

# ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POLIURETANOS OBTIDOS A PARTIR DE DERIVADOS DE ÓLEOS VEGETAIS E HEXAMETILENO DIISOCIANATO

*Hudson Gomes Evangelista (Voluntário do Programa ICV/UFPI), José Milton Elias de Matos (Orientador, UFPI), Francisco das Chagas Alves Lima (Colaborador, UESPI), Francisco Carlos Marques da Silva (Colaborador, UFPI) e Égil de Brito Sá (Colaborador, UFPI).*

*E. mail: jmematos@ufpi.edu.br*

## 1. INTRODUÇÃO

Os polímeros são uma das classes de compostos bastante importantes no mundo moderno. Dentre essas classes estão os poliuretanos, que são materiais formados por reações entre polióis e poliisocianatos, onde estes possuem várias ligações uretânicas como característica principal. Assim como outros polímeros, estes também possuem uma variedade de aplicações que vão desde revestimentos, tintas e adesivos a fibras, isolantes térmicos e impermeabilizantes [1,2].

Nos últimos anos, esses compostos têm sido alvos de vários estudos na busca por polímeros resistentes e que sejam à base de óleos vegetais, uma vez que estes são biodegradáveis e levam poucos anos para se decompor na natureza, ao contrário de uma série de outros polímeros à base de petróleo que causam danos irreparáveis ao meio ambiente principalmente por conta da demora para a degradação [1,2].

A maioria desses estudos são realizados experimentalmente visando geralmente às propriedades físico-químicas e espectroscópicas. No entanto, poucos estudos teóricos são realizados sobre polímeros, sendo estes, importantes aliados na determinação principalmente dessas propriedades. Além disso, podem fornecer informações adicionais como, por exemplo, estruturas de transição e estabilidade energética de polímeros.

O objetivo do presente trabalho é investigar através de cálculos teóricos a reação entre Monoglicerídeo, um tipo de derivado de óleos vegetais, e Hexametileno diisocianato, para obtenção de um tipo específico de poliuretano. Como também, verificar os mapas densidade eletrônica e as cargas atômicas das moléculas, comprimentos de ligação entre os átomos envolvidos na reação, espectros de infravermelho e o perfil energético e propriedades termodinâmicas da reação.

## 2. METODOLOGIA

Inicialmente realizou-se cálculos de otimização das estruturas com o método baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o funcional híbrido B3LYP. Combinado com esse método utilizou-se o conjunto de base cc-pVDZ para os átomos de C, H, O e N. Esse modelo teórico foi empregado para descrever sistemas de médio porte. Juntamente com o cálculo de otimização, realizou-se cálculos de frequência para verificar se as estruturas estão em um mínimo de energia. Para a obtenção do Estado de Transição, utilizou-se o método

*Synchronous Transit-Guided Quasi-Newton* (STQN), com as opções QST2 e QST3, implementado no programa Gaussian 03W. A opção QST2 requer a especificação das estruturas do reagente e do produto. A entrada para esse cálculo foi preparada com o programa Gaussview 3.09 da seguinte forma: abriu-se inicialmente a geometria otimizada do reagente e em seguida a do produto, observando-se a opção “*Target*” no menu “*Open Files*”, onde se escolheu a opção “*Add all files to active molecule group*”. Dessa forma, têm-se as duas geometrias no mesmo arquivo de entrada. Para confirmar se a estrutura é um verdadeiro estado de transição, esta foi submetida ao cálculo de constantes de força para obtenção de uma constante de força negativa, onde se obteve apenas uma frequência imaginária, correspondente a uma constante de força negativa. Cálculos utilizando o IRC foram aplicados para verificar se na coordenada intrínseca da reação a energia é descendente no sentido “Estado de Transição → Reagente” e “Estado de Transição → Produto”.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os aspectos discutidos serão abordados na seguinte seqüência: Densidade Eletrônica e Cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático (Chelpg), Comprimentos de Ligações, Caracterização do poliuretano por espectroscopia de infravermelho – IV e Perfil energético e propriedades termodinâmicas da reação de formação do poliuretano.

