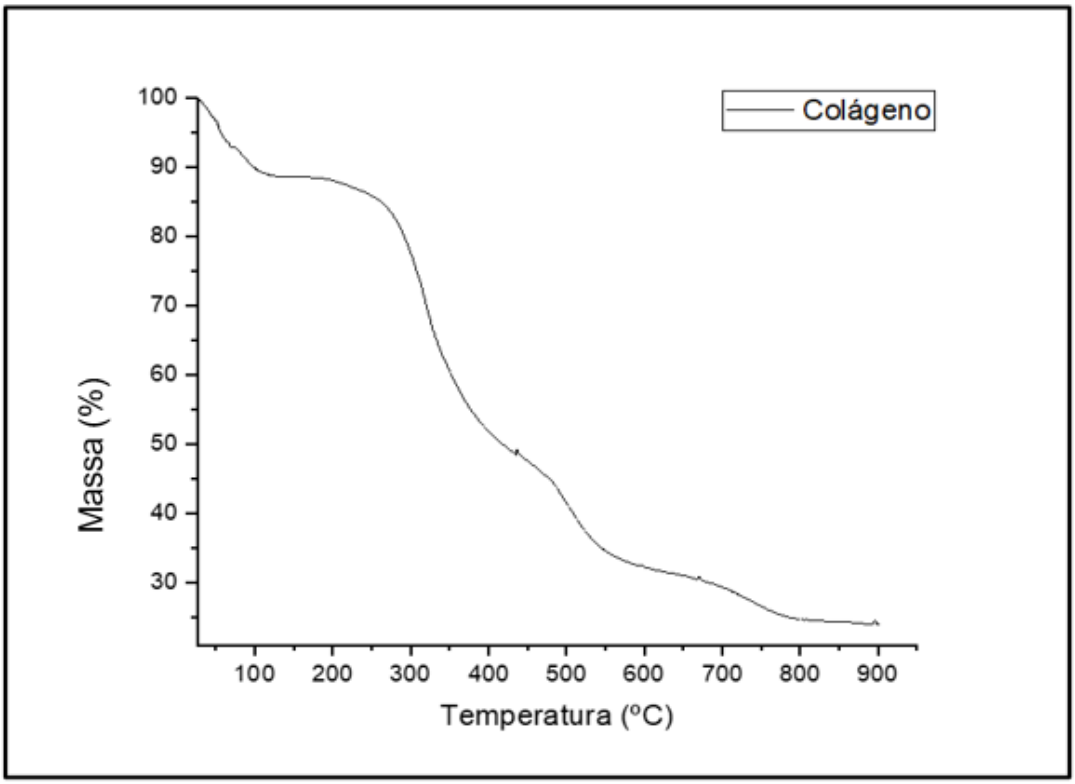


Figura 27. Curva TG do Colágeno

O primeiro evento representado na curva entre 25-125 °C indica que as amostras de colágeno podem ter presença de água fisicamente adsorvida, no qual é evaporada em temperaturas relativamente baixas (MOREIRA, 2014).

O segundo evento, decomposição do material, aparece entre 210 – 460 ºC devido a degradação térmica das cadeias poliméricas na etapa final. Foi observado uma perda de aproximadamente 47% da massa inicial da amostra na temperatura de 460 °C. O perfil da curva está de acordo com os resultados obtidos por (FERNANDES *et al*.,2011).

A Termogravimetria foi realizada para analisar a estabilidade térmica e avaliar degradação da matriz polimérica dos dois adesivos sintetizados no laboratório. As curvas de TG e DTG para o poliuretano termorrígido elastomérico sem adição de colágeno e com adição de colágeno estão discutidos abaixo.

Segundo Szycher (1999), a estabilidade térmica do poliuretano depende principalmente da polimerização em equilíbrio com a despolimerização na molécula do polímero nos grupos funcionais existentes. Em poliuretanos termoplásticos a estabilidade térmica é geralmente maior com uma massa molar mais elevada, atingindo propriedades assimptóticas que são menos sensíveis à cisão. Já em poliuretanos reticulados, a estabilidade depende principalmente do teor das ligações entre as cadeias poliméricas, e não da massa molecular.

As curvas TGA referente a degradação do poliuretano apresentam, em geral, dois estágios. O primeiro estágio, ocorre com a decomposição dos segmentos rígidos e envolve a dissociação da uretana no extensor de cadeia e nos isocianatos, no qual é formado, alquenos, amina primária e dióxido de carbono. Já no segundo estágio o mecanismo de despolicondensação ocorre com a degradação do poliol, dos segmentos flexíveis (XIA; SONG, 2005).

De acordo com Herrera (2002), o primeiro fenômeno térmico de degradação atribuído a degradação dos grupos provenientes do diisocianato (degradação das ligações uretanos), ocorre entre (250 – 350 °C), entretanto o segundo fenômeno é associado principalmente à degradação dos grupos diol (350-500°C).

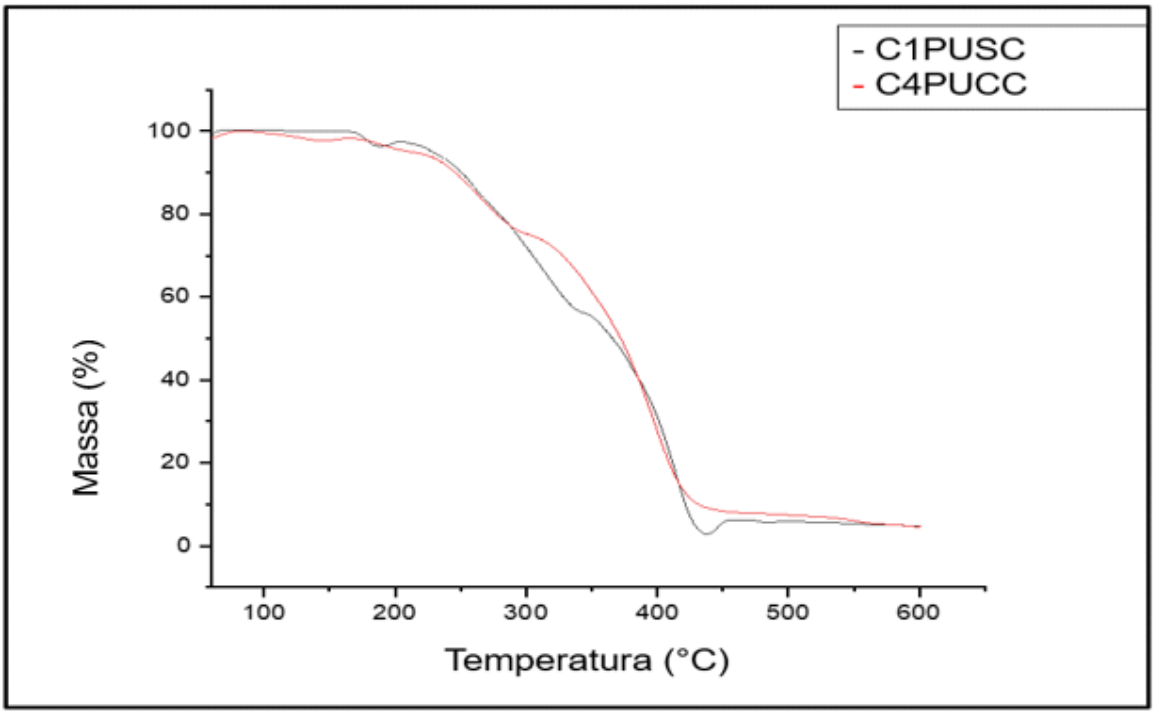


Figura 28. Curva TG dos adesivos C1PUSC e C4PUCC

A Figura 28, observa-se na curva de TG, que a degradação térmica para o adesivo C1PUSC ocorre em duas etapas: a primeira etapa com perda de massa em torno de 46 % ocorrendo na faixa de temperatura entre 200 à 300 °C e a segunda na faixa de 330 à 430°C com uma perda de aproximadamente 53% da massa total da amostra. Já o adesivo C4PUCC, a degradação térmica também ocorre em duas etapas: a primeira etapa com perda de massa em torno de 22 % ocorrendo na faixa de temperatura entre 200 à 350 °C e a segunda na faixa de 350 à 420°C com uma perda de aproximadamente 70% da massa total da amostra.

Os resultados são apresentados em gráficos na forma de curvas de degradação térmica e em Tabelas com os dados de temperatura de perda de massa inicial (T_{onset}) e final (T_{offset}), taxa máxima de degradação ($T_{máx.}$), mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Dados das temperaturas dos eventos térmicos registrados durante a análise termogravimétrica das formulações do adesivo.

Amostra	T_{onset} (°C)	T_{offset} (°C)	$T_{máx.}$ (°C)	Massa (500°C)

				(%)
C1PUSC	170,50	437,90	463,60	6,34
C4PUCC	176,20	436,07	460,61	7,88

As curvas de DrTGA para o adesivo C1PUSC é apresentado na Figura 29 e podemos observar pelo menos três estágios, com máximos em 197, 343 e 447 °C.

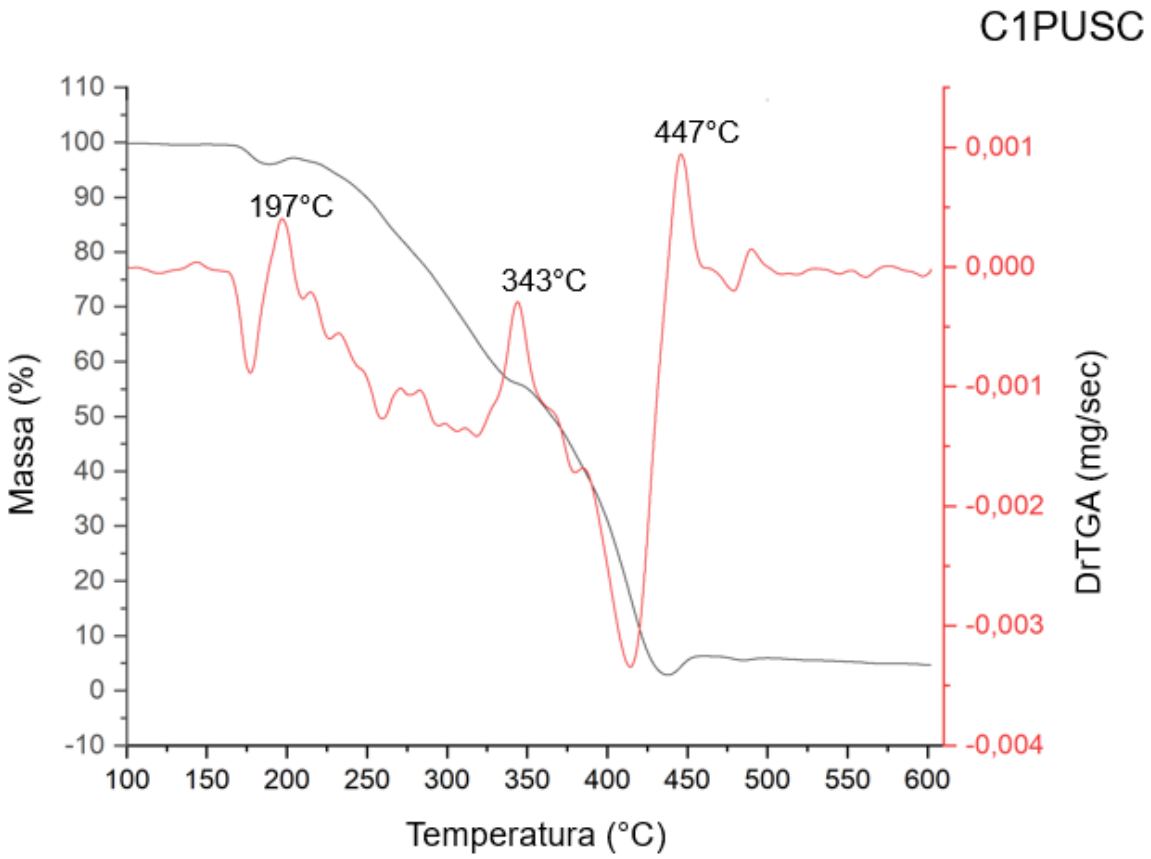


Figura 29. Curva de TG e DrTGA do adesivo C1PUSC.

A Figura 30 é referente as curvas de TG e DrTGA para o adesivo C4PUCC é onde podemos observar pelo menos quatro estágios, com máximos em 155, 212, 302 e 574 °C.

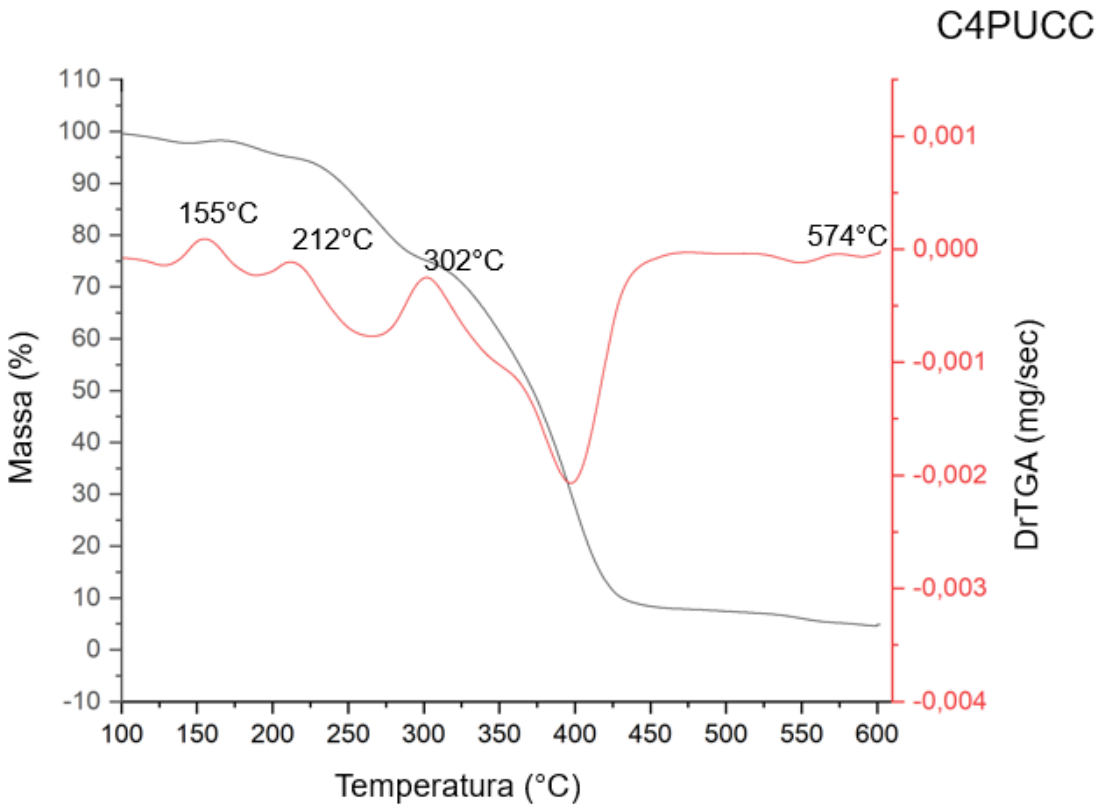


Figura 30. Curva de TG e DrTGA do adesivo C4PUCC.

A associação de ambas as técnicas DSC e TGA são importantes para a caracterização das amostras estudadas. A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica termoanalitica utilizada para medir a diferença da energia fornecida a uma substância e a um material de referência, em função da temperatura enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As transições térmicas de polímeros liberam calor (processo exotérmico) ou absorve calor (processo endotérmico). A técnica de DSC é importante na caracterização e identificação de polímeros.

A Figura 31 apresenta as curvas de DSC para as amostras C1PUSC e C4PUCC separadamente nas quais foi observado um pico na amostra de C4PUCC característico de uma parcial cristalização do material. Na curva de DSC da amostra C1PUSC observa-se um alargamento no pico observado próximo a 160°C para o adesivo C1PUSC, quando comparado a curva de DSC da amostra C4PUCC em uma temperatura de 162°C. Devido a diferentes frações de reagentes utilizados no preparo dos adesivos, o formato dos picos apresentou diferentes organizações das cadeias poliméricas formadas.