Com base nos mapas de densidade eletrônica obtidos para as moléculas do Monoglicerídeo - MG e Hexametileno diisocianato - HDI, pode-se afirmar que o provável sítio reacional no MG está situado principalmente nas hidroxilas. Da mesma forma, o provável sítio de reação no HDI encontra-se nos grupos isocianatos.

De acordo com as informações fornecidas pelos mapas de densidade eletrônica, já se sabe que a reação deverá ocorrer entre as hidroxilas do MG e grupos isocianatos do HDI. Entretanto, a adição da hidroxila poderá ocorrer tanto na ligação C=N quanto na ligação C=O. As cargas foram utilizadas para verificar em quais das duas ligações mencionadas seria adicionada a ligação O-H. Após a análise das cargas atômicas, constatou-se que a reação ocorre preferencialmente com a adição da hidroxila O-H do MG a ligação C=N, ao invés da ligação C=O do grupo isocianato do HDI.

Os comprimentos de ligações mostraram que a reação de formação das ligações uretânicas ocorre com um ataque nucleofílico do Oxigênio da Hidroxila do MG sobre o átomo de Carbono deficitário em elétrons do HDI, ao mesmo tempo em que o próton é adicionado ao Nitrogênio.

Com relação ao espectro de infravermelho teórico, observou-se que os picos em  $1113,2\text{ cm}^{-1}$ ,  $1157,1\text{ cm}^{-1}$  e  $1199,1\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos dobramentos de grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) no plano e fora do plano. A absorção em  $1477,2\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração da ligação (C-N), em  $1743,1\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração da carbonila (C=O) do grupo Uretânico e em  $1749,1\text{ cm}^{-1}$  corresponde a carbonila (C=O) de Éster presente nas cadeias carbônicas. A

absorção em  $2291,3\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento das ligações de isocianato ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ). Os picos em  $2942,6\text{ cm}^{-1}$ ,  $2998,8\text{ cm}^{-1}$  que estão lado a lado são correspondentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações (C-H). Por fim, as absorções em  $3548\text{ cm}^{-1}$  e  $3650,5$  são atribuídas às vibrações das ligações (N-H), também do grupo uretânico, e ligação (O-H).

O perfil energético e as propriedades termodinâmicas mostraram que dos Reagentes até a formação do Estado de transição existe uma barreira de energia e que a estrutura encontrada no topo da mesma é altamente instável. Ao passar do Estado de transição para os Produtos, observa-se um decréscimo da energia do sistema, indicando que as estruturas formadas são mais estáveis e organizadas. Além disso, observou-se também que o processo ocorre espontaneamente ao ir-se de materiais de partida para produtos.

#### 4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que o modelo de cálculo empregado (método B3LYP e o conjunto de base cc-pVDZ) foi suficiente para determinar todas as etapas desenvolvidas no presente trabalho. Os mapas de densidade eletrônica e cargas atômicas foram de grande importância para verificar os pontos mais reativos das moléculas de MG e HDI e determinar de forma concisa que a reação dar-se através da adição do grupo Hidroxila por meio da ligação O-H a ligação C=N do grupo isocianato do HDI. Além disso, o mecanismo proposto para a reação destes dois grupos através de tais ligações para essas moléculas mostra-se condizente com os resultados descritos na literatura. Os espectros de infravermelho obtidos teoricamente foram de fundamental importância para identificar os picos característicos dos grupos funcionais presentes na estrutura do poliuretano. O perfil energético e as propriedades termodinâmicas da reação foram suficientes para mostrar que a reação ocorreu espontaneamente, bem como bastante exotérmica e estável.

#### 5. AGRADECIMENTOS

UFPI

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DEL RIO, E.; LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIÀ, M.; CÀDIZ, V. Biobased polyurethanes from polyether polyols obtained by ionic-coordinative polymerization of epoxidized methyl oleate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* [S.l.], v. 48, n. 22, p. 5009-5017.
- [2] XU, Y.; PETROVIC, Z.; DAS, S.; WILKES, G. L. Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. *Polymer* [S.l.], v. 49, n. 19, p. 4248-4258, 2008.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poliuretanos, DFT e Óleos Vegetais