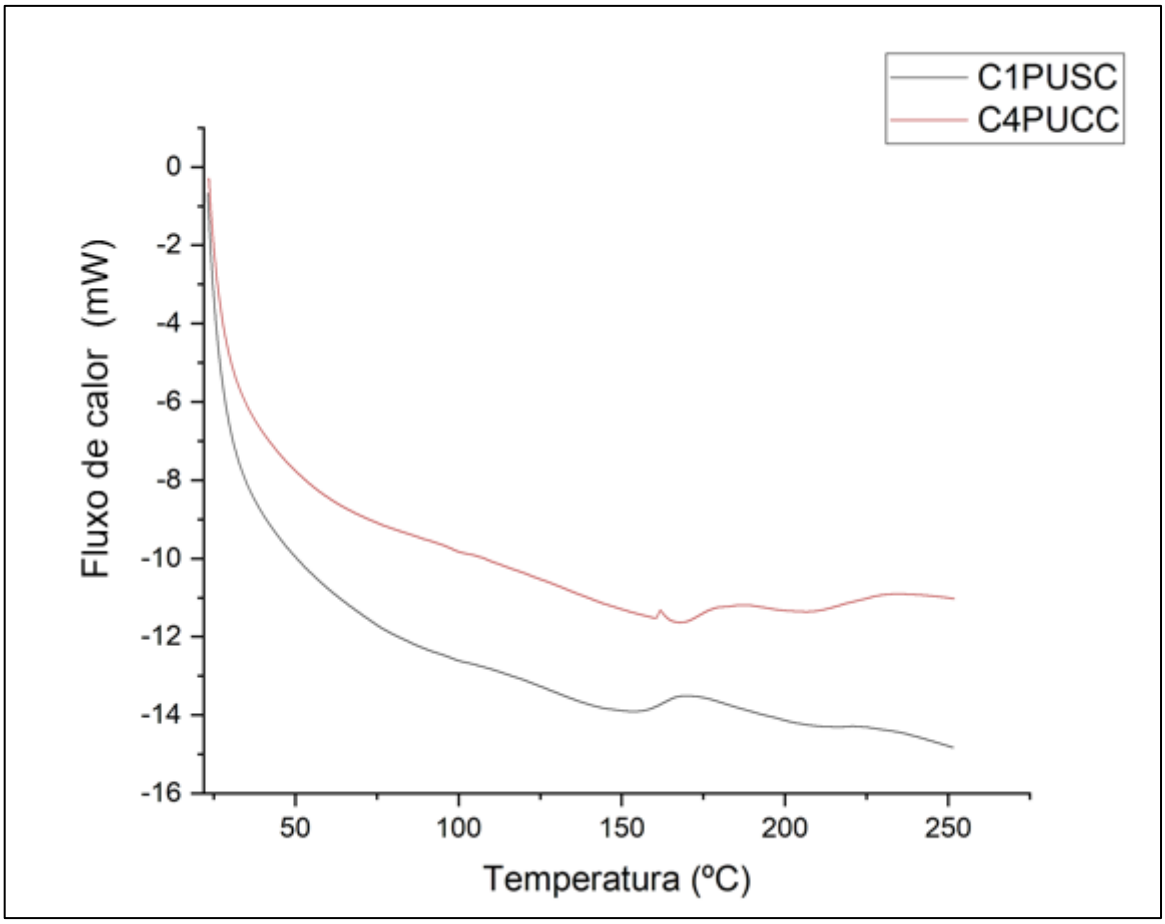
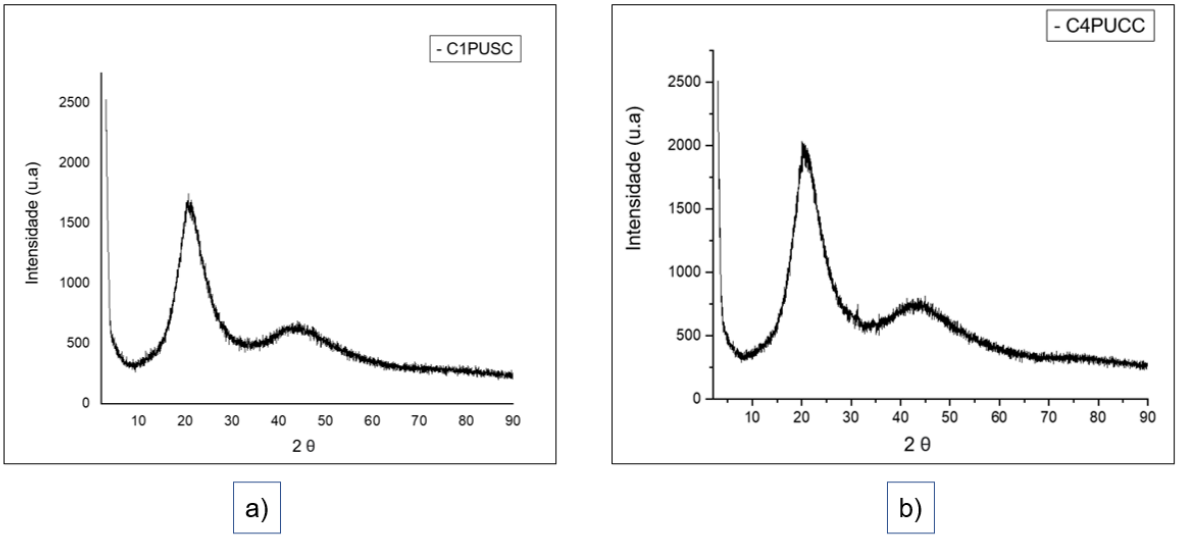


Figura 31. Curvas DSC para C1PUSC e C4PUCC

A partir do processo de liberação de calor que está apresentado na Figura 25 pode-se identificar um pico centrado na temperatura de 162 °C. Segmentos flexíveis oriundos de poliol conferem cristalinidade ao poliuretano e as diferenças observadas nas entalpias dos PUs da decorrência do tipo de poliol e da razão segmento flexível/rígido e do arranjo das cadeias poliméricas (Sonnenschein *et al.*, 2005; Hood *et al.*, 2010).

A Figura 32 mostra o difratogramas de Raio-X para os adesivos de PU sintetizados que apresentaram picos na região do ângulo 2θ em torno de 15°. O perfil dos picos obtidos no difratograma dos adesivos pela técnica de raio-X é característico de materiais que apresentam domínios cristalinos (CULLITY, 1978).

O pico obtido próximo de 20º se deve à disposição organizada de segmentos rígidos contendo anéis aromáticos originários do prepolímero TDI, resultados próximos ao obtido por Yang, utilizou em sua pesquisa o MDI (YANG, 2003).



a) b)

Figura 32. Difratogramas de raios X do adesivo C1PUSC (a) e C4PUCC (b).

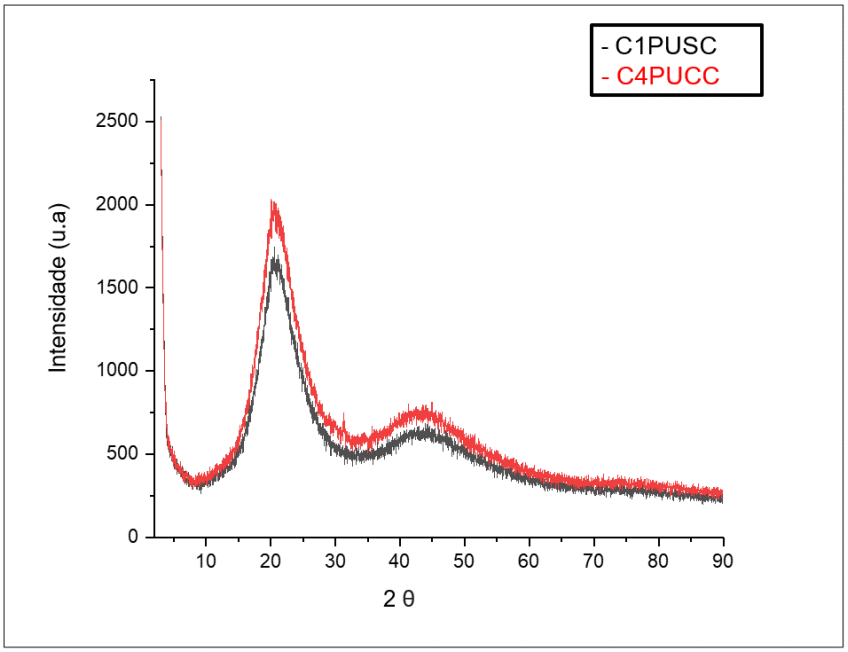


Figura 33. Difratogramas de raios X do adesivo C1PUSC e C4PUCC.

Os poliuretanos são amorfos em geral, podendo apresentar grau de cristalinidade devido às interações entre os segmentos rígidos levando a uma organização. A segregação das fases é mais destacada em poli(éter-uretanos) do que em poli(ésteres-uretanos). Devido a estrutura do éter ser menos polar e interagir menos com os segmentos mais polares do grupo uretano (AYRES, 2006).

Os adesivos C1PUSC e C4PUCC apresentaram picos em 2θ muito parecidos 22° e 21° respectivamente. Na Tabela 7 está representado os valores de 2θ e a distância interplanar nas amostras de adesivos.

Tabela 7. Representação dos ângulos e da distância interplanar.

Adesivo	Ângulo 2θ	Ângulo θ	Distancia d (Å)	Distancia d (nm)
C1PUSC	22	11	4,04	0,404
C4PUCC	21	10,5	4,23	0,423

Os eventos térmicos podem sofrer interferência de cristais defeituosos e por isso apresentarem maiores variações nos seus parâmetros o que explica as diferenças dos resultados obtidos pelas técnicas de difração de Raio-x e DSC.

5.1.3 Propriedades morfológicas

Foram obtidas imagens por microscopia eletrônica de varredura para o estudo da morfologia da seção transversal das amostras C1PUSC e C4PUCC apresentados na Figura 34 e 35.

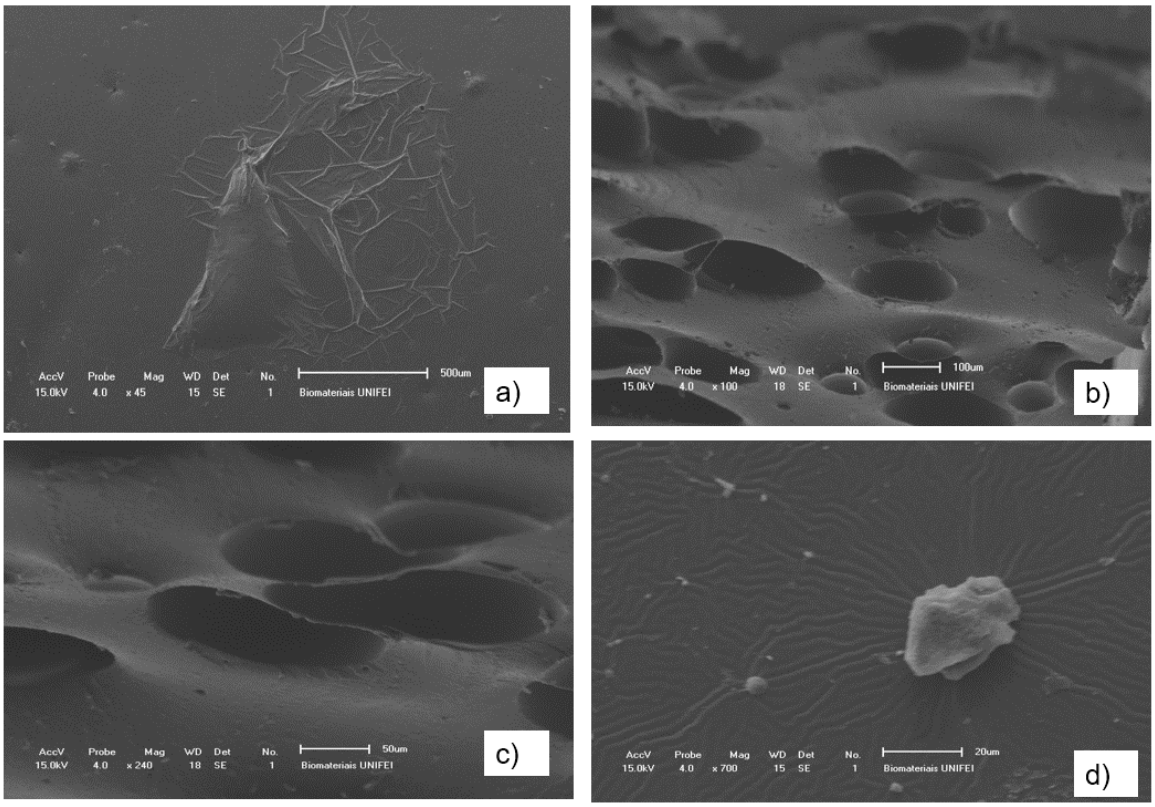


Figura 34. Imagens de MEV da amostra C1PUSC em (a) escala de 500µm; (b) com escala de 100µm e (c) com escala de 50µm e (d) com escala de 20µm.

Na Figura 34 são mostradas as imagens de MEV da amostra C1PUSC. Na Figura 34 b) observou-se microcélulas de tamanhos variados em toda sua extensão. Na superfície do adesivo representado em d) é possível verificar a presença de alguns pontos brancos que podem ser indícios de impurezas no material.

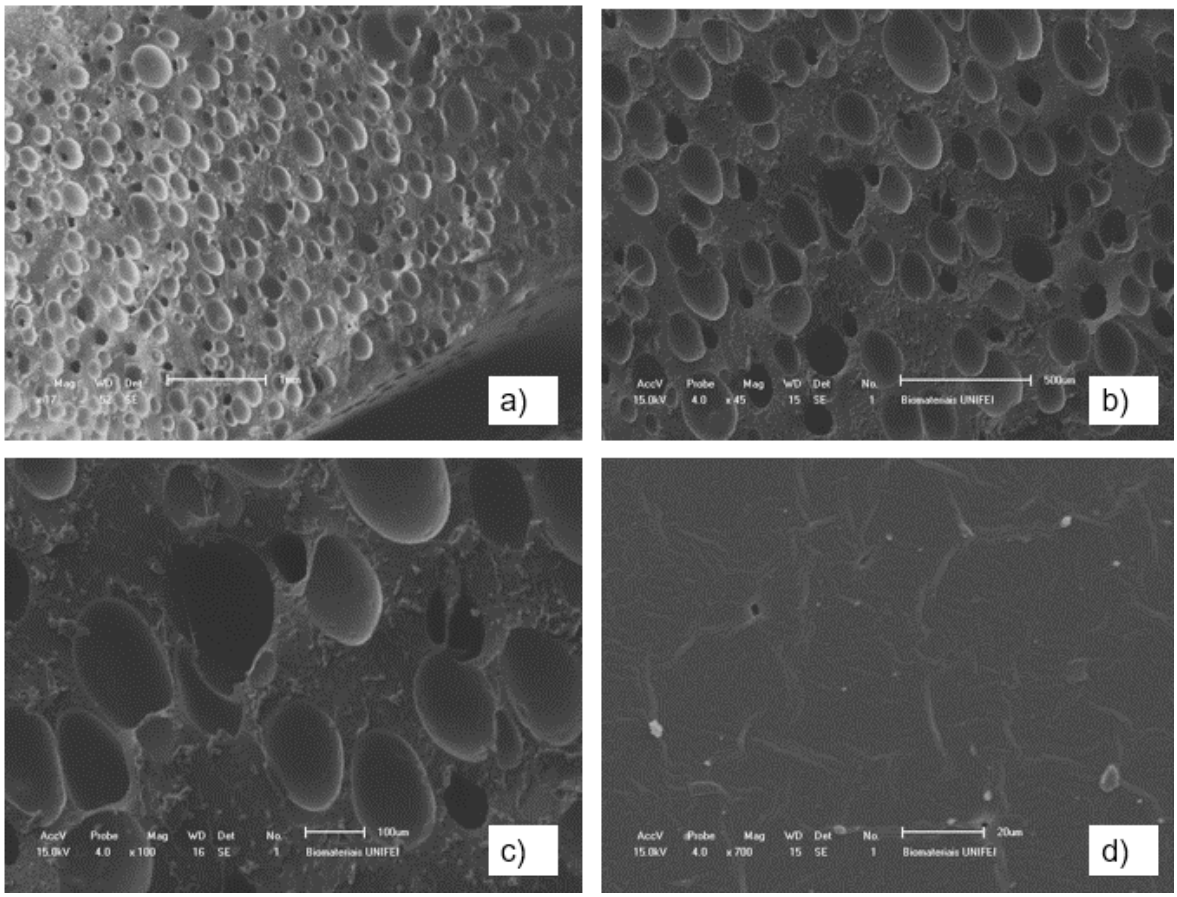


Figura 35. Imagens de MEV da amostra C4PUCC com diferentes magnitudes em (a) com escala de 1 mm; (b) com escala de 500 µm e (c) com escala de 100 µm e (d) com escala de 20 µm.

Na Figura 35 são mostradas as imagens de MEV da amostra C4PUCC. Na Figura 35 a) observou a existência de numerosas microcélulas presentes na formulação. As microcélulas são relativamente esferoidais, não apresentando um determinado sentido de orientação, distribuídas de maneira homogênea no material Figura 35 b).

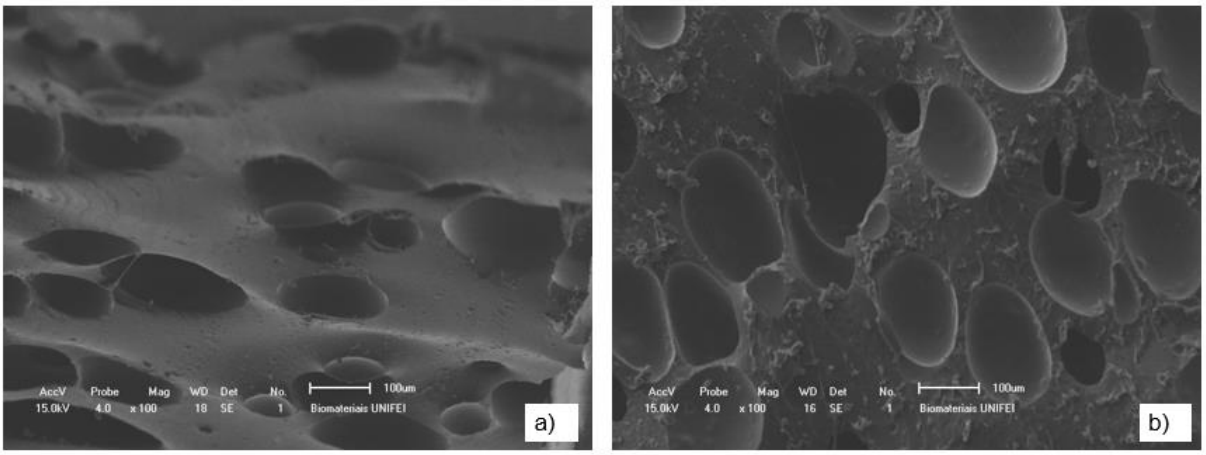


Figura 36. Imagens de MEV para a amostra C1PUSC (a) e C4PUCC (b) com mesma magnitude.

Na imagem representada na Figura 36 com mesma magnitude foram observados microcélulas de diferentes tamanhos. Com a adição do colágeno há um aumento da quantidade dessas microcélulas, mas os tamanhos permanecem variados e na mesma ordem de grandeza.

5.2 ENSAIO DE INTEMPERISMO

Na Figura 37 são apresentadas placas de policarbonato expostas às condições da câmara de envelhecimento acelerado, contendo o adesivo aplicado nas extremidades das portas.

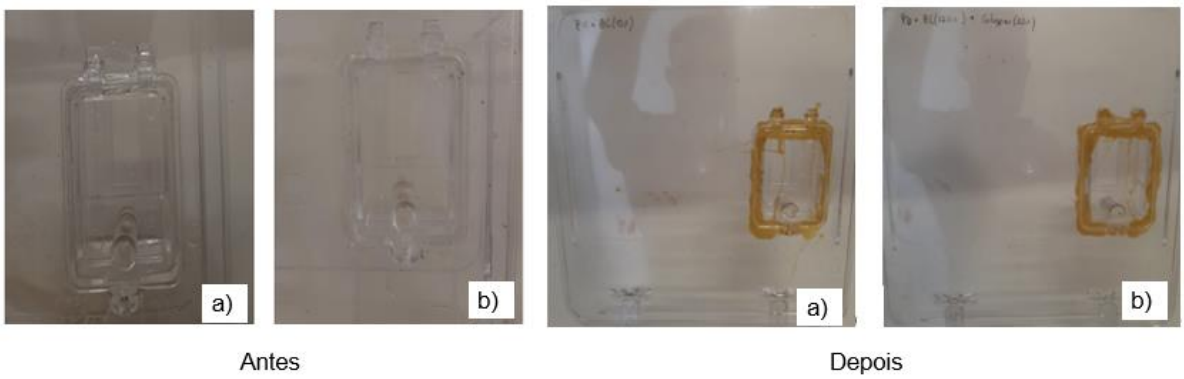


Figura 37. Resultado da exposição das caixas contendo o adesivo às condições da Câmara de Intemperismo. Em (a) C1PUSC e em (b) C4PUCC.

Os adesivos C1PUSC e C4PUCC foram aplicados na porta das caixas de policarbonato e os ciclos térmicos de exposição à radiação UV produzidas por lâmpadas fluorescentes UV-B ou UV-A que simulou a ação do sol, umidade saturada (condensação) que simulam as condições de orvalho e chuva pelo jato de spray de água.

Como resultado, observou-se o envelhecimento do adesivo caracterizado pelo seu escurecimento, amarelamento. O adesivo manteve aplicado ao substrato e houve remoção com uso de solvente específico. As caixas de policarbonato mantiveram-se inalteradas, sem apresentar amarelamento devido à incidência de radiação.

5.3 TESTE DE ADESIVIDADE

O comportamento mecânico de poliuretanos elastômeros nos ensaios de tração está relacionado, a cristalinidade dos segmentos rígidos, ao tamanho da cadeia, a interação entre as fases por ligações de hidrogênio, presença ligações cruzadas na estrutura e à possibilidade de se cristalizarem quando submetidos à deformação nos segmentos flexíveis presentes na cadeia do poliuretano. São influenciados pela morfologia das cadeias poliméricas as propriedades mecânicas (MILLER et al., 1986).

A tensão no adesivo C1PUSc foi de 2,12 MPa e no C4PUCC 3,34 Mpa conforme Figura 38 representa o teste de adesividade realizado nos adesivos representado em um gráfico de barras contendo o desvio padrão das triplicatas.

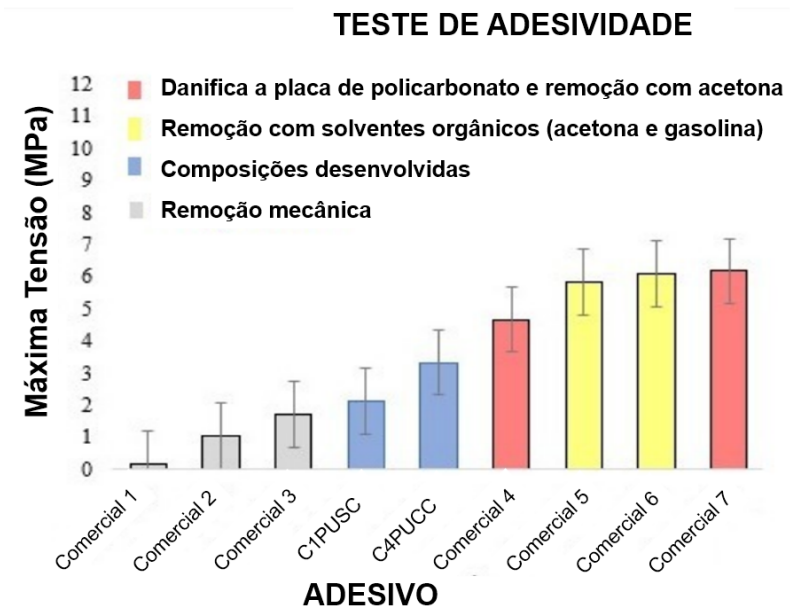


Figura 38. Gráfico de barras que correlaciona o tipo de adesivo à tensão máxima de resistência observada pelo teste de adesividade.

Os poliuretanos desenvolvidos apresentaram uma adesividade intermediária quando comparada com os adesivos comerciais. Os solventes utilizados foram (soda caustica, gasolina, álcool etílico, acetona, entre outros). No entanto, como representado na legenda, os adesivos comerciais apresentam uma série de desvantagens quanto à aplicação nas placas de policarbonato, sendo que alguns as danificam (atacam o material), outros são removidos mecanicamente com a ação de um objeto perfurante como faca (adesivos comerciais de 1 a 3) ou por meio da aplicação de solventes comerciais como a acetona e gasolina (adesivos comerciais 5 e 6).

A remoção dos adesivos C1PUSC e C4PUCC só foi possível utilizando um removedor sintetizado pelo laboratório. Comparando-se os resultados para os dois adesivos sintetizados neste trabalho, constata-se que houve um aumento de 57,4% na máxima tensão após a adição de colágeno à solução, apresentados pelas Figuras 39 e 40, respectivamente.

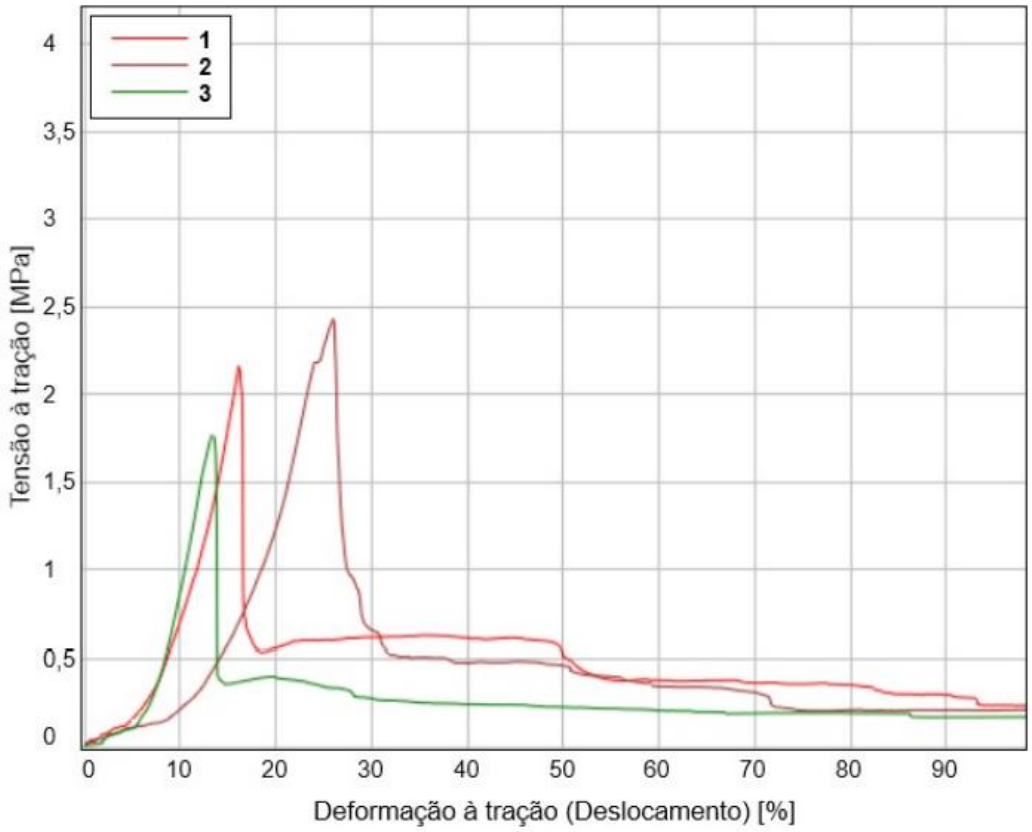


Figura 39. Gráfico que relaciona tensão à tração, em MPa, por deformação à tração, em %, referente às três replicatas dos ensaios com a formulação C1PUSC.

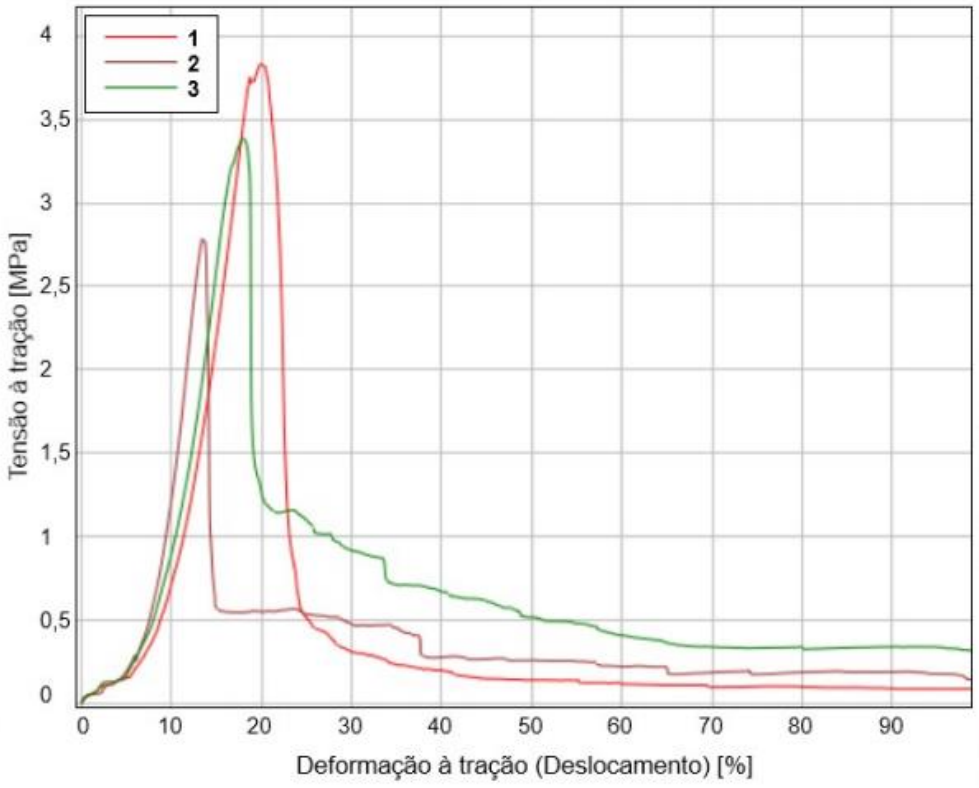


Figura 40. Gráfico que relaciona tensão à tração, em MPa, por deformação à tração, em %, referente às três replicatas dos ensaios com a formulação C4PUCC.

Comparando-se as Figuras 39 e 40, observou uma considerável elevação da tensão à tração em MPa na amostra contendo colágeno, indicando que ele contribui para o aumento da adesividade do poliuretano aumentando a sua performance.

Em contrapartida, as ligações cruzadas conferem maior módulo de elasticidade e maior resistência à tração, uma vez que necessitam mais energia para serem quebradas (SANTOS, 2015).

CONCLUSÃO

Com base nas análises realizadas e nos resultados obtidos quanto as propriedades dos adesivos estudados, a adição de 2,5% de colágeno e 12,5% de Dimetil-tio-tolueno-diamina no pré polímero apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas e térmicas.

A partir dos resultados da espectroscopia na região do infravermelho, foi possível observar a formação de grupos uretânicos em regiões características. Com análise termogravimétrica dos adesivos produzidos, observa-se um aumento da resistência térmica e estabilidade. A degradação térmica ocorreu acima de 200°C, indicativo da decomposição da quebra das ligações uretânicas. Na análise de MEV as imagens dos adesivos indicaram que houve uma diferença morfologia dois adesivos sintetizados, sugerindo alterações devido a presença do colágeno.

O adesivo C4PUCC preparado atingiu os requisitos pretendidos no início da pesquisa, sendo: resistência, aparência, solubilidade específica e boa interação com os materiais das caixas de policarbonato. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que ocorreu um de tensão a tração que pode ser associado a uma modificação na fase rígida e também houve aumento na resistência a solventes orgânicos.

Os resultados obtidos foram promissores, contribuindo para o estado da arte em relação aos sistemas compostos por poliuretano e colágeno. Ficou demonstrada a importância de estudos envolvendo diferentes teores de colágeno no poliuretano.

PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos podemos:

1. Realizar testes com outras concentrações de colágeno ao pré polímero.

2. Realizar análise de DSC (Resfriamento) das amostras para observar os valores da Tg dos segmentos flexíveis e rígidos.

3. Realizar ensaio de tração dos adesivos para verificar as propriedades mecânicas ao adicionar o colágeno.

REFERÊNCIAS

ADHESIVE Org., Adhesion and cohesion. ASC – The Adhesive and Sealant Council inc, disponível em www.adhesives.org, acessado em 17/03/2021

AKRAM, D., Sharmin, E. & Ahmad, S. Synthesis, characterization and corrosion protective properties of boron- modified polyurethane from natural polyol. Prog. Org. Coatings 63, 25–32 (2008).

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. Disponível em https://polyurethane.americanchemistry.com/2020

ARAÚJO, L.C.R. (1998). “Contribuição ao estudo dos poliuretanos flexíveis derivados de óleo de mamona determinando suas propriedades físicas e químicas”. Tese de Doutorado, 103p. Instituto de Química de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos.

AYRES, E. **Poliuretanos e nanocompósitos biodegradáveis derivados de dispersões aquosas projetados para aplicações biomédicas.** 2006. (Doutorado). Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais

B. Brodsky, A. V Persikov, Molecular structure of the collagen triple helix, Adv. Protein Chemistry. 70 (2005) 301–339. doi:10.1016/S0065-3233(04)70009-1.

B. D.Cullity, B. D.; Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing company, INC.; second edition, 1978

Biomateriais, Quebec City, v. 26, p. 7410-7417, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961205004643.

BISTRIČIĆ, L. et al. Hydrogen bonding and mechanical properties of thin films of polyether-based polyurethane-sílica nanocomposites. European Polymer Journal, v. 46, n. 10, p. 1976– 1987, 2010.

BOCCAFOSCHI, F.; HABERMEHL, J.; VESENTINI, S.; MANTOVANI, D. Biological performances of collagen-based scaffolds for vascular tissue engineering.

CARNEIRO, RP. **Colagem de junta de madeira com adesivo epóxi**. 2010. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

CHANG, M. C.; TANAKA, J. FT-IR study for hydroxyapatite/collagen nanocomposite cross-linked by glutaraldehyde. **Biomaterials**, v. 23, n. 24, p. 4811–8, dez. 2002.

CHATTOPADHYAY, D. K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure. **Polymer**, v. 47, n. 11, p. 3814-3825, 2006.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. Progress in Polymer Science, v. 32, p. 352-418, 2007.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. Progress in Polymer Science (Oxford), v. 34, n. 10, p. 1068–1133, 2009

CHEN, X. D., Ma, T. J., Zhang, H., & Chen, R. S. (2010). Synthesis and Characterization of Novel Segmented Castable Polyurethanes Based on 2,4-TDI and 3,5-DMTDA. Applied Mechanics and Materials, 29-32, 675–681. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.29-32.675

COUTINHO, F.; DELPECH, M.; SANTOS C.; ALMEIDA R. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretanos à base de copolímeros em bloco de poli (glicol etilênicos) e poli (glicol propilênico). Quim. Nova, Vol. 31, No. 6, 1437-1443, 2008.

CUI, Y.; Chen, D.; Wang, X.; Tang, X. Crystalline structure in isocyanate reactive hotmelt adhesives. International Journal of Adhesion & Adhesives, v.22, p. 317-322,

2002.

DEMAN, J.M. **Principles of food Chemistry.** Aspen: Maryland; 1999.

DODIUK, H, Belinski I, Dotan A, Kenig S (2006) Polyurethane adhesives containing functionalized nanoclays. J Adhes Sci Technol 20(12):1345–1355

DUARTE, F. O. S**. Propriedades funcionais do colágeno e sua função no tecido muscular.** Programa de Pós-Graduação em Ciência Animal da Escola de Veterinária e Zootecnia da Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2011. Disponível na: http://portais.ufg.br/uploads/67/original_semi2011_Francine_Oliveira_2.pdf.

FERNANDES, L. L. et al. Cytocompatibility of Chitosan and Collagen-Chitosan Scaffolds for Tissue Engineering. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 1–6, 2011.

FRATZL, P. Collagen: Structure and Mechanics. In: FRATZL, P. (Ed.). **Collagen: Structure and Mechanics**. Potsdam: Springer, 2008. p. 15–16.

FRIESS, W. Collagen: biomaterial for drug delivery (review article). **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics,** v. 45, p. 113-136, 1998.

GALEMBECK, F.; GANDUR, M.C. Cientistas explicam o fenômeno da adesão. Química e Derivados, 399, p 24, maio 2001.

GARDNER, D. J. Adhesion mechanisms of durable wood adhesive bonds. Blackwell Publishing, pp. 254-265, 2006. (cap. 19)

GORNA, K.; GOGOLEWSKI, S. In vitro degradation of novel medical biodegradable aliphatic polyurethanes based on E-caprolactone and Pluronic's with various hydrophilicities. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 1, p. 113–122, 2002.

HEPBURN, C. Polyurethane elastomers. Elsevier. 1992.

HEPBURN, C. Polyurethane Elastomers. Dordrecht: Springer Netherlands, 1992.

HOOD, M. A.; Wang, B.; Sands, J. M.; Scala, J. J.; Beyer, F. L. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. **Polymer**, v. 51, p. 2191-2198, 2010.

JESUS, J. M. H. Estudo do adesivo poliuretano à base de mamona em madeira laminada colada (MLC). 2000. Tese (Doutorado) – USP, São Carlos, 2000.

KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli (e-caprolactona)**. 2007. 203 (Doutorado). Setor de Ciências Exatas/Química, Universidade Federal do Paraná

KRÓL, Piotr. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethanes elastomers, copolymers and elastomers. Progress in materials science, v. 52, p. 915-1015, 2007. 20.

KINLOCH, A. J. Adhesion and adhesives: science and technology. London: Chapman & Hall, 1987. 441 p

KOZLOWSKA, J.; SIONKOWSKA, A.; SKOPINSKA, W. J.; PIECHOWICZ, K. Northern pike (Esox lucius) collagen: Extraction, characterization and potential application. **International Journal of Biological Macromolecules**, Torun, v. 81, p. 220-227, 2015.

LOCTITE, Handbook – Second Edition – Loctite, 1995. 451p.

LOUREIRO, Aline Marta Vasconcelos. O emprego do método technology Road mapping em adesivos e selantes aplicados à construção civil. 2010. 331. (Doutorado) Departamento de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.

M. Herrera; G. Matuschek; A. Kettrup. Polymer Degradation and Stability. 2002, 78, 323.

Mamiński, M. Ł., Parzuchowski, P. G., Trojanowska, A. & Dziewulski, S. Fast-curing polyurethane adhesives derived from environmentally friendly hyperbranched polyglycerols – The effect of macromonomer structure. Biomass and Bioenergy 35, 4461–4468 (2011).

MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. São Paulo: Edgar Blucher, 1991.

MANO, E. B. Introdução a Polímeros. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

MANO, Eloísa B.; MENDES, Luis C. Introdução a Polímeros. 2ª. ed., São Paulo: Editora Edgar Blucher, 2004.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e molde, 1. ed. - São Paulo: Artiliber Editora, 2005.

MILLER, J. A et al. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: effects of hard segment length distribution. **Macromolecules**, v. 18, n. 1, p. 32–44, 1986.

MISHRA, A. K. et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. Progress in Organic Coatings, v. 66, n. 3, p. 231–243, 2006.

MISHRA, A. K. et al. Effect of nano ZnO on the phase mixing of polyurethane hybrid dispersions. Progress in Organic Coatings, v. 67, n. 4, p. 406–413, 2010.

MISHRA, D. & Kumar Sinha, V. Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. Int. J. Adhes. Adhes. 30, 47–54 (2010). 120.

MITTAL, K. L. Handbook of Adhesive Technology. New York: Marcel Dekker, 2003. pp. 61-75. (cap. 3)

MOREIRA, C. D. F. **Avaliação da adição de colágeno tipo I e nanopartículas de vidro bioativo a hidrogéis termossensíveis de quitosana para uso na engenharia de tecido.** 2014. 91 (Dissertação). Departamento de Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais.

MORRISON, Robert T.; BOYD, Robert N. Química Orgânica. 13. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.

NOGUEIRA, F. G. E. et al. Incorporation of mineral phosphorous and potassium on leather waste (collagen): a new $N_{collagen}$ PK -fertilizer with slow liberation. **Journal of Hazardous Materials,** Amsterdam, v. 176, n. 1/3, p. 374-380, Nov. 2010a.

NOVÁK, I., Krupa, I. & Chodák, I. Electroconductive adhesives based on epoxy and polyurethane resins filled with silver-coated inorganic fillers. Synth. Met. 144, 13–19 (2004).

OERTEL, G. Polyurethane Handbook. 2. ed. New York: Hanse, 1994.

OLIVEIRA, D. Especificações de acabamentos pintados ou envernizados para elementos construtivos exteriores em madeira. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Faculdade de engenharia da universidade do Porto. 2008.

OLIVEIRA, V. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. p.110

OLIVO, R.; SHIMOKOMAKI, M. **Carnes:** no caminho da pesquisa. Cocal do Sul: Imprint; 2001.

OTTS, D. B.; URBAN, M. W. Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water. **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2699–2709, 2006.

PARK SW, Kim BC, Lee DG (2009) Tensile strength of joints bonded with a nano-particle-reinforced adhesive. J Adhes Sci Technol 23(19):95–113

PATRICIO, P. O. S. **Blendas de poliuretanas termoplásticas: preparação, caracterização e aplicação.** 2005. 169 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais

PATTANAYAK, A.; JANA, S. C. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: Effects of soft segments on properties. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 6183–6193, 2006.

PAUL, R. G.; BAILEY, A. J. Chemical Stabilization of Collagen as a Biomimetic. **The Scientific World Journal** v. 3, p. 138-155, 2003.

PAYNE, K. J.; VEIS, A.; ***Biopolymers*** 1988, *27*, 1749.

PEIXOTO, F. L. Aplicação do Processo de Sobre injeção em Insertos de Termoplástico Utilizando Moldes de Fabricação Rápida. 2009. 200 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Florianópolis, 2009. Disponível em: http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/93357

PETRICK, I. J.; ECHOLS, A. E. Technology roadmapping in review: A tool for making sustainable new product development decisions. Technological Forecasting & Social Change, v.71, p.81-100, 2004.

PETRIE, E. M. - “Handbook of Adhesives and Sealants”, cap.1, McGrawHill Companies, Inc., New York (2000)

PETRIE, E. M. Handbook of adhesives and sealants: an introduction to adhesive and sealants. New York: McGraw-Hill, 2000. PETRIE, E. M. How sealants function. SpecialChem, jan. 2005. Disponível em: http://www.specialchem4adhesives.com/resources/articles/article.aspx?id=1015. Acesso em: fev. 2020.

PISANU, Luciano. Estudo da força de adesão em polímeros dissimilares obtidos pelo processo de injeção multicomponente: Aplicações em compósitos com fibra de coco. 2018. 159. (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia.

PIZZI, A. **Tecnologia avançada de adesivos para madeira**. Nova York: M. Dekker, 1994. 289p.

PIZZI, A .; MITTAL, KL **Manual de tecnologia adesiva**. Nova York: Marcel Dekker, 1994.

POCIUS, A.V. Chemistry and Applications. In: CHAUDHURY, M. Bethlehem, PA I81 05 U.S.A: M. Chaudhury, 2002. 1226 p.

PRESTES, R. C. Colágeno e seus derivados: características e aplicações em produtos cárneos. Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Tecnologia e Ciência dos Alimentos, RS. UNOPAR. **Cient. Ciênc. Biol Saúde;** vol. 15, no. 1, 2013

PRISACARIU, C. Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. New York Springer 2011.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 20, p. 291-298, 2000.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S; Martin-Martinez, J. M. Structure, composition, and adhesion properties of thermoplastic polyurethane adhesives. Journal of Adhesion Science and Technology, v. 14, n. 8, p. 1035-1055, 2000.

SANTOS, M. H. et al. Extraction and characterization of highly purified collagen from bovine pericardium for potential bioengineering applications. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 2, p. 790–800, mar. 2013.

SANTOS, M. C. G. **Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em poliuretano termorrígido e nanotubos de carbono de paredes múltiplas.** 2015. 96 (Mestrado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

ŠEBENIK, U.; KRAJNC, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. International Journal of Adhesion and Adhesives, v. 27, n. 7, p. 627–636, 2007.

ŠEBENIK, Urška; KRAJNC, Matjaž. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymer. International Journal of Adhesion & Adhesives, v. 27, p. 527-535, 2007.

Sepulcre-Guilabert J, Ferrandiz-Gomez TP, Martın-Martınez JM (2001) Properties of polyurethane adhesives containing natural calcium carbonate plus fumed silica mixtures. J Adhes Sci Technol 15(2):187–203

SEYMOUR, R. W.; ESTES, G. X. Infrared Studies of Segmented Polyurethan Elaston ors . I . Hydrogen Bonding. v. 3, n. October, p. 679–683, 1970.

SCHULTZ, J., NARDIN, M., “Theories and Mechanisms of Adhesion”, In: PIZZI, A., MITTAL, K. L., (eds) Handbook of Adhesive Technology, 2 ed, chapter 3, New York, USA, Marcel Dekker, 2003.

SHOULDERS, M. D.; RAINES, R. T. Collagen Structure and Stability. **The Annual Review of Biochemistry,** v. 78, p. 929-958, 2009.

SILVA, B.B.R. **Desenvolvimento de adesivos de poliuretano a base de óleo de mamona.** Dissertação de Mestrado: UFRGS / PPGEM, Porto Alegre, 2006.

SILVA, Simone Adriane da. **Síntese e caracterização de poliuretanos: espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis à base de óleo de milho: e adesivos à base de derivados de óleo de rícino.** 2014. 207 f. Tese - Universidade

Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

SILVA, V. R. Espumas rígidas de poliuretano baseadas em óleos vegetais utilizando rejeitos industriais inorgânicos como carga e retardante de chamas. 2013. 117 (Doutorado). Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais.

SILVERSTEIN, R. M.; DAVID, K. J.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. [s.l.] LTC, 2006.

SILVERSTEIN, R.M; WEBSTER, F.X. Infrared spectra In: Spectrometric identification of organic compounds. 7.ed. ed. New York: J. Wiley; 2005.

SIONKOWSKA, A. The influence of UV light on collagen/ploy (ethylene glycol) blends. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, no.2, p.: 305- 312, 2006.

SKEIST, I. Handbook of adhesives. 2nd ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1997.

SONNENSCHEIN, M. F.; Lysenko, Z.; Brune, D. A.; Wendt, B. L.; Schrock, A. K. Enhancing polyurethane properties via soft segment crystallization. **Polymer**, v. 46, p. 10158-10166, 2005.

STANFORD, J. Effects of soft segment prepolymer functionality on structure development in RIM copolymers. Polymer, v. 36, n. 18, p. 3666–3664, 1996.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications: John Wiley & Sons; 2004.

SWAN, J. E; TORLEY, P. J. **Collagen: structure, functions and uses**. Mirinz Meat Industry Research New Zealand Report, 1991. 49p.

SZYCHER M. Szycher's. **Handbook of Polyurethanes**. New York, USA: CRC Press; 1999.

VALERO, M. F. Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón quimicamente modificados. Quim. Nova 36, 657–662 (2013).

VALIM, P. **75 anos do poliuretano.** Disponível em: <https://www.bayerjovens.com.br/pt/fique-ligado/novas-ideias/visualizar/?materia=poliuretano>. Acessado: 20-01-2020 12:21

VEERURAJ, A.; ARUMUGAM, M.; AJITHKUMAR, T.; BALASUBRAMANIAN, T. Isolation and characterization of collagen from the outer skin of squid (Doryteuthis singhalensis). **Food Hydrocoll,** Lucknow, v. 43, p. 708-716, 2015.

VERHOEVEN, V.W.A; PhD Thesis; University of Groningen,2006, p 158.

VILAR, W. D.; Química e tecnologia dos poliuretanos; Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 1999.

VILAR, W. D.; Química e tecnologia dos poliuretanos; 3ª Ed., Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 2004

VILAR, W., Química e Tecnologia dos poliuretanos, Ed. Rhodia Solvay Group, 2017.

Wirpsza, Z. POLYURETHANES: Chemistry, Technology and Applications. 516 (Ellis Horwood, 1993)

Wolf KL, Sobral PJA, Telis VRN 2009. Physicochemical characterization of collagen fibers and collagen powder for self-composite film production. Food Hydrocoll. 23(7):1886- 1894.

WOODS, G., 1990, *The ICI polyurethanes book*, Wiley & Sons, Inc., New York, United States of America;

XIA H, Song M. Preparation and characterization of polyurethane-carbon nanotube composites. **Soft Matter**. 2005;1(5):386-94.

Y. Yang, Polymer 44 2003 3251-3258

ZHAO C, Ji L, Liu H, Hu G, Zhang S, Yang M, et al. Functionalized carbono nanotubes containing isocyanate groups. **Journal of Solid-State Chemistry**. 2004;177(12):4394-8.

ZEPPENFELD, G, Grunwald D (2005) Klebstoffe in der Holz- und Mo¨belindustrie. DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen