

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**



**RELAÇÃO ESTRUTURA PROPRIEDADE DE ESPUMAS RÍGIDAS DE
POLIURETANO À BASE DE ÓLEOS VEGETAIS**

Vinícius Bassanesi Veronese

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 30 de abril de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

RELAÇÃO ESTRUTURA PROPRIEDADE DE ESPUMAS RÍGIDAS DE
POLIURETANO À BASE DE ÓLEOS VEGETAIS

Vinícius Bassanesi Veronese

Tese realizada sob orientação do Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Maria Madalena de C. Forte, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 2009

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são para o CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo financiamento do trabalho e a FINEP Co-products (Encomenda Transversal FINEP/ 01.06.1208.00 – Ref. 3733/06). Também sou grato ao Prof. Cesar Liberato Petzhold pela orientação e apoio e à Profª Maria Madalena de C. Forte pela co-orientação. Aos professores Raquel Santos Mauler, Annelise Gerbase, Marly Jacobi, Carlos Perez Bergman, Márcia Martinelli, Marco Antônio Ceschi, Liane de L. Freitas e Paulo Brenner e ao CME (Centro de Microscopia Eletrônica) da UFRGS pelo uso dos equipamentos.

Aos colegas de trabalho Eduardo de Oliveira da Silva, Rodrigo Klippel Menger, Karla Dall’Alba, Camilo Delfino, Diego Pisoni, Douglas Gamba, Jessé Sobieski da Costa, Cristiane Schwalm, Cristiane Krause, Otavio Bianchi, Charles dal Castel e Antônio Takimi.

Aos funcionários Julio Vagheti, Joyce Martins, Pedro Kuamoto, José dos Santos, Alex Sandro dos Santos, Zenaide Moreira, Raul Cristino, Régis Machado, Alexandre da Silva, Marina Laranjo e ao pessoal da oficina Gevaldo e Paulinho pelo apoio e carinho. Ao Eng. Saulo Güths (UFSC) pelas medidas de condutividade térmica, ao Dr. Telmo Ojeda e a Ana Paula Freitas pelas medidas de biodegradabilidade e a todos os fabricantes que cederam amostras.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Veronese, V.B.; Menger, R.K.; Petzhold, C.L.; Rigid Polyurethane Foam Based on Modified Vegetable Oil; Industrial Applications of Renewable Resources: A Conference on Biobased Technologies; Cincinnati; USA; 2008

Petzhold, C. L.; Veronese, V. B.; Barrios, S. B.; Novas rotas para conversão de glicerina em materiais para aplicações tecnológicas; Conbien; Uberlândia; 2008

Veronese, V.B.; Petzhold, C.L.; Menger, R.K.; Poliuretanos Sintetizados a Partir de Óleos Vegetais Modificados; 31º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Águas de Lindóia; 2008

Veronese, V.B.; Forte, M.M.C.; Petzhold, C.L.; *Modified Vegetal Oil with Potential Application in Rigid Polyurethane Foam*; XI International Macromolecular Colloquium and the 6º International Symposium on Natural Polymers and Composites; Gramado; 2007

Veronese, V.B.; Petzhold, C.L.; Gerbase, A.; Espumas Rígidas de Poliuretano Sintetizadas à base de óleo de Soja; Seminário Internacional Soja - Recurso Renovável para Usos Industriais; Rio de Janeiro; 2007

Veronese, V.B.; Forte, M.M.C.; Petzhold, C.L.; Polyurethane Rigid Foam Synthesized From Vegetable Oil; World Polymer Congress: Macro 2006; Rio de Janeiro; 2006

Veronese, V. B.; Menger, R. K.; Forte, M. M. C.; Petzhold, C. L.; *Rigid Polyurethane Foam Based on Modified Vegetable Oil*; artigo submetido a revista *Journal of Applied Polymer Science* em 10/07/08.

Veronese, V. B.; Menger, R. K.; Petzhold, C. L.; "Obtenção de polióis à base de óleos vegetais para síntese de poliuretanas a partir da glicerina residual oriunda do biodiesel (glicerina 'loira')"; patente de invenção em tramitação na SEDETEC (UFRGS), 2009.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVO	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Óleos Vegetais	18
3.2 Polióis	21
3.3 Polióis Comerciais Obtidos a Partir de Fontes Renováveis	23
3.4 Reações de Funcionalização de Óleos Vegetais	24
3.4.1 Hidroxilação Direta	24
3.4.2 Transesterificação	25
3.4.2.1 Alcoólise	25
3.4.2.2 Glicerólise	26
3.5 Isocianatos	27
3.5.1 Tipos de diisocianatos	29
3.5.1.1 Tolueno diisocianato (TDI)	29
3.5.1.2 Difenilmetano Diisocianato (MDI)	30
3.5.2 Reações dos Isocianatos	31
3.5.2.1 Reações com álcoois	31
3.5.2.2 Reações com aminas	31
3.5.2.3 Reações com a água	31
3.5.2.4 Reações com uréias e uretanos	32
3.5.2.5 Reações com ácidos	33
3.5.2.6 Reações com isocianatos (condensação)	33
3.6 Catalisadores	35
3.7 Surfactantes	36
3.8 Agentes Expansores	37
3.5 Poliuretanos	39

3.6 Polióis e Poliuretanos Obtidos a Partir de Óleos Vegetais	43
3.7 Poliuretanos Biodegradáveis	48
3.7.1 Respirometria	49
3.7.2 Teste de Sturm Modificado	50
3.8 Reciclagem dos Poliuretanos	50
4. METODOLOGIA	52
4.1 Materiais e Métodos	52
4.2 Reações de Derivação dos Óleos	53
4.2.1 Etapa de Hidroxilação	53
4.2.2 Etapa de Alcoólise	53
4.2.3 Etapa de Glicerólise	54
4.3 Caracterização dos Polióis	54
4.3.1 Cromatografia em Camada Delgada	54
4.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	54
4.3.3 Viscosidade	55
4.3.4 Infravermelho	55
4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear	56
4.3.6 Cromatografia de Permeação em Gel	56
4.3.7 Índice de Hidroxilas	56
4.3.8 Índice de Acidez	57
4.3.9 Análise Termogravimétrica	57
4.3.10 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial	57
4.4 Determinação do Isocianato	58
4.5 Preparação das Espumas	58
4.6 Caracterização das Espumas	59
4.6.1 Análise Termogravimétrica	59
4.6.2 Análise Dinâmico-Mecânica	59
4.6.3 Termocondutividade	60
4.6.4 Ensaio de Compressão	60

4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	60
4.6.6 Densidade	61
4.7 Teste de Sturm Modificado	61
4.8 Reciclagem das Espumas de Poliuretano	63
4.8.1 Distribuição do Tamanho de Partícula do Granulado	63
4.8.2 Preparação das Espumas Recicladas	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 Reações de Transesterificação dos Óleos Vegetais	65
5.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	68
5.1.3 Infravermelho	72
5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear ^1H	76
5.1.4 Cromatografia de Permeação em Gel	82
5.2 Caracterização dos Polióis	84
5.2.1 Massa molar, Viscosidade, Índice de OH e Funcionalidade	84
5.2.2 Análise Termogravimétrica dos Polióis	86
5.2.3 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial dos Polióis	90
5.3 Caracterização das Espumas de Poliuretano	92
5.4 Avaliação da Biodegradabilidade	100
5.4.1 Polióis	100
5.4.2 Poliuretanos	102
5.5 Avaliação da Reciclagem das Espumas	103
6. CONCLUSÕES	110
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação estrutural de um triacilglicerídio	20
Figura 2: Polioli polióter	21
Figura 3: Polioli polióter	22
Figura 4: Esquema do mecanismo da reação de hidroxilação de um Triacilglicerídio com ácido perfórmico	24
Figura 5: Esquema da reação de transesterificação de óleo de mamona com glicerol	27
Figura 6: Esquema da estrutura de ressonância do grupamento NCO	27
Figura 7: Esquema das reações de formação da (a) uretana e (b) da uréia	28
Figura 8: Estruturas moleculares do 2,4 e do 2,6 tolueno diisocianato	29
Figura 9: Esquema da reação de obtenção do MDI	30
Figura 10: Reação do grupamento isocianato com água	32
Figura 11: Esquema das reações de formação de (a) alofanatos e (b) biuretos	33
Figura 12: Reação do grupamento isocianato com ácidos	33
Figura 13: Esquema da reação de dimerização, formação da uretidinadiona	34
Figura 14: Esquema da reação de trimerização, formação de poliisocianuratos	34
Figura 15: Esquema da reação de formação da carbodiimida	34
Figura 16: Mecanismo da catálise básica na reação de formação de PU's	36
Figura 17: Estrutura de um surfactante à base de polisiloxano	36
Figura 18: Estrutura da cadeia do poliuretano	40
Figura 19: Representação gráfica dos microdomínios da cadeia do poliuretano	41
Figura 20: Microfotografias de espumas de PU de (a) células abertas e (b) células fechadas	42
Figura 21: Estrutura representativa do polioli à base de óleo de canola a) trioli, b) dioli e c) monoálcool	47
Figura 22: Estrutura representativa do polioli à base de óleo de soja e de óleo de mamona puro	48
Figura 23: Fotografia das amostras em estufa para ensaio de biodegradação	62
Figura 24: Rota sintética para obtenção de polióis à base de óleo de soja	65

Figura 25: Rota sintética para obtenção de polióis à base de óleo de mamona	66
Figura 26: CCD das reações de modificação dos óleos vegetais	67
Figura 27: Cromatograma de CLAE do óleo de mamona	68
Figura 28: Cromatograma de CLAE do polioliol OMG	69
Figura 29: Cromatograma de CLAE do polioliol OMT	70
Figura 30: Cromatograma de CLAE do óleo de soja	71
Figura 31: Cromatograma de CLAE do polioliol OSHT	71
Figura 32: Espectro IV dos óleos OS, OSH, OSHG e OSHT	73
Figura 33: Espectro IV dos óleos OM, OMH e OMHT	74
Figura 34: Espectro IV dos óleos OM, OMG e OMT	75
Figura 35: Espectro IV do óleo OM e do polioliol poliéter Voranol	76
Figura 36: Espectro RMN ¹ H do OS, OSH, OSHG e OSHT	79
Figura 37: Espectro RMN ¹ H do OM, OMH e OMHT	80
Figura 38: Espectro RMN ¹ H do OM, OMG-D, OMG e OMT	81
Figura 39: Cromatogramas do OMH, OMHT, OMG, OM, OMT e Voranol	82
Figura 40: Cromatogramas do OSH, OS, OSHT, OSHG e Voranol	83
Figura 41: Curvas de TGA das amostras OM, OMH, OMHT, OMT, OMG, Voranol, Glicerol e TEA sob atmosfera inerte (N ₂)	87
Figura 42: Curvas de DTG das amostras OM, OMH, OMHT, OMT, OMG e Voranol sob atmosfera inerte (N ₂)	88
Figura 43: Curvas de TGA das amostras OS, OSH, OSHG, OSHT, Glicerol e TEA sob atmosfera inerte (N ₂)	89
Figura 44: Curvas de DTG das amostras OS, OSH, OSHT e OSHG sob atmosfera inerte (N ₂)	89
Figura 45: Análise exploratória diferencial das matérias primas (2° aquecimento - 20 °C/min) (N ₂)	90
Figura 46: Análise exploratória diferencial dos polióis - 2° aquecimento - 20 °C/min	91
Figura 47: Microfotografias das espumas de poliuretano na direção perpendicular ao crescimento (a) PU-OMT, (b) PU-OMG, (c) PU-OSHT e (d) PU-VOR	92
Figura 48: Distribuição de área das células das espumas PU-OMT e PU-OMG	93
Figura 49: Distribuição de área das células das espumas PU-OSHT e PU-VOR	94

Figura 50: Curvas de Tan δ dos poliuretanos	95
Figura 51: Curvas tensão-deformação das espumas sobre compressão no sentido paralelo	96
Figura 52: Curvas tensão-deformação das espumas sobre compressão no sentido transversal	97
Figura 53: Curvas de análise termogravimétrica (a) TG e (b) derivadas DTG dos poliuretanos preparados com polióis de funcionalidades diferentes sob atmosfera inerte (N ₂)	99
Figura 54: Avaliação da biodegradabilidade dos óleos vegetais OM, OS, polióis OMG e VOR e celulose (padrão positivo)	101
Figura 55: Avaliação da biodegradabilidade das espumas de PU comparadas à celulose (padrão positivo)	102
Figura 56: Distribuição do tamanho de partículas do PU granulado	104
Figura 57: Tensão de escoamento das espumas PU-VOR, PU-OMG e das espumas recicladas PUR1, PUR2, PUR3 e PUR4 nos teores de 30/70, 50/50 e 70/30 (poliol reciclado / OMG) comprimidas nos sentidos (a) paralelo e (b) perpendicular	106
Figura 58: Módulo de Young das espumas PU-VOR, PU-OMG e das espumas recicladas PUR1, PUR2, PUR3 e PUR4 nos teores de 30/70, 50/50 e 70/30 (poliol reciclado / OMG) comprimidas no sentido paralelo	107
Figura 59: Deformação de escoamento das espumas PU-VOR, PU-OMG e das espumas recicladas PUR1, PUR2, PUR3 e PUR4 nos teores de 30/70, 50/50 e 70/30 (poliol reciclado / OMG) comprimidas no sentido paralelo	108
Figura 60: Espectro RMN ¹ H do Voranol	121

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Ácidos graxos mais comuns na natureza	18
Tabela II: Óleos vegetais e sua composição química	20
Tabela III: Propriedades físico-químicas do CFC-11, HCFC-141b, HFC-245fa, n-pentano, CO ₂ e CO	38
Tabela IV: Amostras, códigos e reações de obtenção	52
Tabela V: Formulações das espumas rígidas à base de óleo vegetal	59
Tabela VI: Formulação dos polióis reciclados	63
Tabela VII: Formulação das espumas recicladas	64
Tabela VIII: Composição (%) de TG, DG, MG e AGL dos polióis OMG, OMT e OSHT e dos óleos vegetais	72
Tabela IX: Medidas do teor de ligações duplas e de hidroxilas	77
Tabela X: Caracterização dos polióis produzidos em laboratório	85
Tabela XI: Propriedades físico-mecânicas das espumas	97
Tabela XII: Tonset e T50% das amostras	99
Tabela XIII: Condutividade e resistência térmica das espumas IT	100
Tabela XIV: Biodegradação dos óleos vegetais, polióis e celulose após 90 dias	101
Tabela XV: Biodegradação dos PU's e celulose após 90 dias	103
Tabela XVI: Caracterização dos polióis reciclados	103
Tabela XVII: Propriedades físico-mecânicas das espumas recicladas	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

CASE = *Coatings, Adhesives, Sealants and Elastomers*

CCD = Cromatografia em camada delgada

CDCl_3 = Clorofórmio deuterado

[=] = Concentração molar de ligações duplas

DG = Diglicerídios

DMT = Dimetiltereftalato

DPM = Distribuição de peso molecular

DSC = Calorimetria exploratória diferencial

EO = Óxido de etileno

f = Funcionalidade

FTIR = IV = espectroscopia no infravermelho

GPC = Cromatografia de permeação em gel

δ = Deslocamento químico

HBr = Ácido bromídrico

HCl = Ácido clorídrico

CLAE = Cromatografia líquida de alto desempenho

H_2O_2 = Peróxido de hidrogênio

INPI = Instituto Nacional de Propriedade Industrial

LiOH = Hidróxido de lítio

MDI = Difenilmetano diisocianato

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

MG = Monoglicerídios

\overline{M}_n = Massa molar numérica média

$\overline{M}_w/\overline{M}_n = I$ = Polidispersão

N_2 = Nitrogênio

OH = Hidroxilas

OSE = Óleo de soja epoxidado

PET = poli(tereftalato de etileno)

pMDI = Difenilmetano diisocianato polimérico

PO = Óxido de propileno

PPO = Poli(óxido de propileno)

PU = Poliuretano

Pu's = Poliuretanos

RMN ¹H = Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

SEDETEC = Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico / UFRGS

TDI = Tolueno diisocianato

TEA = Trietanolamina

TG = Triglicerídios

THF = Tetraidrofurano

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a substituição de polióis sintéticos provenientes do petróleo por óleos vegetais naturais ou seus derivados na produção de poliuretanos, obtendo-se uma gama de produtos de menor custo. Foram preparadas espumas rígidas de poliuretano a partir de óleo de soja e de mamona modificados que podem ser utilizadas como isolantes térmicos em câmaras frigoríficas, refrigeradores e interior de paredes duplas, na construção civil. A produção de PU à base de óleo vegetal apresenta-se também como uma alternativa para a aplicação do glicerol residual, proveniente da produção do biodiesel. Os óleos vegetais foram hidroxilados através do método perácido *in situ* e/ou por reação de transesterificação com álcool polifuncional (glicerol, trietanolamina). Os polióis obtidos foram caracterizados através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), viscosidade Brookfield, espectroscopia no infravermelho, ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel, índice de hidroxilas, índice de acidez, análise termogravimétrica e análise calorimétrica exploratória diferencial. O índice de hidroxilas alcançado variou de 166 a 490 mgKOH/g, a viscosidade de 38 a 2390 cP e a massa molar de 756 a 2833 g/mol, valores que possibilitam a aplicação destes em processos industriais de espumas rígidas. As espumas foram preparadas pelo método *Hand Mix* na razão molar NCO/OH 1,2:1 utilizando pentano como agente expensor não prejudicial à camada de ozônio e isocianato não tóxico, difenilmetano diisocianato (MDI). Estas foram caracterizadas através de densidade geométrica, análise dinâmico-mecânica, termocondutividade, ensaios de compressão e microscopia eletrônica de varredura. As espumas à base de óleos vegetais modificados (50 Kg/m^3) apresentaram condutividade térmica (0,03 W/mK) e resistência mecânica (200 kPa) muito próximas às obtidas com amostra comercial. Ensaios de biodegradação dos polióis e poliuretanos foram realizados através do teste de Sturm modificado, indicando haver biodegradação apenas para os polióis. Devido à baixa biodegradabilidade das espumas à base de óleo vegetal e com o intuito de destiná-las corretamente as espumas foram recicladas por glicerólise e os polióis obtidos foram utilizados no preparo de espumas recicladas sem perda de resistência mecânica em relação às espumas à base de óleo vegetal e comercial.

ABSTRACT

Soybean oil and castor oil were modified and used to prepare rigid polyurethane foam with similar properties to a commercial foam used to thermal insulation applications. Soybean oil was firstly modified using a peracid method, applying formic acid and hydrogen peroxide to yield a formiated soy polyol. Further transesterification was performed with a polyfunctional alcohol to increase OH-functionality. Castor oil, which has hydroxyl groups in its molecular structure, sometimes was only transesterified. The vegetable polyols were characterized by OH-number, Brookfield viscosity, DSC (Differential Scanning Calorimetry) and SEC (Size Exclusion Chromatography). The foams were prepared at constant NCO/OH ratio (1,2:1) by the Hand Mix method and poured into a steel box. They were characterized using SEM (Scanning Electron Microscopy), TGA (Thermogravimetry), DMA (Dynamic Mechanical Analysis) and Closed-cell Content Test. The geometric density and the compression strength of foams were determined respectively by the mass/volume relation and through the Table Tensile Tester. After modification, the polyols reached an OH-number between 166-490 mgKOH/g oil, showing a low viscosity and molecular weight, allowing the preparation of a rigid vegetable foam with a geometric density of 50 kg/m³, compression strength around 200 kPa and thermal properties similar to commercial products. Experiments for the biodegradation evaluation of the polyols and the polyurethanes were performed by the modified Sturm test, indicating biodegradation only for the polyols. To properly allocate the foam, these were recycled by glycolyses and polyols were used in the preparation of recycled foam without loss of strength.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas muitas pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de desenvolver novos materiais a partir de fontes naturais. Os óleos vegetais de mamona e de soja são monômeros naturais abundantemente disponíveis no Brasil. Estes óleos têm sido muito utilizados sem ou mediante modificação química para a obtenção de polióis, componente essencial dos poliuretanos juntamente com os isocianatos.^{1,2}

O glicerol, sub-produto do processo de produção do biodiesel também vem assumindo grande importância no desenvolvimento de novos produtos no cenário nacional, pois a produção do combustível gera cerca de 10% de glicerol, ou seja, cerca de 90.000 toneladas / ano, com previsão de crescimento exponencial.³

Atualmente alguns esforços vêm sendo realizados com o intuito de substituir os polióis sintéticos provenientes do petróleo por óleos vegetais ou seus derivados na produção de produtos uretânicos, obtendo-se polímeros “ecologicamente corretos” com menor custo.³⁻⁶

Entre a variedade de materiais que podem ser obtidos a partir dos óleos vegetais incluem-se os poliuretanos, que atualmente ocupam 5% do mercado de polímeros sendo o sexto polímero mais consumido no mundo. As espumas flexíveis correspondem a 54% deste segmento, as espumas rígidas detêm 19% enquanto os revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros (CASE) correspondem a 27% da produção.⁷⁻¹¹

As espumas rígidas de poliuretano vêm sendo aplicadas em isolamento térmico de refrigeradores, câmaras e balcões frigoríficos, baús de caminhões, artigos esportivos, telhas isotérmicas com miolo estrutural em espuma poliuretânica, interior de paredes duplas na construção civil, confecção de cenários e isolamento acústico.¹²⁻¹⁴ Neste trabalho foram desenvolvidos polióis à base de óleos vegetais para a síntese de espumas rígidas de poliuretano. Os processos de obtenção dos óleos vegetais modificados foram otimizados incluindo etapas de hidroxilação e de transesterificação. Os parâmetros controlados das reações foram: óleos vegetais, agentes modificadores,

catalisador, tempo, temperatura e agitação, visando o emprego do glicerol na modificação dos óleos devido à oferta gerada pela produção do biodiesel. Como variáveis foram avaliadas as propriedades físico-químicas e térmicas dos polióis. As espumas também foram caracterizadas quanto a sua resistência mecânica, condutividade térmica, biodegradabilidade e reciclabilidade.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste projeto é desenvolver espumas rígidas de poliuretano à base de óleo de mamona e de óleo de soja modificados utilizando isocianatos e agentes expansores não prejudiciais ao meio ambiente, ou seja, que não comprometam a saúde dos que manuseiam os produtos e que não agredam a camada de ozônio, visando aplicações tecnológicas como isolamento térmico e acústico.

Os objetivos específicos deste projeto são avaliar a influência da modificação dos óleos vegetais na performance da espuma e correlacionar com o tamanho de células, densidade, resistência mecânica e condutividade térmica da mesma. Uma das modificações dos óleos de mamona e de soja realizadas incluem o uso do glicerol, co-produto do processo de produção do biodiesel.

Os materiais a serem obtidos deverão apresentar propriedades como baixa densidade, resistência mecânica, impermeabilidade e baixa condutividade térmica na faixa de -40 a +100°C a níveis atualmente encontrados no mercado das espumas rígidas de poliuretano.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por moléculas de triacilglicerídios, ésteres de ácidos graxos do glicerol. Os ácidos podem apresentar de zero a quatro ligações duplas e os triacilglicerídios que compõe o óleo apresentam diferentes níveis de insaturação.¹⁵ Na Tabela I são apresentados os ácidos graxos mais comuns encontrados na natureza.

Tabela I: Ácidos graxos mais comuns na natureza ¹⁵

Ácido	Nº Carbonos	Nº Duplas	Estrutura Química
Láurico	12	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
Mirístico	14	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmítico	16	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Esteárico	18	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Eicosanóico	20	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Lignocérico	24	0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
Oleico	18	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleico	18	2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolênico	18	3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Ricinoleico	20	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$
Araquidônico	20	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

As insaturações presentes consistem em sítios ativos para uma reação química, assim como os carbonos alílicos, o grupo éster e os carbonos vizinhos ao grupo éster. Estes sítios podem ser usados para introduzir grupos polimerizáveis ao triacilglicerídeo.¹⁵

O óleo de mamona, abundante em regiões tropicais e subtropicais é obtido a partir da compressão das sementes da planta *Ricinus communis* e é formado por cerca de 87% de ácido ricinoleico, o qual contém 1 hidroxila e 1 ligação dupla e, ainda, 13% de resíduo de ácidos oleico, linoleico e palmítico não funcionalizados. Portanto, a funcionalidade (nº grupos OH/ molécula) do óleo de mamona é de aproximadamente 2,7 e o número de hidroxilas cerca de 163 mgKOH/g óleo.¹⁶⁻¹⁹

No óleo de soja, os triacilglicerídios contêm ácidos graxos saturados e insaturados, sendo que a composição dos ácidos graxos insaturados é superior a 80%. A estrutura do óleo de soja depende do tipo da semente, condições climáticas, tipo de terra e época de colheita.²⁰ O tipo de ácido graxo difere de molécula a molécula sendo este constituído, aproximadamente, pela seguinte composição de ácidos graxos: 4% esteárico, 7% linoleico, 11% palmítico, 22% oleico e 56% linoleico.^{21,22}

As misturas dos triacilglicerídios presentes em cada óleo são responsáveis pelas suas diferentes características. Os triacilglicerídios podem ser divididos em homoglicerídeos, em que apenas um tipo de ácido graxo é combinado com glicerol, e heteroglicerídeos, no qual dois ou três ácidos graxos diferentes são combinados com o glicerol.²³

Na Tabela II são apresentados os principais óleos vegetais e sua composição química.

3.2 Polióis

Uma grande variedade de polióis é utilizada na fabricação de poliuretanos, como os polióis poliéter, polióis poliéster, óleo de mamona etc. Os produtos que possuem massa molar entre 1000 e 6000 g/mol e funcionalidade (n° grupos OH / mol) entre 1,8 e 3,0, dão origem à espumas flexíveis e elastômeros. Os polióis de cadeia curta, de massa molar entre 250 e 1000 g/mol e funcionalidade entre 3 e 12, produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alto desempenho.¹⁰

Na América Latina, o consumo anual de polióis poliéter é estimado em 300.000 toneladas, sendo cerca de 10% utilizados na produção de espumas rígidas para isolamento térmico, principalmente no setor de refrigeração. No Brasil, estima-se para 2008, um consumo de polioli poliéter de 145.000 toneladas e de polioli poléster de 31.000 toneladas.²⁶

Cerca de 80% dos polióis utilizados na indústria de poliuretanos são poliéteres hidroxilados obtidos por homopolimerização do óxido de propileno (PO) ou, em menor escala, do óxido de etileno (EO). A partir da polimerização aniônica do PO, obtêm-se o poli(óxido de propileno), muito utilizado na produção de espumas rígidas de poliuretano. O processo de obtenção do PPO consiste na reação sob vácuo em reator de um composto hidroxilado com uma base forte, usualmente o hidróxido de potássio, formando um alcoolato com grupos hidroxila. A Figura 2 mostra a estrutura típica de um polioli poliéter.^{9,10}

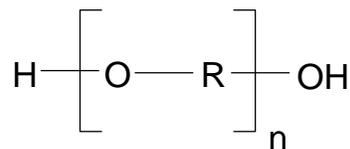


Figura 2: Polioli poliéter

Copolímeros em bloco de propilenoglicol (PPG) e de etilenoglicol (EG) também são empregados na síntese de espumas rígidas. Normalmente são utilizados

copolímeros com teores de EG menores que 20% em massa na cadeia, pois acima deste percentual o polioliol se torna muito reativo dificultando a mistura com o isocianato durante a preparação do poliuretano.^{10,27}

Uma classe especial de poliolióis poliéteres baseados em etilenodiamina e tolueno diamina podem ser produzidos com funcionalidade igual a quatro. O grupamento amina destes iniciadores confere a estes poliolióis um caráter auto-catalítico para a reação com isocianatos, favorecendo a produção de espumas com níveis reduzidos de catalisador em relação aos triolióis.²⁷ A glicerina tem sido utilizada na obtenção de poliéteres triolióis, a Dow Chemical produz o polipropileno glicol renovável obtido do glicerol do biodiesel, o que diminui o custo deste polioliol.³

Os iniciadores, sorbitol e sacarose, especialmente na Europa, são empregados na produção de poliolióis poliéteres polifuncionais para a produção de espumas rígidas de poliuretano. Uma formulação típica de polioliol pode compreender entre 40 e 60% em massa deste tipo de polioliol, enquanto outros poliolióis e aditivos são selecionados para balancear a composição conforme as necessidades de processamento e aplicação, tais como a fluidez, desmoldagem, adesão e perfis da reação. Entre as vantagens do polioliol à base de sorbitol se inclui a compatibilidade com agentes expansores à base de hidrocarboneto e melhor resistência mecânica da espuma.²⁷

Os poliolióis poliéster representam 20% dos poliolióis utilizados na indústria de poliuretanos e a maioria dos aplicados em espumas rígidas são de origem aromática e produzidos pela policondensação de um diácido com excesso de um diol ou triol. Quando se utilizam monômeros bifuncionais obtêm-se polímeros lineares. Monômeros com funcionalidade maior do que dois dão origem a cadeias ramificadas.¹⁰ Na Figura 3, é apresentada a estrutura típica de um polioliol poliéster.

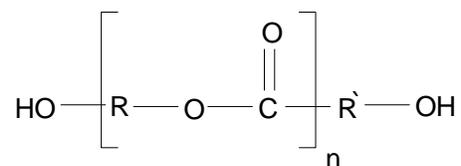


Figura 3: Polioliol poliéster

Polióis poliéster empregados na preparação de espumas rígidas são produzidos a partir de ácidos ftálicos, tereftalato de dimetila (DMT), anidrido ftálico ou politereftalato de etileno (PET) reciclado, que introduzem rigidez à cadeia polimérica pela presença do anel aromático, e dióis como o etilenoglicol, dietilenoglicol e o propilenoglicol. Produtos de alta funcionalidade baseiam-se no trimetilolpropano, glicerol ou no pentaeritritol.

Entre as vantagens das espumas rígidas de poliuretano à base de polioli poliéster estão o custo relativamente baixo, a resistência à flamabilidade que é acrescida pela presença dos grupos aromáticos²⁷ e, devido aos grupos polares carbonila que aumentam as forças intermoleculares, apresentam boa resistência ao impacto, estabilidade frente ao solvente, resistência aos ácidos e estabilidade à luz.

3.3 Polióis Comerciais Obtidos a Partir de Fontes Renováveis

Atualmente os produtos obtidos do sorbitol e da sacarose são as matérias primas oriundas de recursos renováveis mais utilizados na produção de polióis poliéteres polifuncionais.¹⁰ O sorbitol é encontrado em diversas frutas, como pêras, maçãs, cerejas e também em algas marinhas.²⁸ A forma mais comum de obtenção do sorbitol é através da hidrogenação catalítica da glicose derivada do amido ou da sacarose. Um polioli bastante conhecido à base de sorbitol é o Lupranol 3323 produzido pela Basf para uso em espumas expandidas por água na presença de um diisocianato. Este apresenta massa molar nominal de 830 g/mol, índice de OH de 340 mg KOH/g, viscosidade de 3500 mPa.s e funcionalidade igual a seis.²⁹

A sacarose, extraída do melão (cana de açúcar ou beterraba) ou da garapa (caldo de cana de açúcar), possui baixo custo e alta funcionalidade (oito), porém é um sólido que degrada em temperaturas superiores a 130°C, resultando em problemas na preparação de polióis à base de óxido de propileno. Os métodos mais usados para oxipropilar a sacarose são, em solução, empregando um segundo iniciador, glicerina ou dietanolamina. O co-iniciador reduz a funcionalidade e a viscosidade do polioli e permite a produção de um polioli capaz de satisfazer as necessidades para aplicações que requerem funcionalidade alta. A sacarose é primeiro parcialmente oxipropilada em

solução aquosa, seguida de remoção da água e dos glicóis de baixa massa molar, para então se completar a oxipropilação. Na Europa, os polióis de sorbitol são usados ao invés de sacarose para aplicações em altas temperaturas, como isolamento de tubos de aquecimento, devido às melhores propriedades térmicas.¹⁰

3.4 Reações de Funcionalização de Óleos Vegetais

3.4.1 Hidroxilação Direta

Resinas derivadas de triacilglicerídios vegetais são produzidas pela funcionalização apropriada do triacilglicerídio com grupos químicos que o tornam polimerizável. Esta funcionalização pode ser obtida pela introdução de grupos epóxidos, carboxila, hidroxila, vinila ou amino entre outros. Grupos hidroxila podem ser introduzidos nas ligações duplas dos ácidos graxos por diferentes reações, resultando em polióis de diferentes estruturas.

A hidroxilação direta com ácido perfórmico inicia pelo ataque do ácido à insaturação do óleo, com formação de um intermediário epóxido e subsequente abertura do anel epóxido para a formação de uma hidroxila e de um grupo formiato ligados à estrutura do triacilglicerídio.^{22,30} (Figura 4)

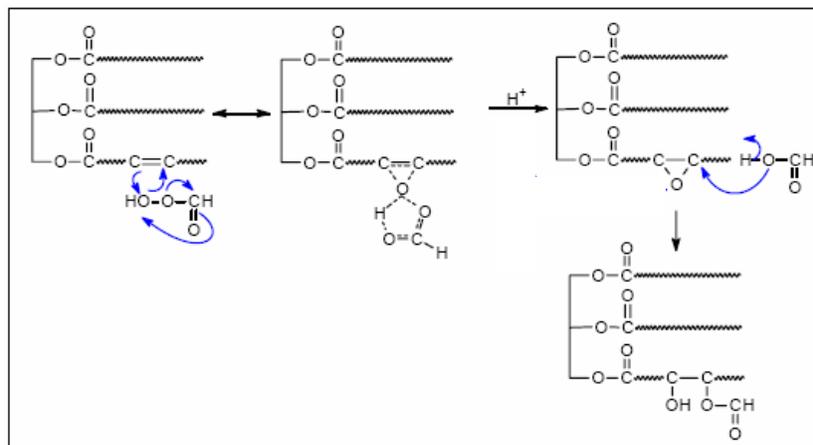


Figura 4: Esquema do mecanismo da reação de hidroxilação de um triacilglicerídio com ácido perfórmico³¹

O excesso de ácido fórmico é necessário para que ocorra a abertura do anel oxirânico e, conseqüentemente, a formação do polioli. Este sistema fornece um polioli sem ligações duplas remanescentes, o que leva à maior estabilidade do produto. Além disso, apresenta como vantagem menor tempo de preparação em relação aos outros métodos obtidos em duas etapas: epoxidação de ligações insaturadas com posterior abertura de anel com álcoois mono ou polifuncionais, amino-álcoois ou ácidos.^{22,30,32}

3.4.2 Transesterificação

O termo transesterificação é usado para descrever reações orgânicas consecutivas e reversíveis, nas quais um éster é transformado em outro através da troca do substituinte alcóxido. A reação de transesterificação de triacilglicerídios tem sido bastante utilizada atualmente na obtenção do biodiesel e consiste na quebra dos grupamentos ésteres presentes na molécula de um óleo vegetal ou gordura empregando um álcool e gerando ésteres dos ácidos graxos correspondentes e liberando glicerina como co-produto. A metodologia atualmente empregada consiste basicamente na reação de um óleo de soja ou similar, com metanol ou etanol na presença de um catalisador que pode ser ácido, básico ou enzimático sob aquecimento.³³ Dependendo do álcool utilizado, a transesterificação ainda pode ser denominada, alcoólise ou glicerólise.

3.4.2.1 Alcoólise

A transesterificação com álcoois monofuncionais de triacilglicerídios leva à obtenção de di e monoacilglicerídios, dependendo de aspectos como o tipo de catalisador, a razão molar álcool / óleo vegetal, temperatura de reação, pureza dos reagentes e quantidade de ácido graxo livre. Com relação à catálise, a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada com catalisadores alcalinos ou ácidos. A catálise homogênea básica é a mais utilizada pelas indústrias que produzem biodiesel, pois apresentam maior rendimento e seletividade além de gerar menores problemas relacionados à corrosão de equipamentos. Em especial, o hidróxido de potássio (KOH) é o mais utilizado devido à sua maior solubilidade apesar de ser mais caro que o hidróxido de sódio (NaOH).³⁴ No entanto

com o intuito de evitar a etapa de neutralização do biodiesel com ácido (ácido sulfúrico) e a produção de um glicerol que necessita de purificação, o Instituto Francês do Petróleo desenvolveu um catalisador heterogêneo, um ácido de Lewis baseado em aluminato de zinco e anunciou a construção de uma nova planta com o uso deste.³⁵ A catálise enzimática é uma rota alternativa, não requer a etapa de neutralização e ainda reaproveita o catalisador. Entretanto o alto custo das enzimas tem restringido a sua aplicação comercial.³⁶

3.4.2.2 Glicerólise

A transesterificação de óleos vegetais com glicerol pode ser realizada na presença de catalisadores básicos (Ca(OH)_2), produzindo misturas de ésteres alquílicos, como é mostrado na Figura 5 para o óleo de mamona, para o qual o triglicerídio é convertido a uma mistura de di e monoglicerídios. Para isto emprega-se excesso de glicerol na relação molar 2:1 com óleo vegetal sob agitação, entre 150 e 200°C por cerca de 2 horas dependendo do tipo e quantidade do catalisador. O índice de OH obtido com este produto é cerca de 350 a 480 mgKOH/g.³⁷

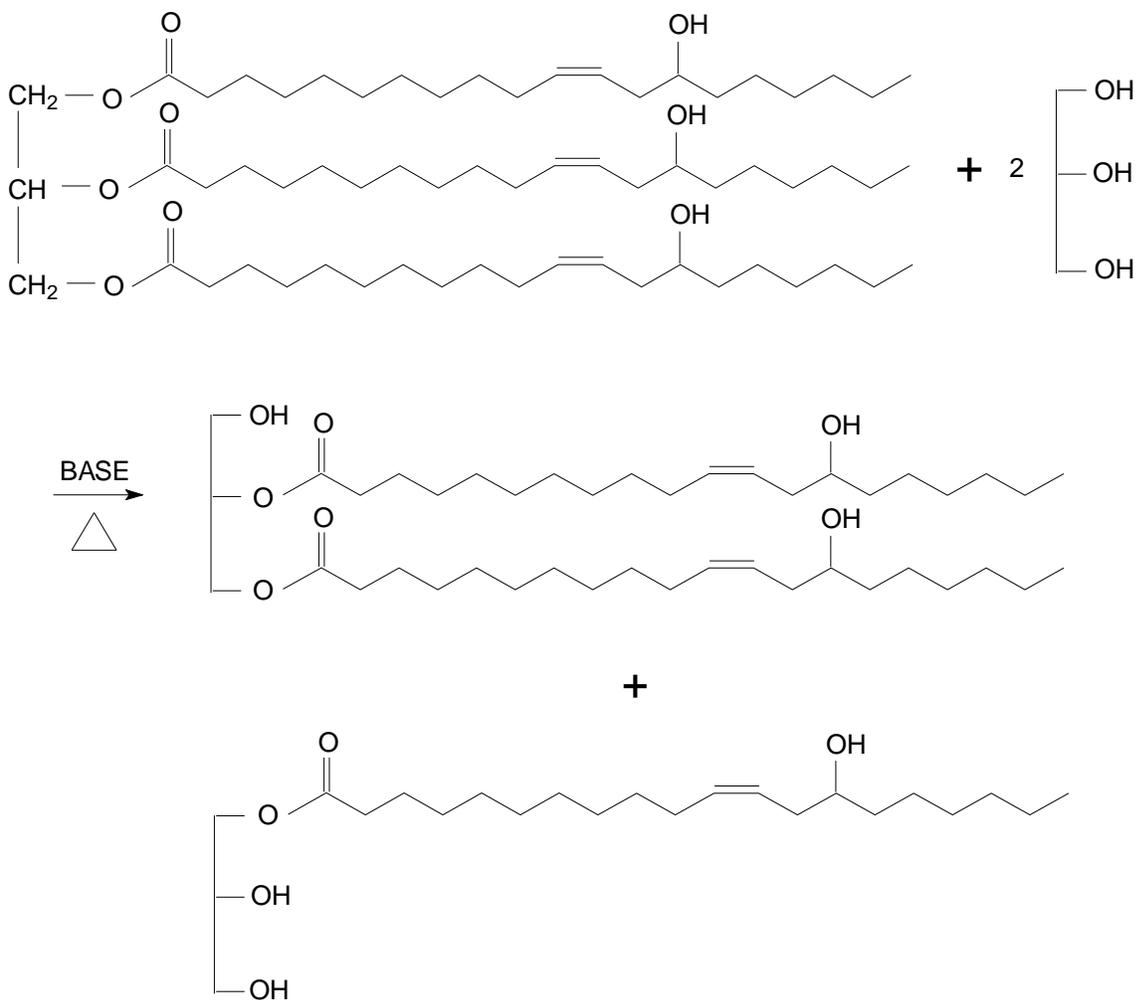


Figura 5: Esquema da reação de transesterificação de óleo de mamona com glicerol

3.5 Isocianatos

Wurtz (1848) foi o primeiro a sintetizar isocianatos pela reação de dietilsulfato e cianeto de potássio, no entanto Hentschel (1884) mencionou a primeira síntese de isocianato através da fosgenação de amina, processo utilizado industrialmente.¹⁰ Os isocianatos são compostos aromáticos ou alifáticos que apresentam alta reatividade devido à estrutura eletrônica apresentada pelo grupamento NCO, representado na Figura 6:

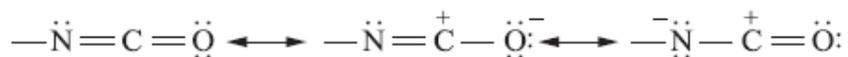


Figura 6: Esquema da estrutura de ressonância do grupamento NCO ¹¹

Isocianatos são suscetíveis a ataques nucleofílicos e eletrofílicos, porém devido à presença do átomo de carbono, deficitário de elétrons, estes compostos altamente reativos tornam-se bem suscetíveis a reações nucleofílicas.¹¹ Reagem com compostos que apresentam na cadeia átomos de hidrogênio ativos, como álcoois e aminas, formando respectivamente ligações uretana e uréia conforme mostrado na Figura 7.³⁸

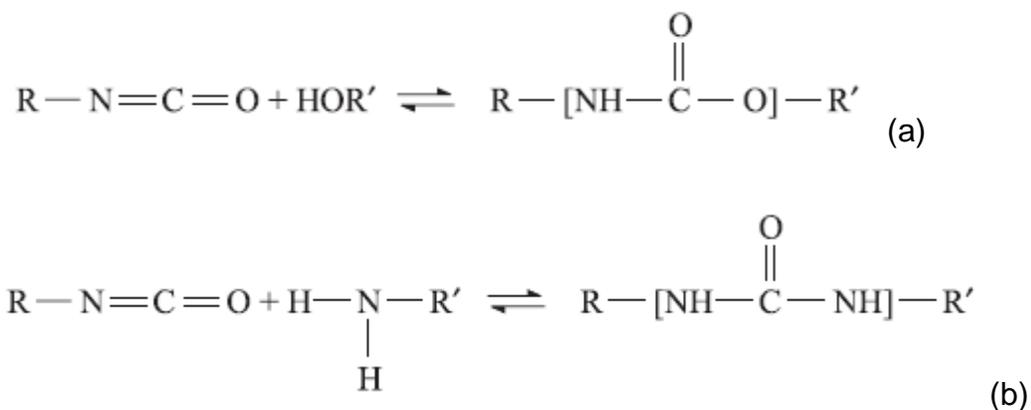


Figura 7: Esquema das reações de formação da (a) uretana e (b) da uréia¹¹

Nos poliuretanos, a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono com leve carga positiva e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio.³⁹ Grupos receptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem e, por isso os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos.⁴⁰ Em relação às diferentes categorias de compostos que reagem com o grupo isocianato, pode-se relacionar em ordem de reatividade: aminas alifáticas primárias > aminas aromáticas primárias > álcoois primários > água > álcoois secundários > álcoois terciários > álcoois aromáticos > ácidos carboxílicos > uréia > uretano > amida.^{41,11}

3.5.1 Tipos de diisocianatos

Há diversos tipos de diisocianatos; aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, bloqueados e modificados. Entre eles, cerca de 95% dos mais consumidos são os diisocianatos aromáticos toluenodiisocianato (TDI) e o difenilmetanodiisocianato (MDI).¹⁰ Entre os isocianatos aromáticos, também se encontra o naftalenodiisocianato (NDI). O hexametilendiisocianato (HDI) é um importante isocianato alifático utilizado em aplicações onde o material sofre amarelecimento por ação de raios UV. Outros importantes diisocianatos cicloalifáticos de uso industrial são o MDI hidrogenado (HMDI) e o isoforonadiisocianato (IPDI).⁴²

3.5.1.1 Tolueno diisocianato (TDI)

O tolueno diisocianato é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 (Figura 8) nas proporções 80/20 (TDI-80/20), 65/35 (TDI-65/35), ou puro (TDI-100) de funcionalidade (grupos NCO) igual a dois ($f=2,0$). Este isocianato apresenta maior reatividade do grupamento NCO localizado na posição quatro do anel aromático em relação aos grupamentos NCO nas posições dois e seis.¹⁰ Este diisocianato é mais reativo que o MDI, porém é tóxico e requer cuidados especiais no seu manuseio. Ainda assim é o mais utilizado na produção de espumas flexíveis e domina o mercado de colchões, que consome cerca de 60.000 toneladas / ano, produzidos pela Bayer Belford Roxo, RJ.⁹

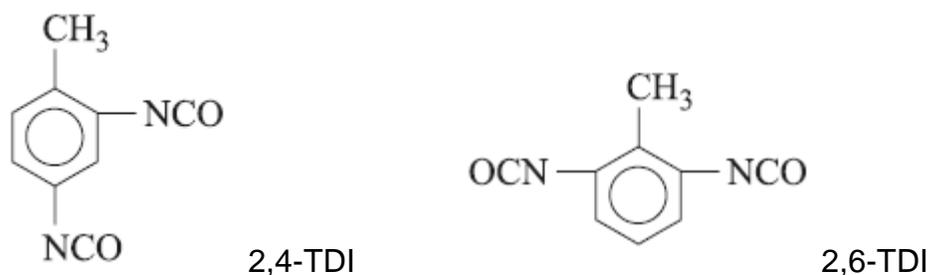


Figura 8: Estruturas moleculares do 2,4 e do 2,6 tolueno diisocianato¹¹

3.5.1.2 Difenilmetano Diisocianato (MDI)

O difenilmetano diisocianato é fabricado a partir da nitração do benzeno formando nitrobenzeno, que é então hidrogenado formando anilina. A seguir ocorre a condensação da anilina com formaldeído, catalisada pelo ácido clorídrico, formando uma mistura de difenilmetano dianilinas (MDAs) contendo diferentes isômeros com dois ou mais anéis aromáticos. Posteriormente é feita fosgenação das MDAs formando o MDI cru. O MDI puro, mostrado na Figura 9, é utilizado na confecção de elastômeros termoplásticos microcelulares na indústria automobilística e é um sólido amarelado com ponto de fusão em torno de 40 °C.⁴³ Atualmente as indústrias de espumas rígidas de PU utilizam o MDI polimérico (p-MDI), pois este é líquido a temperatura ambiente e apresenta baixa toxicidade em relação ao TDI. Quando a fluidez é fator preponderante no processo, normalmente utiliza-se p-MDI de baixa viscosidade e funcionalidade. Quando se produzem blocos de espuma, a funcionalidade e viscosidade são mais elevadas, assim reduzem-se as rachaduras e a descoloração da espuma final.

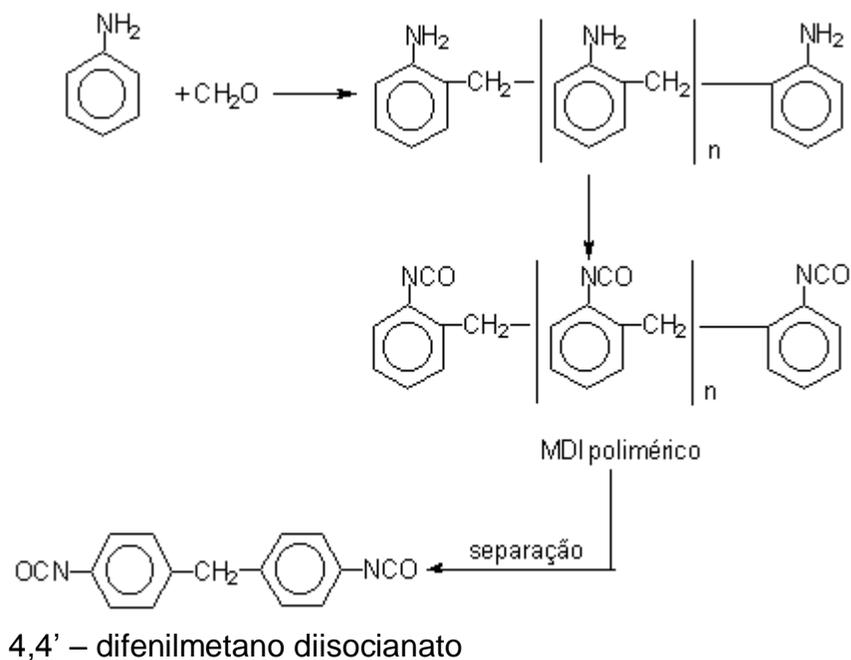


Figura 9: Esquema da reação de obtenção do MDI ¹⁰

3.5.2 Reações dos Isocianatos

3.5.2.1 Reações com álcoois

A reação de polimerização entre um álcool e um isocianato formando um poliuretano é exotérmica, de velocidade moderada e libera cerca de 24 kcal/mol por uretano formado. A estrutura dos compostos tem influência direta na reatividade. Álcoois com hidroxilas primárias apresentam maior reatividade que álcoois com hidroxilas secundárias, pois o efeito estéreo dos grupos vizinhos diminui a sua reatividade.³⁰ Para acelerar esta reação e tornar o processo de produção de PU's mais produtivo, utilizam-se catalisadores, que geralmente são aminas terciárias ou compostos organometálicos. No caso dos amino-álcoois, devido à presença do grupamento amino, o efeito catalítico é mais pronunciado, o que possibilita economia de catalisador nas reações com os isocianatos.⁴⁰

3.5.2.2 Reações com aminas

As reações dos isocianatos com aminas, formando poliuréias, são muito rápidas e não necessitam de catálise. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aminas aromáticas de menor basicidade, desde que não haja impedimento estéreo muito significativo. As aminas aromáticas serão tão menos reativas quanto maior for a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático. Em adição aos efeitos eletrônicos que influenciam a basicidade do nitrogênio amínico, o efeito estéreo é um fator importante. Os substituintes na posição orto, da mesma forma que no caso dos isocianatos retardam fortemente a velocidade de reação.⁴⁰

3.5.2.3 Reações com a água

A reação de expansão dos isocianatos com água resulta na formação de uréia e gás carbônico, conforme mostra a Figura 10. Esta reação é de extrema importância na fabricação das espumas de PU. A difusão do gás carbônico para as bolhas de ar previamente nucleadas causa a expansão da espuma. A reação é exotérmica e libera cerca de 47 kcal/mol. A velocidade da reação do isocianato com a água é comparável à velocidade da reação do isocianato com álcool primário, porém muito menor que a velocidade da reação do isocianato com amina. A catálise da reação de isocianatos

com água é feita com o uso de aminas terciárias. Inicialmente é formado o ácido carbâmico que se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente. Esta reação imediatamente com o diisocianato, formando uréia.^{40,10}

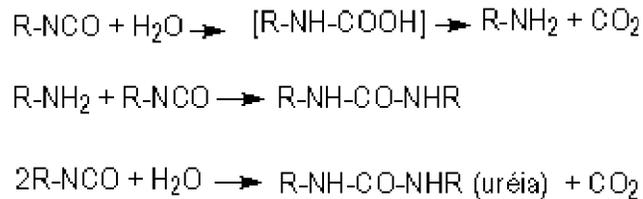
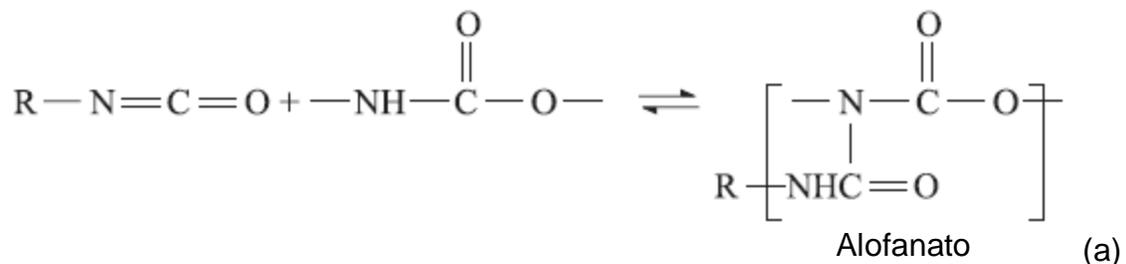


Figura 10: Reação do grupamento isocianato com água¹⁰

3.5.2.4 Reações com uréias e uretanos

Os hidrogênios ativos dos grupos uretano e uréia podem reagir com o NCO formando ligações cruzadas do tipo alofanato e biureto, respectivamente, conforme mostra a Figura 11. Ambas as reações são utilizadas mediante excesso de diisocianato para introduzir reticulações na PU. Estas reações são reversíveis e ocorrem em temperaturas superiores a 110°C, podendo ser classificadas como lenta e muito lenta, respectivamente, quando não catalisadas. Elas ocorrem principalmente na pós-cura dos PU's, na qual estes permanecem por longo tempo em temperaturas elevadas, como por exemplo: 22 horas a 70°C, ou dias à temperatura ambiente, dependendo do sistema empregado.⁴⁰



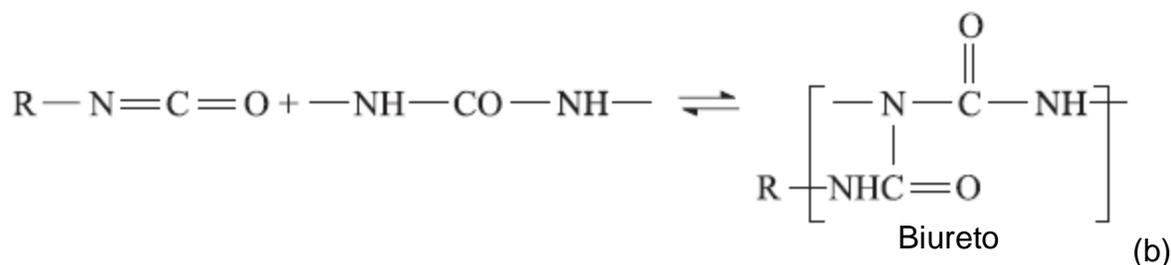


Figura 11: Esquema das reações de formação de (a) alofanato e (b) biureto ¹¹

3.5.2.5 Reações com ácidos

Além das reações principais descritas, também ocorrem reações dos isocianatos com ácidos, como descrito na Figura 12, que no caso dos ácidos carboxílicos livres acarreta liberação de gás carbônico.⁴⁰

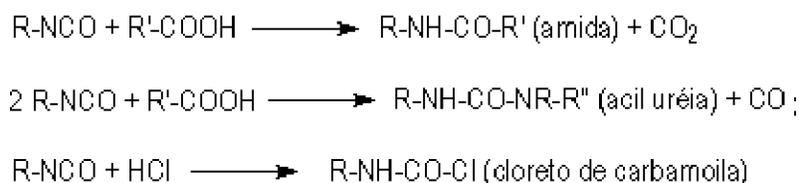


Figura 12: Reação do grupamento isocianato com ácidos ¹¹

3.5.2.6 Reações com isocianatos (condensação)

Os isocianatos também podem reagir entre si durante o armazenamento ou intencionalmente formando dímeros, trímeros, polímeros, carbodiimidas e uretanoimidas. A dimerização do isocianato para formar uretidinadionas pode ocorrer com bases fracas, piridina e o próprio isocianato. Algumas vezes a dimerização é usada para formar isocianatos bloqueados estáveis a temperatura ambiente, mas que reagem sob aquecimento. Esta reação deve ser conduzida em temperaturas baixas devido à sua instabilidade térmica, o que explica porque a dimerização dos isocianatos é limitada aos mais reativos, como os isocianatos aromáticos. ¹¹

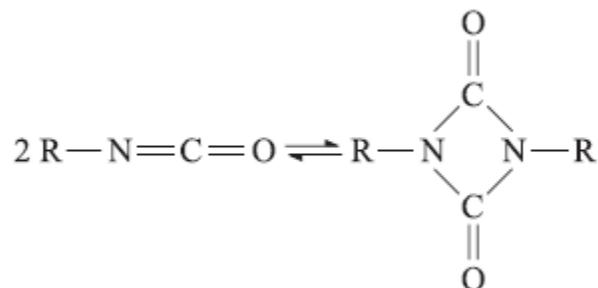


Figura 13: Esquema da reação de dimerização, formação da uretidinadiona ¹¹

A trimerização dos isocianatos é de grande importância na produção de espumas rígidas termicamente estáveis, principalmente a do MDI para formar poliisocianuratos. Bases fortes favorecem a trimerização do isocianato para formar isocianurato. Triisocianuratos apresentam elevada estabilidade térmica.¹¹

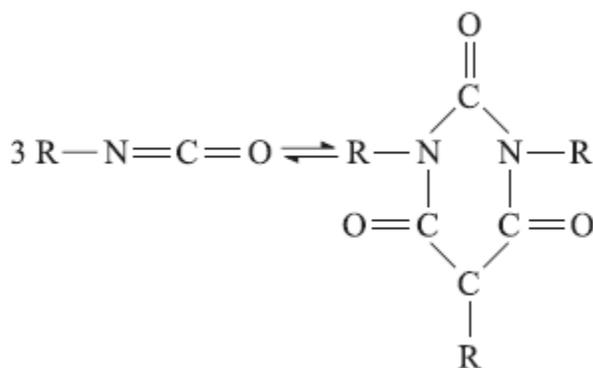


Figura 14: Esquema da reação de trimerização, formação de poliisocianuratos ¹¹

A formação de carbodiimida é também de grande importância técnica na modificação do MDI puro, pois forma uma mistura líquida com ponto de fusão inferior a 20°C e são utilizadas para prevenir a hidrólise de PU's poliéster.^{57,11}



Figura 15: Esquema da reação de formação da carbodiimida ¹¹

3.6 Catalisadores

Uma variedade de catalisadores tem surgido na literatura para acelerar reações com isocianatos, sendo alguns com alta seletividade para determinadas reações. No caso da formação de espumas de uretano, catalisadores à base de estanho promovem a reação entre o isocianato e o grupo hidroxila, como o dibutil dilaureato de estanho (DBTL) utilizado em adesivos de PU e o octoato de estanho utilizado em espumas flexíveis, ambos eletrofílicos. O DBTL tem efeito catalítico mais pronunciado na reação de polimerização entre o isocianato e o álcool do que na reação de expansão entre o isocianato e a água. O sinergismo dos compostos organo-estanho com trietilenodiamina (TEDA) aumenta a atividade catalítica cerca de 5 vezes. Em contrapartida, as aminas terciárias, utilizadas na produção de espumas rígidas, aceleram principalmente a reação de expansão entre o isocianato e a água, que geram a uréia e o gás carbônico, mas também catalisam as reações entre o isocianato e o álcool, que formam a PU.^{10,58} Entre as aminas terciárias mais utilizadas industrialmente encontram-se a N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), a trietilenodiamina (TEDA) e a 1,4-diazo(2,2,2)-bicyclo-octano (DABCO).¹¹ Em geral, o aumento da basicidade dos catalisadores, como nas aminas terciárias, é acompanhado pelo aumento do efeito catalítico, o que também gera mais reações secundárias de formação de ligações cruzadas do tipo biuretos e alofanatos. Outro fator que aumenta o efeito catalítico é a ausência de impedimento estérico na estrutura do catalisador (ex: TEDA e DABCO), ou seja, o efeito catalítico é aumentado pela basicidade e reduzido pelo impedimento estérico do nitrogênio amínico. O mecanismo de catálise básica da formação de PU's, mostrado na Figura 16, consiste na formação inicial de um complexo entre a base e o grupo isocianato. Este complexo ativa o grupo NCO facilitando a reação com os elétrons não compartilhados do átomo de oxigênio do álcool, formando-se, então, um outro complexo. Este complexo formado pelo isocianato, pela base e pelo álcool se decompõe formando o poliuretano e regenerando a base.¹⁰

Estes surfactantes são geralmente copolímeros de poli(dimetilsiloxano) $(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)_n$, com cadeias de óxido de polietileno e cadeias de óxido de polipropileno, podendo ser lineares ou ramificados. As concentrações de OE, OP e Si alteram as propriedades dos surfactantes e também suas aplicações que são encontradas em espumas flexíveis, rígidas e de alta resiliência (HR). O surfactante deve ter propriedades hidrofílicas e hidrofóbicas para compatibilizar o polioli e o catalisador de cura (hidrofílicos) e o agente expensor (hidrofóbico).⁵⁸

3.8 Agentes Expansores

Os agentes expansores são os responsáveis pela expansão das espumas, podendo ser introduzidos na mistura líquida em forma de gás que se dispersa expandindo para a formação de células no material ou em forma de líquido que se evapora a uma determinada temperatura ou sólido que decompõe liberando gás. Atualmente existem dois tipos de uso comum, os agentes expansores físicos, considerados não reagentes e os químicos, que reagem com os diisocianatos.⁵⁸ Anterior ao Protocolo de Montreal (1987), o agente expensor mais utilizado pelas indústrias de espumas devido à sua baixa condutividade térmica era o CFC-11 (CCl_3F) que causa desgaste da camada de ozônio. Em substituição a este surgiram os hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), que são menos estáveis e agredem menos a camada de ozônio, seguido dos hidrofluorocarbonos (HFCs), que não agredem a camada, mas contribuem para o aquecimento global. Atualmente o Protocolo de Quioto (1997), não assinado por Estados Unidos e Austrália, prevê a redução da emissão de gases de aquecimento global como o CO_2 , HFCs e metano entre outros em até 5,2% até 2012 sobre os valores emitidos em 1990. Previsões indicam que se atingirá 2%.⁵⁹

Outros agentes expansores utilizados são o dióxido de carbono (CO_2) líquido, a acetona e a água, que reage com o diisocianato para formar CO_2 e os agentes de expansão auxiliares (AEAs), que são compostos com baixo ponto de ebulição volatilizados pelo calor desprendido durante a reação de formação dos PU's. À medida que a reação de polimerização exotérmica acontece, a temperatura aumenta rapidamente e a mistura vai ficando cada vez mais viscosa e rígida, devido à formação do polímero. Os agentes de expansão, no início da reação, exsudam da mistura com o

aumento da temperatura, porém, a partir de certa viscosidade, os gases misturados ou formados na reação não conseguem desprender-se da mistura reagente, formando, então, as cavidades.⁶⁰ Estas por sua vez influenciam em propriedades como densidade, dureza, resistência mecânica e termocondutividade das espumas. Na seleção do agente expensor, leva-se em conta a condutividade térmica, a toxicidade, a inflamabilidade, o impacto ambiental, as propriedades físicas (pressão de vapor, solubilidade, difusividade e inércia química) e os custos. No momento, o n-pentano é o hidrocarboneto mais utilizado em espumas de poliuretano rígido e de poliestireno, pois possui ponto de ebulição de 36°C e pode criar zonas de baixa pressão nas células das espumas quando resfriadas. As células de polímeros rígidos podem suportar a redução interna de pressão sem colapsar. O mesmo não é mantido em espumas de polímeros flexíveis que utilizam outros agentes expansores. Segue na Tabela III, algumas propriedades do CO₂, do CO e de alguns agentes expansores físicos.⁶¹

Tabela III: Propriedades físico-químicas do CFC-11, HCFC-141b, HFC-245fa, n-pentano, CO₂ e CO

Agente Expensor	CFC 11	HCFC 141b	HFC 245fa	n-pentano	CO₂	CO
Temperatura de Vaporização (°C) P _{atm}	24	32	15	36	- 78,5*	-192
Condutividade Térmica (mw/mk) a 25 °C	9	10	11	14	17	24(0°C)
Potencial de Esgotamento do Ozônio	1	0,15	0	0	0	-
Valor Limite de Tolerância (ppm)	1000	500		1000	5,0	50
Flamabilidade ao ar (% vol)	-	7,3-16,0	-	1,4-7,0	-	12,5-74,2
Potencial de Aquecimento Global	1	0,14	0,24	0,003	1	NE

* Temperatura de sublimação

Algumas misturas de agentes expansores físicos baseadas no HFC-245fa ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) foram desenvolvidas com temperatura de vaporização que variam de -50 a 40°C para aplicações em PU.⁶¹

Modesti e colab,^{62,63} em busca de novas alternativas, testaram a utilização de ácido fórmico como co-agente expensor alternativo ao uso do HCFC-141b (CH_3CFCl_2) e ao pentano na produção de espumas devido, respectivamente, ao impacto ambiental e à flamabilidade que estes apresentam. Com isto, observaram vantagem na eficiência de expansão duas vezes maior que a obtida com reações isocianato-água. Isto significa que metade da concentração de isocianato é requerida para as reações com ácido fórmico para obter uma espuma com a mesma densidade, produzindo a metade dos grupos uréicos e conseqüentemente menor friabilidade. Também observaram que as espumas expandidas com HCOOH apresentam melhor comportamento anti-chama em relação às produzidas com n-pentano. Porém, o HCOOH é um agente expensor químico que além de corrosivo e tóxico, reage com o isocianato para formar amida, CO_2 e CO, sendo este último de toxicidade extremamente perigosa, tornando o uso do n-pentano mais conveniente.

3.5 Poliuretanos

Os poliuretanos (Pu's) foram descobertos por Otto Bayer em 1937. Eles são normalmente produzidos pela reação de um isocianato ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) com um álcool ($-\text{OH}$), na qual o átomo de hidrogênio do grupo hidroxila é transferido ao nitrogênio do isocianato durante a formação do grupamento uretano. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou ainda possuir estrutura hidrocarbônica. A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes pode ser escolhida de acordo com as propriedades desejadas. Esta flexibilidade de escolha de reagentes possibilita a obtenção de ampla variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, que permitem aos poliuretanos ocupar uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.¹⁰ A cadeia de um poliuretano consiste de uma sequência alternada de segmentos rígidos e flexíveis (Figura 18). Assim, as características de uma resina dependem diretamente da natureza do isocianato e do

poliol utilizados na síntese, podendo ser preparados para aplicações específicas através da variação de parâmetros como: teor de NCO/OH, tipo de isocianato, estrutura química, massa molar e funcionalidade do poliol.⁶⁴

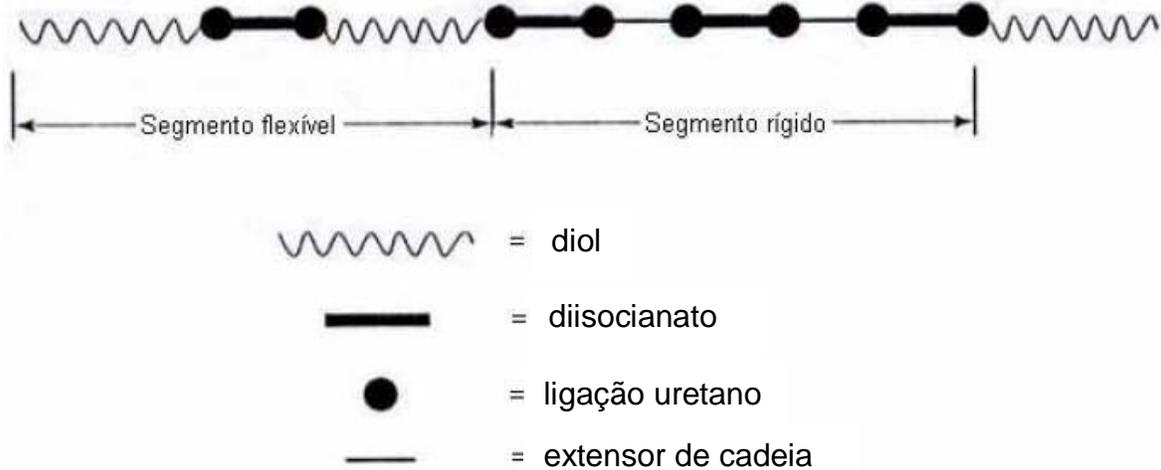


Figura 18: Estrutura da cadeia do poliuretano⁶⁴

Na cadeia do poliuretano, os segmentos flexíveis estão relacionados ao poliol, sendo maior a sua flexibilidade quanto maior for a massa molar do poliol, enquanto os segmentos rígidos estão relacionados ao isocianato. Assim, o teor de segmentos flexíveis e rígidos influencia diretamente nas propriedades físicas, mecânicas e adesivas do material. Os segmentos rígidos conferem propriedades como dureza, resistência mecânica e tenacidade ao produto, enquanto os segmentos flexíveis contribuem na alongamento do material.⁶⁴

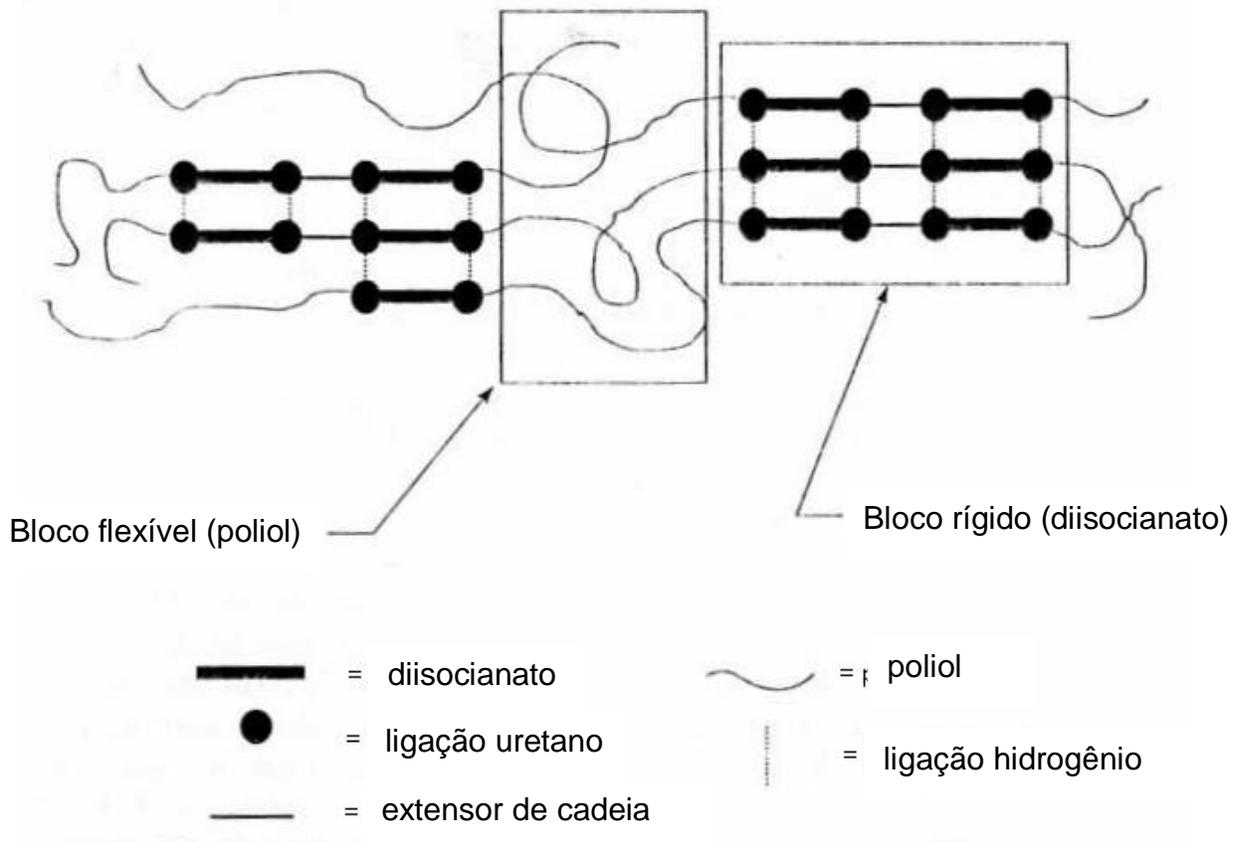


Figura 19: Representação gráfica dos microdomínios da cadeia do poliuretano ⁶⁴

Entre as várias aplicações, os poliuretanos podem contribuir em diversas áreas como na biotecnologia; na forma de implantes de próteses, na indústria moveleira; através da fabricação de colchões, estofados, travesseiros, na indústria automobilística; com a produção de assentos e acessórios, no segmento calçadista; com a injeção de solados e dublados, na confecção de elastômeros termoplásticos e espumas expandidas.

Em especial, as espumas rígidas de poliuretano vêm sendo aplicadas em isolamento térmico de refrigeradores, câmaras e balcões frigoríficos, baús de caminhões, artigos esportivos, telhas isotérmicas com miolo estrutural em espuma de poliuretano, interior de paredes duplas na construção civil, confecção de cenários e isolamento acústico.¹⁰

As principais vantagens das espumas de PU sobre outras espumas são: maior resistência química e mecânica, resistência ao rasgo, recuperação elástica, isolamento térmico e acústico. As espumas flexíveis de PU dominam praticamente todo o mercado de estofados e colchões.⁵¹ Outra vantagem dos poliuretanos é que estes apresentam maior temperatura de degradação, tornando-os mais duráveis e sua resistência à degradação por água, óleos e solventes os tornam excelentes para a substituição de termoplásticos. Como revestimentos, os poliuretanos apresentam excelente adesão a diversas substâncias, resistência à abrasão, boas propriedades de isolamento elétrico e resistência ambiental adequada para muitas aplicações industriais.³⁸

As espumas de poliuretano são, de longe, as mais versáteis entre todas as espumas poliméricas. Enquanto as espumas de epóxi e de poliestireno são limitadas às espumas rígidas, as espumas de PU podem ser produzidas desde muito flexíveis até elevado grau de rigidez através de algumas simples modificações na sua formulação.⁵¹

A Figura 20 mostra microfotografias de espumas de poliuretano com (a) células abertas e com (b) células fechadas, observadas por MEV, respectivamente. As células abertas, observadas em espumas flexíveis, permitem a passagem contínua de ar enquanto as células fechadas, presente nas espumas rígidas, isolam o ar. Embora mais espessas e fortes, as células abertas são mais irregulares.

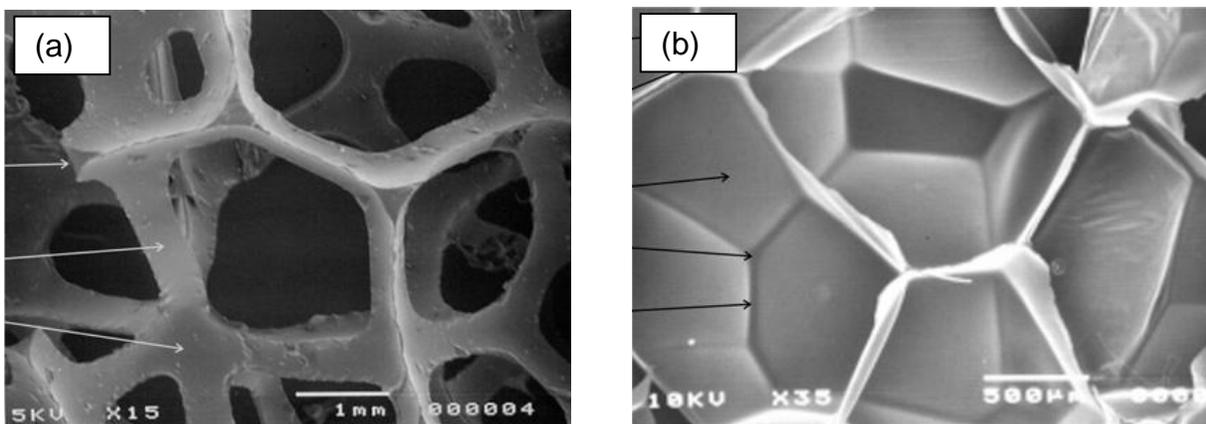


Figura 20: Microfotografias de espumas de PU de (a) células abertas e (b) células fechadas⁶⁵

A falta de biodegradabilidade, dependendo da vida útil desejada ao poliuretano pode se tornar um grande problema no ciclo de vida deste material.³⁸ A quantidade de resíduos de poliuretano que poluem o ambiente tem aumentado, o que torna a sua reciclagem cada vez mais necessária.⁵²

Alguns estudos revelam que um processo adequado de glicólise pode resolver os problemas de disposição dos resíduos de PU, mediante a obtenção de polióis de boa qualidade a partir destes resíduos.⁵³ Segundo Bakirova e colab,⁵⁴ a glicólise é uma rota promissora na degradação química de polímeros e é amplamente utilizada no reprocessamento de resíduos de poliuretano para a obtenção de novas matérias-primas.

3.6 Polióis e Poliuretanos Obtidos a Partir de Óleos Vegetais

Recentemente, espumas rígidas de poliuretano têm sido preparadas com agentes expansores à base de água reagindo-se isocianatos com misturas de polióis à base de óleos vegetais e à base de petróleo.^{69,70} Muitas espumas destes polióis apresentaram propriedades inferiores com relação às espumas preparadas com polióis 100% à base de petróleo.

O grupo de pesquisa do professor Zoran Petrovic tem se destacado em pesquisas sobre polióis obtidos a partir de óleos vegetais.⁶ Este grupo preparou dois tipos de polióis à base de óleo de soja, um com hidroxilas secundárias resultantes da epoxidação do óleo seguido de metanólise e outro com grupos hidroxilas primários a partir de hidroformilação seguida de hidrogenação. A partir destes, espumas rígidas de poliuretano foram sintetizadas com blendas do óleo de soja modificado e glicerol reagidos com difenilmetano diisocianato (MDI). Neste estudo constatou-se através do tempo de gel e da resistência mecânica dos poliuretanos, que o polioliol com grupos OH primários é mais reativo que o polioliol com OH secundários.³⁰ Segundo Herrington e colaboradores, polióis contendo grupo OH primário são usualmente três vezes mais reativos com isocianato que aqueles contendo hidroxila secundária.⁴⁶

Petzhold e colab.²² também sintetizaram uma série de polióis epóxi-formiato à base de óleo de soja através de uma reação de hidroxilação em uma etapa utilizando ácido perfórmico *in situ*, obtendo índices de OH entre 53 e 162 mgKOH/g. Com isto observaram um aumento da viscosidade do polioliol em relação ao óleo vegetal devido à presença de grupos polares que aumentam as interações entre as moléculas. Em seguida, prepararam PU's com diferentes diisocianatos (TDI, MDI ou HDI) na razão molar NCO/OH de 0,8 e obtiveram materiais com Tg's entre -13 e 47°C, cujo comportamento mecânico é dependente da funcionalidade do polioliol e da estrutura do isocianato utilizado.

Petrovic e colab.^{25,32} analisaram os efeitos da estrutura de polióis à base de óleo de soja epoxidado (OSE) modificado sobre propriedades como viscosidade, índice de OH do polioliol, resistência mecânica e alongamento dos PU's. Na primeira modificação, reagiram OSE com HCl obtendo um polioliol halogenado com número de hidroxilas de 178 mgKOH/g. Na segunda modificação, utilizaram HBr ao invés de HCl nas mesmas condições obtendo um polioliol bromado com 139 mgKOH/g. Na terceira modificação, misturaram OSE com isopropanol em diferentes condições gerando um polioliol com 212 mgKOH/g. A última modificação foi realizada na presença de OSE, metanol, água, isopropanol e ácido flúorobórico obtendo um polioliol (199 mgKOH/g) líquido à temperatura ambiente, pois os anteriores eram ceras. Com isto, observaram que a viscosidade e a temperatura de fusão dos polióis obtidos aumentam com o aumento do número de OH do polioliol e que a resistência mecânica dos PU's obtidos aumenta com a densidade de reticulações enquanto o alongamento diminui.

Petrovic e colab.^{55,56} também estudaram os efeitos da razão molar NCO/OH e de diferentes tipos de isocianato sobre as propriedades de poliuretanos à base de óleo de soja. Para isto, utilizaram um óleo de soja com 203 mgKOH/g e viscosidade de 11 Pa.s e MDI. Observaram que variações da razão molar NCO/OH de 1,05 para 0,4 levaram a diminuições da Tg (64-7 °C) e da resistência mecânica (47-0,3 MPa) do PU, porém aumentaram o alongamento na ruptura (7-232 %) do material. Com relação aos isocianatos, foi observado que os PU's preparados com triisocianatos aromáticos apresentam maior Tg (85°C), módulo de flexão (2500 MPa) e resistência a tração (65

MPa), porém menor alongamento na ruptura e resistência ao impacto. A reação com triisocianatos alifáticos e diisocianatos produzem PU com comportamento elastomérico, maior alongamento de ruptura (56%) e maior resistência ao impacto (58 J/m). As PU's com diisocianatos aromáticos e cicloalifáticos apresentaram valores similares entre os dois grupos.

Hu e colab.⁶⁶ sintetizaram e caracterizaram espumas rígidas de poliuretano com um polioliol à base de óleo de semente de uva modificado em duas etapas. A primeira etapa consistia na hidroxilação das ligações duplas existentes nas cadeias do óleo. Isto foi realizado com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico na proporção de 1mol de duplas para 0,667 mol de H₂O₂ para 0,476 mol de ácido fórmico durante 1 hora a 40°C. A água remanescente foi retirada sob vácuo. O número de hidroxilas encontrado no óleo hidroxilado foi de 100 mgKOH/g óleo, o que não é suficiente para preparar uma espuma rígida de poliuretano. Em uma segunda etapa, devido ao baixo índice de OH obtido no produto, realizaram alcoólise do óleo hidroxilado com trietanolamina (TEA) na relação molar de 1mol de óleo de semente de uva hidroxilado para 3 mol de trietanolamina durante 90 minutos a 150°C com 0,2% em massa de LiOH em relação a massa total da mistura. Após esta etapa, o produto final apresentou índice de OH de 367 mg KOH/g óleo, possibilitando a utilização como matéria-prima para preparação de espumas rígidas de poliuretano.

Algumas patentes já foram desenvolvidas com relação à modificação de óleos vegetais para aplicações em espumas de poliuretano. Entre elas encontram-se a PI 9913784-4A depositada pela Urethane Soy Systems Company Inc. que refere-se ao emprego de óleo de soja puro, sem esterificação, em misturas com um agente de reticulação consistindo de um álcool multifuncional e um catalisador, com um diisocianato para a produção de material celular.⁶⁷

A patente de invenção PI 9501102-1A, depositada pela Bayer, refere-se ao processo para a produção de espumas rígidas e materiais isolantes e/ou componentes de estrutura mecânica, na qual óleo de rícino é modificado com uma amina, compostos hidroxilados ou misturas dos mesmos para obtenção de um óleo modificado com índice de OH entre 350 e 480mgKOH/g.³⁷

A patente PI 9610395-7A refere-se aos processos de fabricação de um componente constituído por uma matéria plástica à base de óleo de casca de castanha de caju. Segundo esta, misturam-se 100g de óleo de castanha de caju com 28g de furfural e aquece-se a 150°C. Uma mistura rápida com 32g de 2,4-tolueno diisocianato (TDI) ou 49g de MDI resulta em expansão, reticulação e endurecimento. A espuma rígida resultante obtém as suas características definitivas após alguns dias.⁶⁸

Sharmin e colab.⁴⁷ estudaram um processo de epoxidação e hidroxilação de óleo de linhaça com ácido acético e peróxido de hidrogênio (30%) em reator. A razão molar de ligações duplas / ácido acético / peróxido de hidrogênio foi mantida em 1:0,5:1,5. Em seguida o epóxi polioliol foi modificado com acrilonitrila e metacrilato de metila, na presença de peróxido de benzoíla para desenvolver polióis epóxi grafitizados. Estes polióis foram reagidos com TDI no preparo de adesivos e observou-se que o PU à base de polioliol epóxi acrilonitrila apresentou adesividade superior devido à polaridade do grupo CN. O PU à base de epóxi polioliol metacrilato apresentou maior estabilidade térmica, resistindo até 220°C.

Narine e colab.^{48,49} prepararam espumas rígidas de poliuretano à base de óleo de canola modificado a partir de reações de ozonólise e hidrogenação. A clivagem e a oxidação das ligações duplas por ozônio em água produziu o ozonídeo que foi posteriormente hidrogenado em tetraidrofurano (THF) usando catalisador de níquel Raney. A composição do polioliol formado com grupos hidroxila terminais foi determinada por HPLC consistindo de 27, 39, 23 e 11% (em mol) de trioliol, dioliol, monoalcol e triacilglicerídios saturados, respectivamente. Comparativamente, foram sintetizadas espumas com polioliol à base de óleo de soja e óleo de mamona cru. Para isto o polioliol à base de óleo de soja foi epoxidado e hidrogenado conforme metodologia utilizada pela Urethane Soy Systems Company Inc. Segundo os autores as espumas a partir de óleo de canola apresentaram melhor resistência à compressão que as de óleo de soja, mas inferiores que as de mamona. As diferenças de eficiência ocorreram devido às diferenças do número de hidroxilas e da posição dos grupos OH em relação à estrutura molecular de cada óleo. As estruturas químicas dos polióis de óleo de canola, soja e óleo de mamona estão apresentados nas Figuras 21 e 22.

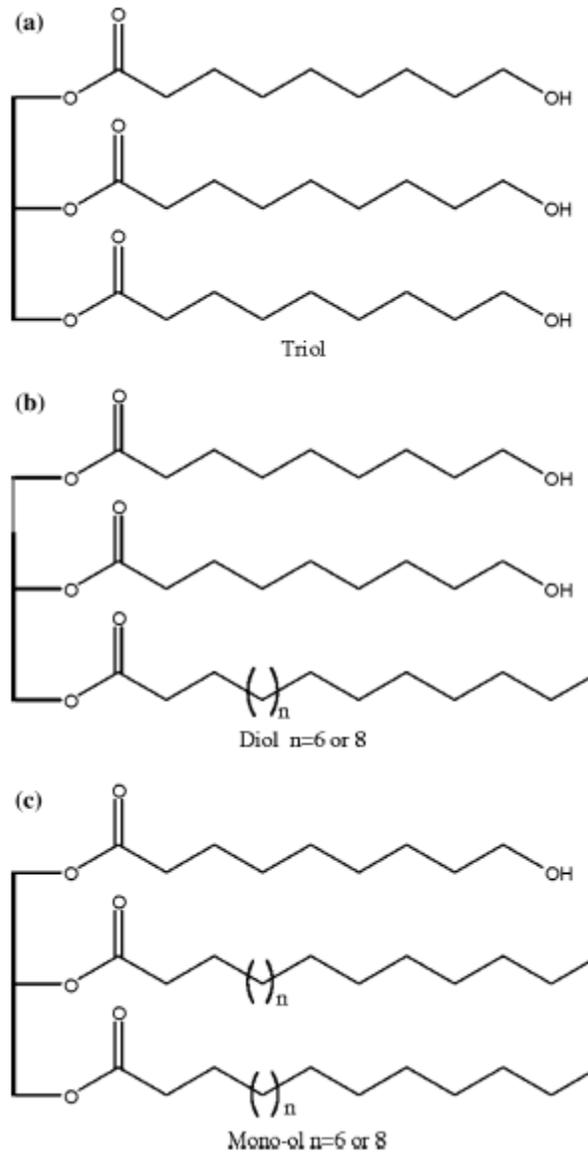


Figura 21: Estrutura representativa do polioliol à base de óleo de canola: a) triol, b) diol e c) monoalcool ⁴⁸

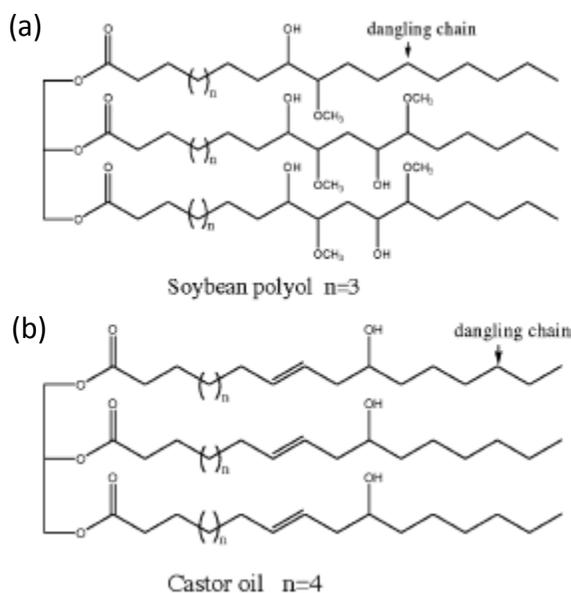


Figura 22: Estrutura representativa do polioli à base de (a) óleo de soja e de (b) óleo de mamona puro ⁴⁹

Chian e colab.⁵⁰ desenvolveram um polioli derivado de óleo de palma refinado com 300 mgKOH/g e viscosidade de 1300 cP à 25°C para produzir espumas rígidas de poliuretano com MDI polimérico. O método de modificação do polioli não foi publicado, porém foram obtidas espumas com densidade de 200 Kg/m³, Tg de 50°C e exibiram alta resistência à compressão (1,5 MPa).

3.7 Poliuretanos Biodegradáveis

Segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials), Norma D 883, polímeros biodegradáveis são polímeros degradáveis pela ação de micro-organismos tais como bactérias, fungos e algas de ocorrência natural. Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente, em nível mundial, em relação aos polímeros biodegradáveis, principalmente quando se considera o desenvolvimento de novos produtos que provoquem menor impacto ambiental. Os compostos de celulose, o poli(álcool vinílico), os poliésteres como o poli(ácido láctico) (PLA), o poli(ϵ -caprolactona) e o poli(β -hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) são alguns exemplos de polímeros biodegradáveis. Para um polímero biodegradável ser utilizado para uma certa aplicação, ele deve degradar no meio em que terá o seu destino final, após descarte, e não

necessariamente degradar em qualquer outro meio. A ASTM através do Comitê para Plásticos Degradáveis Ambientalmente tem proposto vários métodos de análise e avaliação da biodegradação de polímeros. A compostagem é um processo de gerenciamento que controla a decomposição e a transformação de materiais biodegradáveis, em substâncias chamadas compostos, húmus ou matéria orgânica estabilizada.⁷¹

Embora alguns micro-organismos específicos tenham sido identificados por se nutrirem de poliuretano, a maior parte destes avaliados comercialmente são lentos e não passam nos testes de degradação. Para melhorar este aspecto se faz necessário a inclusão de algumas ligações químicas.^{72,73}

M. Gália e colab.⁷⁴ desenvolveram poliuretanos biodegradáveis para serem utilizados como biomateriais que auxiliam na regeneração de tecidos humanos. Para isto, utilizaram um poliálcool poliéter à base de metil-oleato-epoxidado (EMO), isocianato não tóxico, L-lisina diisocianato (LDI), extensor de cadeia obtido de semente de óleo de uva (1,3-propanodiol) e um catalisador utilizado em alimentos, 2-etilhexanoato de estanho. Para avaliar a biodegradabilidade do PU, imergiram amostras em solução aquosa à base de fosfato salino (PBS) e verificaram que após 73 dias, o PU com maior teor de fase rígida apresentou poros maiores e perda de massa, indicando que o material possui uma porção hidrofílica suscetível à hidrólise.

3.7.1 Respirometria

A respirometria é a ciência que mede a respiração de organismos ou micro-organismos. Há uma série de técnicas disponíveis, mas, em geral, são baseadas na medida da quantidade de oxigênio consumido ou da quantidade de dióxido de carbono liberado pelo organismo ou organismos em estudo. O equipamento, conhecido como respirômetro, pode consistir de células (ou biômetros) abertas ou fechadas. Contém o organismo ou o inóculo (micro-organismos), o meio de cultura (água, solo, composto de lixo orgânico, etc.), a fonte de carbono desejada (por exemplo, o polímero cuja biodegradação se deseja estudar), além de nutrientes, micronutrientes, água e

atmosfera. A quantidade de O₂ consumido ou de CO₂ liberado é convertida em percentual da fonte de carbono que foi metabolizada.⁷¹

3.7.2 Teste de Sturm Modificado

O teste de Sturm original foi concebido para meio aquoso, mas os mesmos princípios (absorção de CO₂ por uma solução alcalina) podem ser aplicados para meios sólidos. O Teste de Sturm modificado tem como objetivo o monitoramento da produção de CO₂, que é considerado um parâmetro importante na biodegradação de um polímero. Desta forma, a produção de CO₂ em função do tempo gera as informações sobre o processo biodegradativo.^{75,76} Outros métodos, de igual importância são utilizados para avaliar a biodegradabilidade de polímeros, tais como: o método de análise de superfície, teste enzimático, determinação de perda de massa e alteração em propriedades.⁷¹

3.8 Reciclagem dos Poliuretanos

Normalmente, a disposição em aterros é o procedimento mais comum utilizado para o descarte de espumas de poliuretano; porém, nos últimos anos, a preocupação com o meio ambiente tem levado a uma extensa revisão dos métodos para a reutilização de resíduos como uma alternativa à disposição em aterros. Entre estes métodos estão: o uso de incineradores comerciais utilizando espumas como combustível, métodos químicos como a glicólise, a liquefação através de produtos químicos, e métodos físicos envolvendo a adição em espumas flexíveis, onde os resíduos são moídos criogenicamente e adicionados como cargas para a fabricação de novas espumas flexíveis.⁷⁷⁻⁸²

C.-H. Wu e colab,⁵³ investigaram a reciclagem química de espumas flexíveis de PU utilizando dietilenoglicol (DEG) como solvente e acetato de potássio (KAc) como catalisador. Para isto, amostras de PU foram primeiramente secas a 100°C por 24h e granuladas contendo cerca de 75% de partículas com tamanho na faixa de 0,3 a 0,8 mm. Em uma segunda etapa, o solvente e o catalisador foram colocados em um reator a 220°C sob agitação de 1050 rpm no qual as partículas foram adicionadas. Os

produtos da glicerólise foram destilados para obter polioli líquido e foram avaliados o índice de OH, a massa molar média e a viscosidade. A conversão variou com o tempo de reação e concentrações de DEG e KAc na faixa de 30 à 99%. A massa molar média encontrada foi na faixa de 628 a 3952 g/mol.

Bakirova e colab,⁸⁶ sugeriram um mecanismo para a degradação química do PU a partir de restos de espumas de refrigeradores (PU) reagidos na razão 40:60 em massa com o polioli poliéter Lupranol (L-564) à base de poli(óxido de propileno) de massa molar 500 g/mol e funcionalidade igual a 4 sob agitação e aquecimento entre 150 e 220 °C durante 7 horas sem o auxílio de catalisador. Observaram que a massa molar e a viscosidade diminuem com o tempo de reação e através de análises de FT-IR estimaram que a degradação ocorre primeiramente pela ruptura dos grupamentos éster do PU devido a ação dos grupos OH do L-564 restando macromoléculas da matriz polimérica com elevada concentração de aromáticos e grupos OH. Sob ação do calor prolongado, os grupamentos uretano e uréia degradam para formar polioli, uretano polioli e uretano-uréia polioli. Como as espumas rígidas de PU apresentam 14 grupos uretano para cada grupo uréia, a formação de amino-polioli foi considerada insignificante.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais e Métodos

Neste trabalho foram utilizados: óleo de soja refinado Cocamar, óleo de mamona cru Resinol 160/10 fornecido pela Azevedo Óleos, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio 30% (m/m) (Vetec), glicerol (Nuclear), trietanolamina (Vetec), hidróxido de potássio (Nuclear), poliálcool poliéter de alta funcionalidade Voranol 466N fornecido pela Arinos, N,N-difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) Desmodur 44V 20L (NCO = 31,3%) fornecido por Bayer S.A., n-pentano (Vetec), catalisador de dimetilciclohexilamina (DMCHA) e surfactante copolímero polisiloxano-poliéter Tegostab B8460 obtido junto a Degussa Corporation da Alemanha. Para a reciclagem das espumas utilizou-se dietilenoglicol (Synth) e acetato de potássio (Vetec).

Os óleos vegetais modificados foram preparados a partir dos óleos de mamona e de soja disponíveis no mercado. As reações de síntese adotadas para estes foram hidroxilação, alcoólise e glicerólise conforme disposto na Tabela IV.

Tabela IV: Amostras, códigos e reações de obtenção

Amostras	Código das Amostras	Etapas de Reação
Óleo de Mamona	OM	-
Óleo de Mamona Hidroxilado	OMH	Hidroxilação
Óleo de Mamona Hidroxilado e Transesterificado	OMHT	Hidroxilação e Alcoólise
Óleo de Mamona Hidroxilado e Glicerolizado	OMHG	Hidroxilação e Glicerólise
Óleo de Mamona Transesterificado	OMT	Alcoólise
Óleo de Mamona Glicerolizado em Desenvolvimento	OMG-D	Glicerólise
Óleo de Mamona Glicerolizado	OMG	Glicerólise
Óleo de Soja	OS	-
Óleo de Soja Hidroxilado	OSH	Hidroxilação
Óleo de Soja Hidroxilado e Transesterificado	OSHT	Hidroxilação e Alcoólise
Óleo de Soja Hidroxilado e Glicerolizado	OSHG	Hidroxilação e Glicerólise
Poliálcool Comercial - Voranol 466N	Voranol	-

4.2 Reações de Derivação dos Óleos

4.2.1 Etapa de Hidroxilação

Em 2002 foi desenvolvida, no laboratório do IQ / UFRGS, reação de hidroxilação de óleos vegetais em uma única etapa, a partir do método do ácido perfórmico gerado “in situ”. Nestas reações misturou-se óleo vegetal e ácido fórmico mantendo-se a seguinte relação molar (1,0 mol de ligações duplas do óleo: 3,0 mol de ácido fórmico) em um reator Büchi à temperatura ambiente e a seguir, adicionou-se gota a gota, água oxigenada 30% com funil de adição, na relação molar (1,0 mol de ligações duplas do óleo: 1,5 mol de peróxido de hidrogênio) durante 30 minutos, sob agitação mecânica. Após a adição do peróxido de hidrogênio, a temperatura foi mantida em 65°C e a agitação em 600 rpm durante um período de tempo de 2 horas resultando em um polioli epóxi-formiato.^{22,31}

As reações foram cessadas com solução aquosa de bissulfito de sódio (10%*m/v*) para eliminar o excesso de peróxido e neutralizadas com solução aquosa de bicarbonato de sódio (15%*m/v*). O solvente remanescente, éter etílico, que foi utilizado para facilitar a neutralização do óleo, foi retirado em rotavapor a 40°C e a água remanescente foi, então, removida em alto vácuo, diferentemente dos trabalhos anteriores que secavam o polioli com sulfato de sódio seguido de filtração. Esta última etapa era difícil de ser executada devido à elevada viscosidade de polioli formiato.

4.2.2 Etapa de Alcoólise

As reações de alcoólise foram padronizadas com o intuito de eliminar as variáveis de processo. Para isto, misturou-se 3,0 mol de álcool polifuncional com 1,0 mol de óleo. Então se adicionou 0,2% em massa de hidróxido de potássio em relação à massa total dos reagentes e manteve-se à temperatura de 150°C por 90 minutos. Estas reações foram realizadas em balão de 500mL sob agitação mecânica e aquecimento controlado por termostato com o auxílio de um termopar digital.

4.2.3 Etapa de Glicerólise

Durante o desenvolvimento dos polióis glicerolisados, observou-se que empregando 3,0 mol de glicerol em relação a 1,0 mol de óleo formava uma segunda fase devido ao excesso de glicerol. Então alterou-se a razão molar para 2,0 mol de glicerol em relação a 1,0 mol de óleo e manteve-se à temperatura de 150°C durante 90 minutos, com 0,2% de catalisador não atingindo os valores desejados de índice de OH, amostra OMG-D. As reações otimizadas de glicerólise (OMG, OMHG e OSHG) foram então realizadas com 2,0 mol de glicerol para 1,0 mol de óleo, adição de 0,4% em massa de hidróxido de potássio à temperatura de 150°C por 120 minutos.

4.3 Caracterização dos Polióis

4.3.1 Cromatografia em Camada Delgada

O monitoramento da síntese dos óleos modificados foi realizado através de Cromatografia em Camada Delgada (CCD) usando-se como eluente uma mistura (1:1) de éter etílico e ciclohexano. Alíquotas de 10mg de cada reação foram retiradas de 30 em 30 minutos durante 90 minutos e dissolvidas em 1,5mL de éter etílico. Após esta etapa, realizou-se revelação por solução de vanilina / H₂SO₄.

4.3.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

A síntese dos óleos modificados também foi monitorada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). O equipamento utilizado foi um Shimadzu LC-20AT, equipado com detector UV 205 nm modelo SPD-20A, interface modelo CBM-20A e software LC Solution (versão 1,21). Coluna de 150 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro com partículas de 5 µm, segundo metodologia utilizada por Dupont.⁸³ O linoleato de metila foi utilizado como padrão interno para quantificação dos constituintes do produto. A construção da curva de calibração foi feita com soluções do padrão em isopropanol/hexano (0,2548g de linoleato de metila e 50 mL de (5 partes) isopropanol + (4 partes) hexano).³⁶ Nestas análises, cerca de 0,05g das amostras OM, OS, OSHT, OMG e OMT foram solubilizadas separadamente em 1mL da solução padrão. Os

tempos de retenção padrão utilizados para os derivados de óleo de soja são os seguintes: 0 a 5 minutos de ácido graxo livre (AGL), 5 a 15 minutos monoacilgliceróis (MG), 15 a 25 minutos diacilgliceróis (DG) e acima de 25 minutos triacilgliceróis (TG). A quantificação das amostras foi realizada, calculando-se inicialmente o conteúdo de AGL, não quantificável por CLAE devido à sobreposição de picos, através do índice de acidez. A quantidade de TG foi determinada por CLAE, através da curva de calibração com o padrão interno. Os teores de MG e DG calculados através das seguintes equações:

$$\text{AMOSTRA} - \text{TG} - \text{AGL} = \text{MG} + \text{DG} \quad (\text{Equação 1})$$

$$\underline{\text{Área MG}} = \underline{\text{MG} / \text{Massa Molar MG}} \quad (\text{Equação 2})$$

$$\text{Área DG} \quad \text{DG} / \text{Massa Molar DG}$$

AMOSTRA é a massa de amostra injetada no equipamento de CLAE e TG, AGL, MG e DG são as quantidades mássicas dos constituintes. Área MG e Área DG são as áreas calculadas dos respectivos sinais no cromatograma de CLAE. Massa Molar MG e Massa Molar DG são as massas molares aproximadas de MG e DG. A quantificação da MG e DG constituem as maiores fontes de erro, pois não foram utilizados padrões para quantificação. Em razão disto, a análise foi considerada semiquantitativa. Porém, para os objetivos do trabalho, esse erro pode ser considerado aceitável.

4.3.3 Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas em um Viscosímetro Brookfield DV-II a 25°C tomando-se medidas pelo maior percentual de torque possível, sempre acima de 10% conforme recomendado pela norma ASTM D341.

4.3.4 Infravermelho

A análise dos polióis por espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu FTIR 8300. As amostras dos óleos foram prensadas entre duas placas de cristais de NaCl e o espectro foi obtido por medidas de transmitância, na faixa de 4000 a 600 cm⁻¹.

4.3.5 Ressonância Magnética Nuclear

As amostras dos polióis foram analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) em um espectrômetro Varian VNMRS 300 MHz. Para isto, 10 mg de cada amostra foram dissolvidas em 1 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3). A posição de um dado deslocamento químico (δ), expresso em partes por milhão, foi medida com referência ao pico de tetrametilsilano ($\delta=0$ ppm), usado como padrão interno.

4.3.6 Cromatografia de Permeação em Gel

As massas molares médias dos polióis obtidos foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) em um Cromatógrafo Waters 510, equipado com quatro colunas empacotadas com PS/DVB (Styragel de Waters Milipore com porosidade 100, 10^3 , 10^4 Å e uma mista) e detector de índice de refração Waters 410. As amostras, aproximadamente 10mg de material, foram solubilizadas em 4 ml de THF destilado e degaseificado. As medidas foram realizadas tendo como eluente o THF, na vazão de 1 mL/min, a 45°C de temperatura interna. Para calibração utilizaram-se amostras padrão de poliestireno monodisperso. Para as análises, 10 mg de cada polioliol foram dissolvidas em 4 mL de THF e filtradas antes de ser injetado no equipamento.

4.3.7 Índice de Hidroxilas

O índice de Hidroxilas foi determinado por titulação de acordo com a norma ASTM D1957-86, que segue o seguinte procedimento: dissolução de 0,75g de amostra em 5 ml de solução de piridina + anidrido acético (3:1), para fazer o branco seguido da adição de um excesso de 20 ml de piridina, repouso por 24 horas ao abrigo da luz, adição de 10 ml de piridina e homogeneização, repouso por mais 30 minutos e adição de 25 ml de n-butanol e indicador de fenolftaleína. Titulação com KOH etanólico 0,5N.

Cálculos:

$$\text{Índice de OH} = \frac{(V_b - V_g) \cdot N \cdot 56,1}{m_{\text{amostra}}} \quad (\text{Equação 3})$$

4.3.8 Índice de Acidez

As medidas de índice de acidez foram baseadas no *AOCS Oficial Method Cd 3a-63* realizadas por titulação ácido-base com NaOH padronizado ($\approx 0,1\text{M}$) de 2,0 mg de amostra em solução de éter etílico e etanol 2:1. O indicador usado foi a fenolftaleína.

Cálculos:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V.N.5,61}{m_{\text{óleo}}.10} \quad (\text{Equação 4})$$

$\text{Índice de OH total} = \text{Índice de OH} + \text{Índice de Acidez}$	(Equação 5)
---	-------------

4.3.9 Análise Termogravimétrica

Termogravimetria é uma técnica que mede a perda de massa de uma amostra em função da elevação da temperatura ou do tempo. As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento TGA TA Q50 sob uma taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 40 a 800°C em atmosfera inerte de N_2 sob um fluxo de 40-60mL/min para verificar a estabilidade térmica dos polióis.

4.3.10 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial

No intuito de compreender melhor o fato de alguns polióis serem líquidos e outros serem uma cera à temperatura ambiente e obter a temperatura de fusão dos mesmos, realizaram-se algumas análises calorimétricas por DSC, técnica de análise térmica que mede a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência (porta amostra vazio). O equipamento fornece ou retira energia na forma de calor para compensar eventos térmicos que venham a ocorrer quando se varia a temperatura do forno. Os experimentos de DSC foram realizados no calorímetro exploratório diferencial DSC TA 2910 sob atmosfera inerte (N_2) na qual as amostras dos polióis foram resfriadas a -100°C e aquecidas a $+150^{\circ}\text{C}$ sob taxa de aquecimento de $+20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por duas vezes.

4.4 Determinação do Isocianato

O teor de isocianato do MDI polimérico, 4,4-difenilmetano diisocianato utilizado, foi medido segundo a Norma ASTM D 5155-96.

4.5 Preparação das Espumas

Os polióis foram previamente misturados à temperatura ambiente em um recipiente contendo surfactante, água, catalisador e agente expensor. Em uma segunda etapa, misturou-se um excesso de MDI por 45 segundos a 2800 rpm sob a razão constante NCO/OH 1.2:1 para garantir que todas as hidroxilas dos polióis reagissem. Em seguida, verteu-se a mistura final dentro de uma caixa de aço inox (15 x 15 x 15cm) que foi tampada, sempre observando os tempos de creme, gel e pega livre no pote da mistura.

Todas as espumas foram curadas por 1 hora à 100°C em estufa e denominadas PU-OMT, PU-OMG, PU-OSHT e PU-VOR. Devido à diferença de reatividade dos polióis, a concentração de catalisador foi ajustada para garantir uma boa mistura dos componentes antes da expansão do material.

As formulações das espumas apresentadas na Tabela V foram balanceadas para atingir densidades próximas de 50 Kg/m³ e assim realizar os ensaios de compressão. As espumas preparadas para a realização de medidas de termocondutividade, foram formuladas com densidades próximas de 30 Kg/m³ para se aproximar das densidades utilizadas em painéis de isolamento térmico, 20-30 Kg/m³. Estas espumas foram denominadas IT (Isolamento Térmico).

Tabela V: Formulações das espumas rígidas à base de óleo vegetal

Formulação (Partes)	PU OMT	PU OMG	PU OSHT	PU VOR	PU OMT IT	PU OMG IT	PU OSHT IT	PU VOR IT
Poliol	100	100	100	100	100	100	100	100
Surfactante	3,7	3,7	3,7	3,7	4	4	4	4
Água	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Catalisador	-	1,3	0,6	0,8	-	1,2	0,6	1,2
Agente Expansor	4,0	3,8	4,1	3,5	13,6	12,0	15,0	11,9
Isocianato	152	138	163	120	152	117	159	120

4.6 Caracterização das Espumas

4.6.1 Análise Termogravimétrica

Para avaliar a estabilidade térmica e decomposição das espumas, foram realizadas análises em um analisador termogravimétrico (TGA) TA Q50, sob atmosfera inerte (N₂) a uma taxa de aquecimento constante de 20°C/min, da temperatura ambiente (25°C) a 800 °C. Cerca de 10 mg das espumas PU-OMT, PU-OMG, PU-OSHT e PU-VOR foram utilizadas.

4.6.2 Análise Dinâmico-Mecânica

A temperatura de transição vítrea (T_g) das espumas foi determinada através do analisador dinâmico-mecânico (DMA) TA Q800 equipado com resfriamento de N₂ líquido, no modo compressão, a uma taxa de aquecimento constante de 3°C/min de -120 °C à +250 °C. Para isto, amostras cilíndricas com diâmetro e espessura idênticos de 32 mm x 10 mm foram preparadas com o auxílio de uma faca de corte especial. As análises foram realizadas sob frequência de 1,0 Hz sob uma pré-carga fixada em 0,3 N.

4.6.3 Termocondutividade

A condutividade e a resistência térmica foram medidas em um termocondutímetro na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) baseado na norma ASTM C-177, utilizando corpos de prova fabricados com 25 x 25 x 5,0 cm e com densidade em torno de 30 kg/m³. Os testes foram realizados a cerca de 25 °C e a diferença de temperatura das placas do aparelho foi de aproximadamente 20 °C com precisão de até 3%.

4.6.4 Ensaio de Compressão

Para investigar as propriedades mecânicas das espumas de poliuretano, corpos de prova foram cortados na forma de cubos com 50 mm de lado segundo a norma ASTM D1621-94 para testes de compressão uniaxial. Os testes foram realizados em uma máquina de ensaios universal EMIC DL10000 com taxa de deslocamento de 5,0 mm/min nas direções paralela e perpendicular ao crescimento da espuma até 10% de deformação na temperatura ambiente. Para cada amostra foram realizados 4 ensaios em cada sentido de crescimento da espuma, sendo escolhida a mediana para representação gráfica e considerando-se pelo menos 3 curvas tensão-deformação para os cálculos das médias e desvios-padrão da tensão de escoamento, deformação de escoamento e módulo de elasticidade. Os módulos elásticos foram obtidos para todas as espumas em 2,5% de deformação.

4.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para comparar as distribuições dos tamanhos de células, tamanhos e formas das mesmas e relacionar com as estruturas dos respectivos polióis, foram realizadas fraturas criogênicas com as amostras PU-OMG, PU-OMT, PU-OSHT e PU-VOR em nitrogênio líquido. Em seguida as amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro e então micrografias foram obtidas com o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060. O tamanho médio e a distribuição do tamanho das células foram medidos utilizando o software *Image Tool 3.0* considerando as áreas de 50 células por amostra.

4.6.6 Densidade

A densidade geométrica das espumas foi determinada pela razão massa/volume das mesmas, desconsiderando a casca que foi retirada previamente da superfície da espuma.

4.7 Teste de Sturm Modificado

A avaliação da biodegradabilidade das espumas foi realizada no Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia da UFRGS, segundo a metodologia proposta por Chiellini e colab.⁷⁵ e a norma ASTM D-5988-03,⁷⁶ ambos baseados no teste de Sturm modificado. A biodegradação foi estimada pela mineralização dos átomos de carbono do polímero evoluído como CO₂ e capturados por soluções de NaOH. Uma mistura de 5,00 g (massa seca) composto estabilizado, 5,0g de perlita, 0,83g de polímero a ser biodegradado e 10,83g de água destilada e deionizada foram adicionados em vasos de vidro herméticos (frascos biométricos) de 0,5 dm³. As amostras foram introduzidas na forma de partículas finas (após moagem) nos frascos.⁸⁵

Para a captura do CO₂ evoluído, cada biômetro foi equipado com um copo de Becker com 20 mL de uma solução 0,25 mol dm⁻³ NaOH (Merck), a qual foi titulada com uma solução 0,25 mol dm⁻³ HCl (Merck). Os frascos foram mantidos a 58±2°C e eram abertos a cada 2-3 dias para aeração e titulação da solução de NaOH. Previamente à titulação, 1-3 mL de uma solução de BaCl₂ (35% m/v) era adicionada aos copos de Becker com as soluções de NaOH. Uma vez por semana, as amostras eram homogeneizadas, e os teores de água eram corrigidos para 50% umidade. O grau de biodegradação era, então, calculado como a percentagem da produção global de CO₂ baseada no teor de carbono determinado para as amostras. O valor foi corrigido para as emissões endógenas do inóculo (composto), obtidas dos frascos controle (frascos contendo todos os componentes, exceto as amostras poliméricas). Todos os testes foram conduzidos em triplicata, e os erros padrão foram calculados.⁸⁵ Celulose micronizada foi utilizada como padrão positivo e as amostras selecionadas foram a espuma comercial PU-VOR, a espuma à base de óleo vegetal, PU-OMG e os polióis OM, OMG, OS e Voranol. A Figura 23 mostra as amostras em estufa.



Figura 23: Fotografia das amostras em estufa para ensaio de biodegradação

O percentual de biodegradação foi obtido pela equação 6.

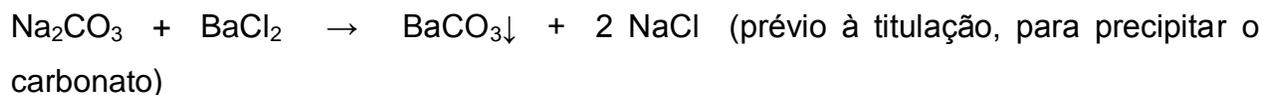
$$\text{(\% Biodegradação)} = \frac{C - \text{CO}_2}{C \text{ inicial}}$$

(Equação 6)

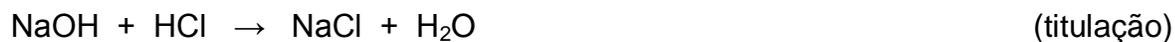
Nos copos das células biométricas, o CO_2 é capturado conforme a reação abaixo:



Previamente à titulação, foi adicionado BaCl_2 para precipitar o carbonato conforme reação abaixo:



Na titulação, o NaOH residual foi reagido com HCl conforme reação abaixo:



O percentual de carbono biodegradado é obtido por simples estequiometria pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ C} = \frac{100 \times 12 / 44 \times Q}{P \times m \times 1000}$$

(Equação 7)

Sendo: Q = quantidade de CO₂ acumulado em mg; P = percentual de C na amostra;

m = massa da amostra em gramas; 100 e 1000 = referem-se respectivamente ao ajuste para percentagem e conversão para unidade de massa (gramas) empregada no cálculo.

4.8 Reciclagem das Espumas de Poliuretano

Cerca de 200g de cada amostra, PU-VOR, PU-OMT e PU-OMG foram granuladas e misturadas obtendo-se um total de 600 g de material com 95% das partículas de tamanho menor que 2,0 mm. Esta mistura foi seca a 100°C por 24 horas e as reações foram realizadas com 200g de dietilenoglicol (DEG) em um balão de vidro de 1L aquecido a 200°C onde foram adicionados os grânulos de PU e o catalisador (KAc) sob agitação constante de 300 rpm durante 2 horas. Variou-se a relação percentual DEG/PU e o teor de catalisador em quantidades conforme mostra a Tabela VI.

Tabela VI: Formulações dos polióis reciclados

Formulação	R1	R2	R3	R4
Relação Mássica DEG/PU (%)	200	200	100	100
DEG (g)	200	200	200	200
PU (g)	100	100	200	200
Catalisador (%KAc / PU)	3	1	1	3
Taxa de Alimentação (g de PU / 30 minutos)	25	25	200	200

4.8.1 Distribuição do Tamanho de Partícula do Granulado

A medida de distribuição de tamanho de partícula do granulado a ser reciclado foi realizado no LACER (Laboratório de Materiais Cerâmicos) da UFRGS com o equipamento analisador de distribuição de tamanhos de partícula por difração de Laser Cilas 1180, na faixa de detecção entre 0,04 e 2500 µm e comprimento de onda do

Laser DE 830 nm com sistema dispersante de álcool isopropílico e agitação de 200rpm. Cerca de 200g das amostras PU-VOR, PU-OMT e PU-OMG foram granuladas em pó e misturadas obtendo-se um total de 600g de material com 95% de partículas com tamanho menor que 2,0 mm.

4.8.2 Preparação das Espumas Recicladas

As espumas recicladas foram preparadas com intuito de obter-se PU 100% reciclado, porém não foi possível, pois as tentativas realizadas com todos os polióis reciclados apresentaram uma espuma fibrosa com muitas bolhas. No entanto, com os polióis R1 e R2 foi possível obter espumas com teores de 30, 50 e 70% de material reciclado e com os polióis R3 e R4 obteve-se espumas com teores de 30 e 50% dos mesmos. O poliol OMG foi utilizado em todos os PU's reciclados. Na Tabela VII, seguem as formulações das espumas recicladas sendo que PUR significa PU obtido de poliol reciclado seguido dos números 1, 2, 3 e 4 que são os respectivos polióis R1, R2, R3 e R4 seguido do teor de material reciclado utilizado (30, 50 ou 70%).

Devido a presença do KAc nos polióis R1 e R4, as espumas PUR1/70 e PUR4/50 apresentaram reação rápida durante o preparo, utilizando-se, portanto, quantidade menor de catalisador (0,3 e 0,35 partes) para estes.

Tabela VII: Formulações das espumas recicladas

Formulação (Partes)	PU R1/30	PU R1/50	PU R1/70	PU R2/30	PU R2/50	PU R2/70	PU R3/30	PU R3/50	PU R4/30	PU R4/50
Poliol OMG	70	50	30	70	50	30	70	50	70	50
PUR	30	50	70	30	50	70	30	50	30	50
Surfactante	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Água	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Catalisador	0,6	0,6	0,3	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,35
Agente Expansor	4,1	4,2	4,6	4,1	4,5	4,6	3,9	4,9	4,1	4,1
Isocianato	181	181	200	184	189	208	170	174	169	177

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reações de Transesterificação dos Óleos Vegetais

Nas Figuras 24 e 25, são apresentadas, de forma esquemática, as diferentes rotas sintéticas adotadas tanto para o óleo de soja como para o óleo de mamona para obtenção de polióis com alto índice de hidroxilas necessário para a preparação de espumas rígidas de PU.

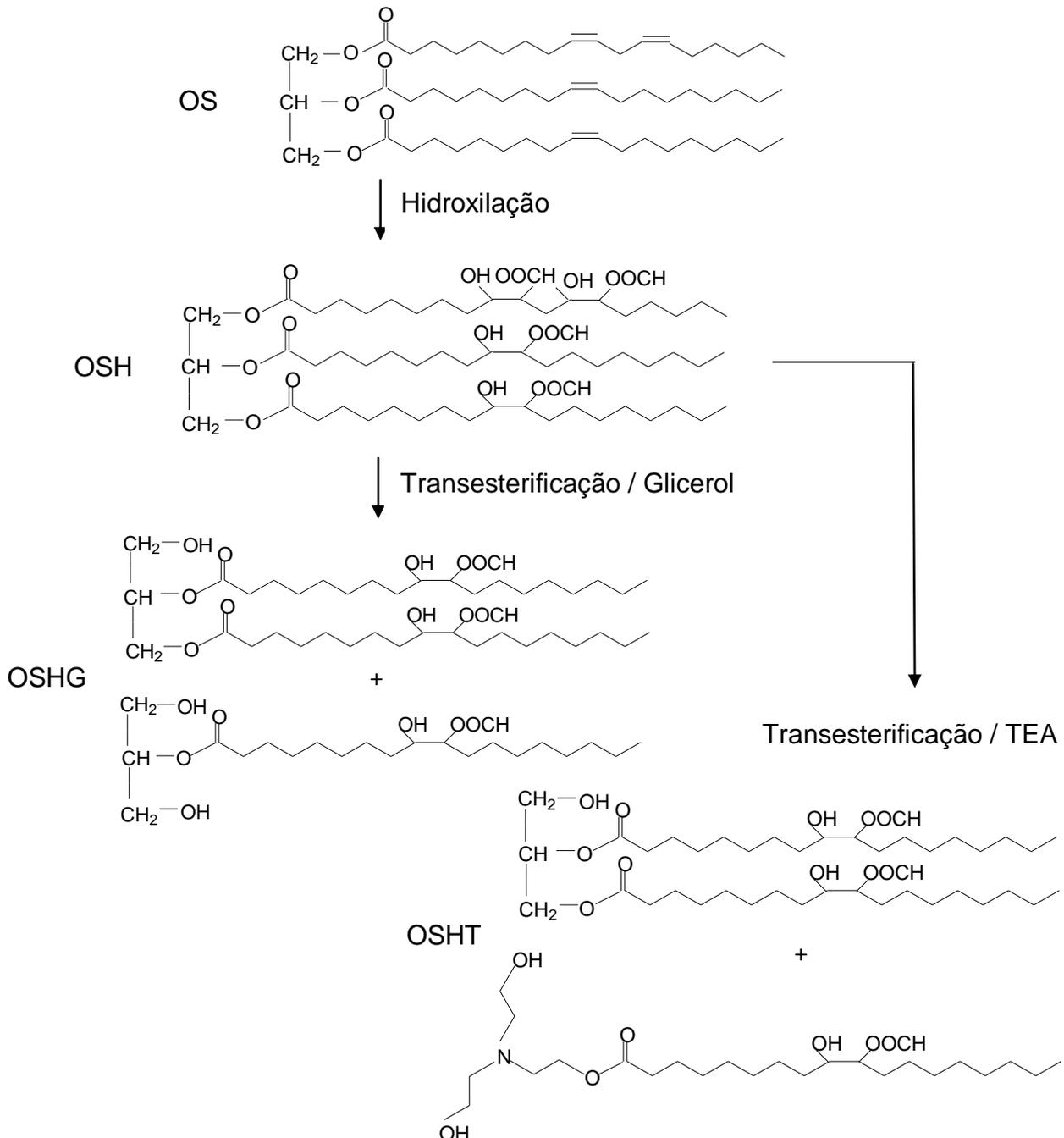


Figura 24: Rota sintética para obtenção de polióis à base de óleo de soja

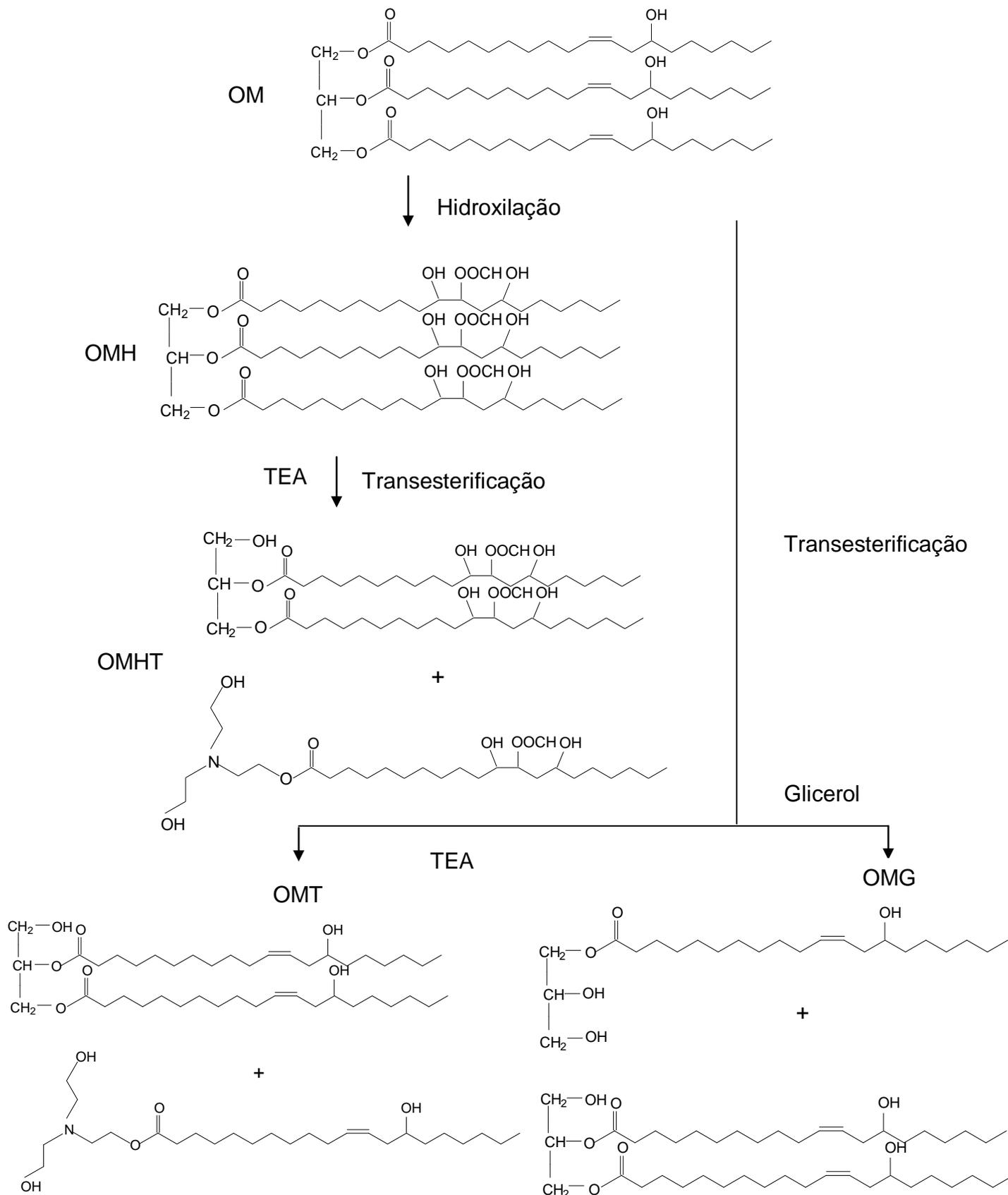


Figura 25: Rota sintética para obtenção de polióis à base de óleo de mamona

O monitoramento das reações de obtenção dos polióis foi realizado por CCD até a conversão total do triglicerídio. Como exemplo, a Figura 26A representa, da esquerda para a direita, alíquotas retiradas nos tempos 0, 30, 60 e 90 minutos durante a reação de transesterificação do óleo de mamona com trietanolamina (OMT). Observa-se que a partir de 30 minutos já há considerável formação de produtos mais polares (menor Rf) indicando a ocorrência da reação. No entanto foram necessários 90 minutos para ocorrer alta conversão do triglicerídio e consequente formação de di e monoacilglicerídios e alcançar o índice de OH mais elevado para o polioliol à base de óleo de mamona.

A Figura 26B apresenta um comparativo entre as amostras OM, OMG-D e OMT após 90 minutos de reação. Não se observa alteração na CCD da reação do OMG-D em relação ao OM. Através de análise gravimétrica constatou-se que somente 9,0% de glicerol foi convertido a di e monoglicerídeo indicando baixa conversão. Este resultado levou a alterações no tempo de reação e teor de catalisador, que diferentemente da amostra OMT (0,2% catalisador e 90 minutos) fizeram-se necessários 0,4% de catalisador e 120 minutos de reação para a obtenção do polioliol OMG. A maior reatividade da TEA (aminoalcool) frente ao glicerol se deve ao fato da mesma apresentar somente hidroxilas primárias em sua estrutura e o nitrogênio do grupo amino da molécula catalisar a reação.



A) OMT



B) OM, OMG-D e OMT

Figura 26: CCD das reações de modificação dos óleos vegetais
(eluente éter etílico / ciclohexano 1:1)

5.1.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Os óleos vegetais OM e OS e os polióis obtidos a partir destes, OMG, OMT e OSHT foram analisados por CLAE com o intuito de se obter informações sobre a mistura de produtos de monoglicerídios, diglicerídios e ácidos graxos, abreviados para (MG, DG e AGL), respectivamente, obtidos a partir dos triacilglicerídios. A Figura 27 apresenta o cromatograma do óleo de mamona, no qual se observam picos característicos dos triacilglicerídios, entre 30 e 40 minutos e um pico próximo de 27 min, referente ao padrão interno utilizado para quantificar as amostras, o linoleato de metila. Devido ao método de gradiente dos solventes escolhidos, as frações menos polares são eluídas ao final do cromatograma.

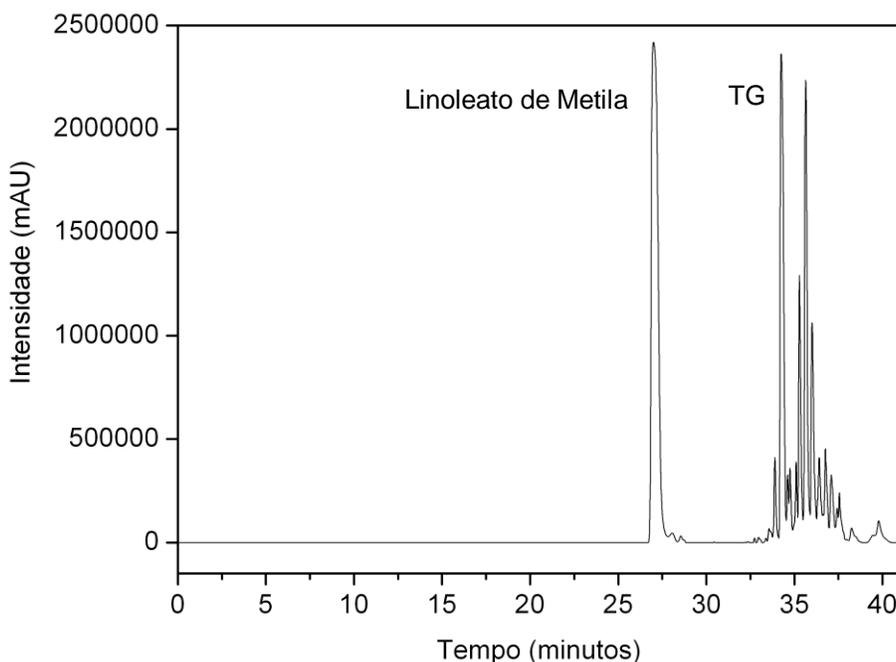


Figura 27: Cromatograma de CLAE do óleo de mamona

Nos cromatogramas dos polióis obtidos através das reações de óleo de mamona com glicerol, OMG ou com TEA, OMT (Figuras 28 e 29), observam-se o surgimento de picos em tempos menores que indicam a presença de moléculas de maior polaridade tais como; glicerol, TEA, monoacilglicerídios e diacilglicerídios. Com base nos dados de literatura,³⁶ estima-se que as frações e os tempos de retenção sejam: glicerol, TEA e

ácidos graxos livres (0 a 5 minutos), monoacilglicerídios (5 a 15 minutos) e diacilglicerídios (15 a 30 minutos). O poliol OMT (Fig. 29) apresenta sinais maiores de monoacilglicerídios e TEA em relação aos picos dos triacilglicerídios se comparado ao poliol OMG (Fig. 27), indicando que a transesterificação do primeiro foi mais acentuada. Isto pode ser explicado devido à presença do átomo de nitrogênio na molécula da TEA que catalisa a reação e pela relação molar utilizada na reação de modificação deste ser maior, 3:1, enquanto no poliol OMG foi de 2:1.

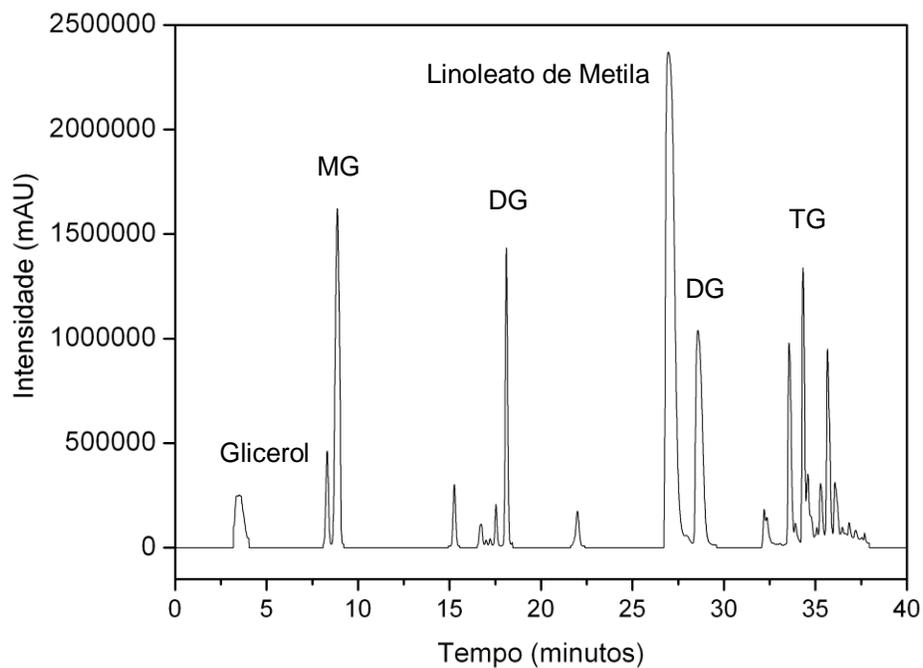


Figura 28: Cromatograma de CLAE do poliol OMG

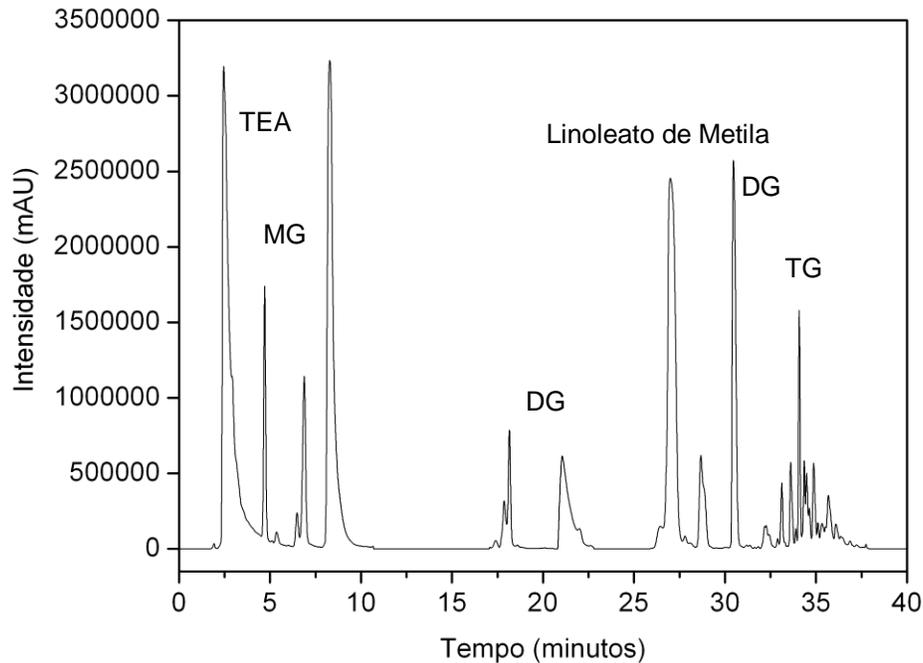


Figura 29: Cromatograma de CLAE do polioli OMT

A Figura 30 apresenta o cromatograma obtido por CLAE do óleo de soja refinado, que devido à variação de ácidos graxos presentes na molécula, apresenta picos entre 32 e 50 minutos referentes aos triacilglicerídios da soja e um sinal em 5 minutos devido à presença de ácidos graxos livres. Na Figura 31 é mostrado o cromatograma do OSHT. Observa-se uma grande diminuição dos picos dos triacilglicerídios e o surgimento de sinais entre 15 e 26 min, referente aos diacilglicerídios formiato. O sinal entre 0 e 10 minutos estima-se ser a sobreposição de ácidos graxos livres e TEA e monoacilglicerídios formiato.

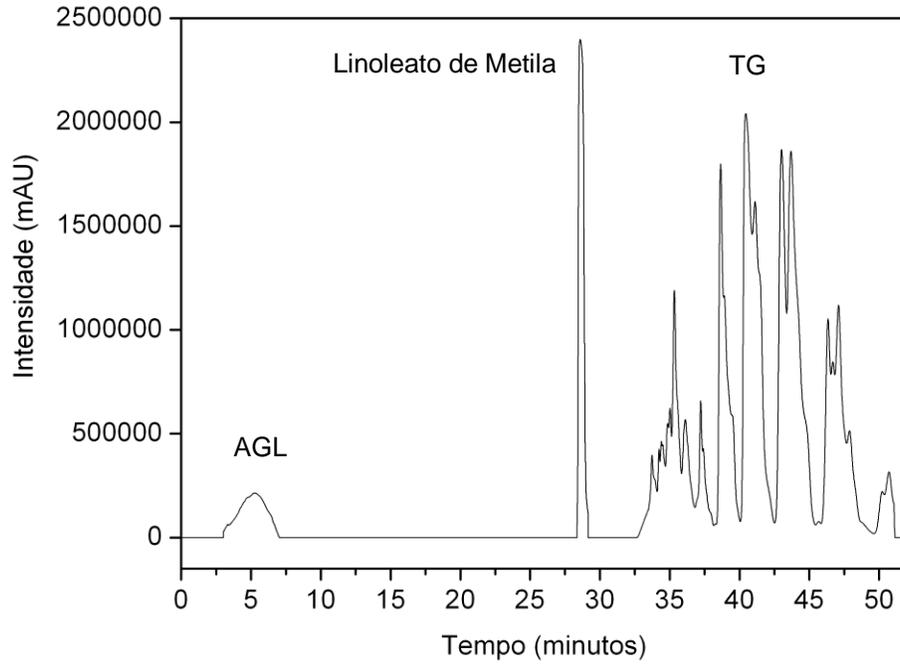


Figura 30: Cromatograma de CLAE do óleo de soja

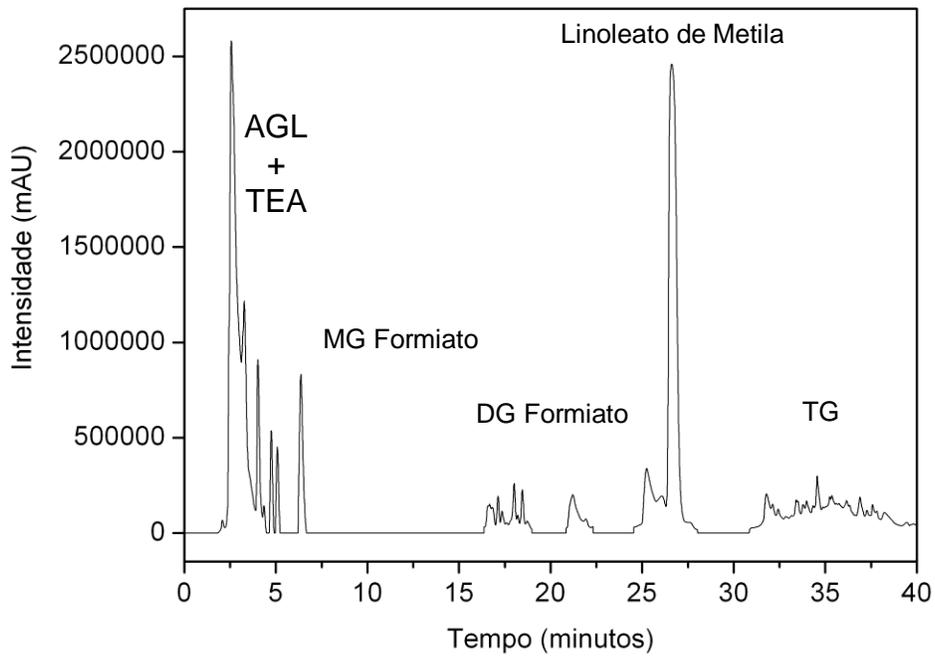


Figura 31: Cromatograma de CLAE do poliál OSHT

A Tabela VIII apresenta a composição de TG, DG, MG e AGL dos polióis OMG, OMT e OSHT e dos óleos vegetais. Para os polióis OMG e OMT ocorreu uma conversão de 56-57%, respectivamente, dos triacilglicerídios dos óleos vegetais em diacilglicerídios, monoacilglicerídios e em ácidos graxos livres. Os polióis OMG e OMT apresentaram conversões similares, porém o OMG apresentou maior teor de DG (51%), devido à menor reatividade do glicerol e à razão molar utilizada (2:1) glicerol/OM, enquanto o poliol OMT apresentou proporções similares entre DG e MG, devido ao excesso (3:1) TEA / OM e à reatividade da TEA. O poliol OSHT apresentou conversão quase total dos TG e um alto teor de AGL (52%). Entretanto este resultado foi baseado em dados da literatura que utilizam óleo de soja não hidroxilado.⁸³ A hidroxilação do óleo de soja (necessária para a preparação da PU) aumenta a polaridade da molécula, o que diminui o seu tempo de retenção na coluna, influenciando no resultado apresentado na Tabela VIII.

Tabela VIII: Composição (%) de TG, DG, MG e AGL dos polióis OMG, OMT e OSHT e dos óleos vegetais

(%)	OM	OMG	OMT	OS	OSHT
TG	100	43	44	99	2
DG	0	51	16	0	18
MG	0	5	22	0	18
AGL	0	1	18	1	62

5.1.3 Infravermelho

No espectro de Infravermelho (IV) da Figura 32, observam-se bandas do OS em 2900, 1745, 1600 e 1160 cm^{-1} correspondentes às vibrações das ligações CH, CH_2 e CH_3 ; C=O de éster; C=C e C-O, respectivamente. As amostras OSH, OSHG e OSHT apresentam uma banda forte e larga em 3400 cm^{-1} característica do grupo OH que se formou na reação de hidroxilação. A intensidade da banda depende da concentração de hidroxilas.^{22,23} Com relação ao OSHT, observa-se um pico em 1640 cm^{-1} referente à

vibração de estiramento da ligação C-N da trietanolamina. Em todas as amostras de óleo de soja modificado não se observa a banda de absorção referente a C=C, indicando que a reação de transesterificação foi completa.

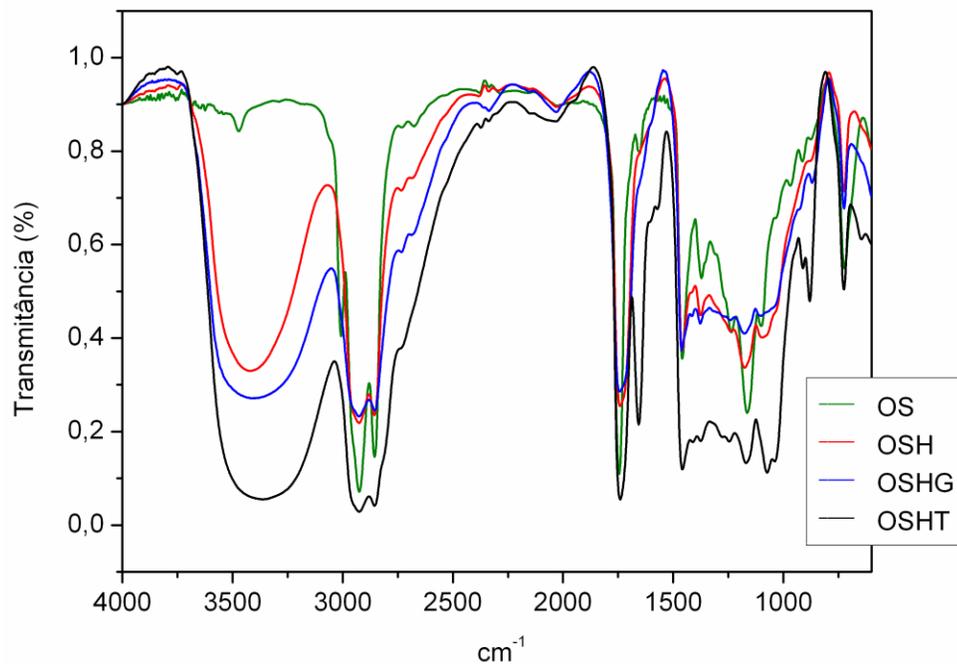


Figura 32: Espectro IV dos óleos OS, OSH, OSHG e OSHT

Com base na análise dos espectros de infravermelho é possível constatar que houve hidroxilação do óleo de soja e que a etapa de transesterificação leva a um aumento da concentração de hidroxilas do produto, conforme verificação posterior através do índice de OH.

Na Figura 33, além das bandas características de um triacilglicerídio, em 2900, 1745, 1600 e 1160 cm^{-1} , que assim como no óleo de soja, são encontradas também para o óleo de mamona, observa-se uma banda em 3460 cm^{-1} referente às hidroxilas naturais da molécula.

O aumento com alargamento da banda em 3460 cm^{-1} referente à maior concentração de hidroxilas na molécula apresentada pela amostra OMH, hidroxilada e, também, pela amostra OMHT, hidroxilada e transesterificada corroboram com o efeito

anteriormente apresentado pelas modificações do óleo de soja. OMHT, assim como OSHT, apresenta a banda em 1640 cm^{-1} referente à ligação C-N da trietanolamina.

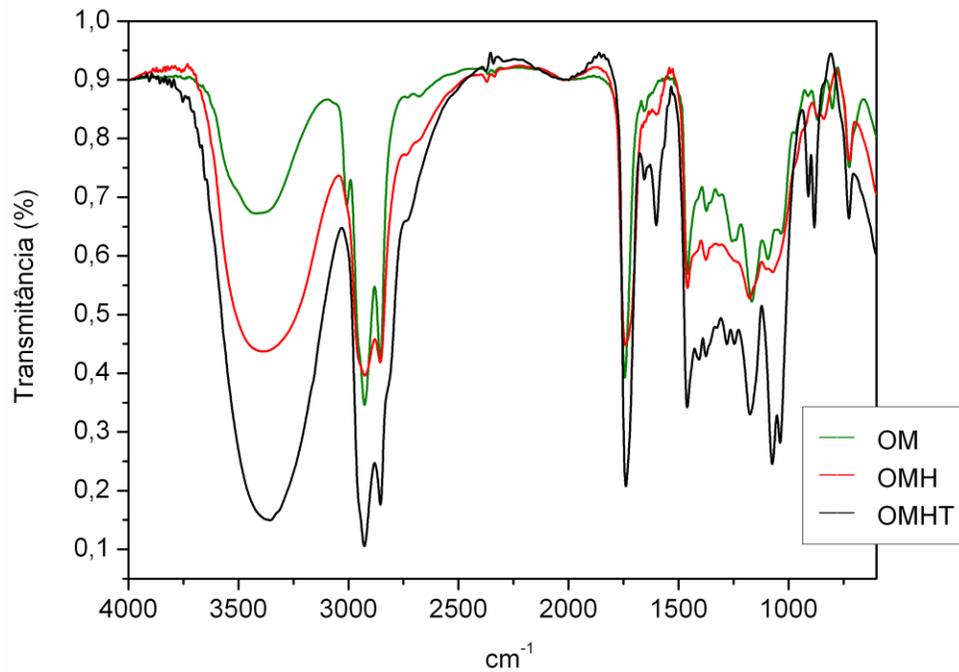


Figura 33: Espectro IV dos óleos OM, OMH e OMHT

A Figura 34, assim como as Figuras 32 e 33, mostra o aumento da concentração de hidroxilas das amostras OMG e OMT, em relação ao óleo OM devido à maior intensidade e alargamento da banda em 3460 cm^{-1} . O OMT ainda apresenta a banda em 1640 cm^{-1} , característico dos óleos modificados com trietanolamina.

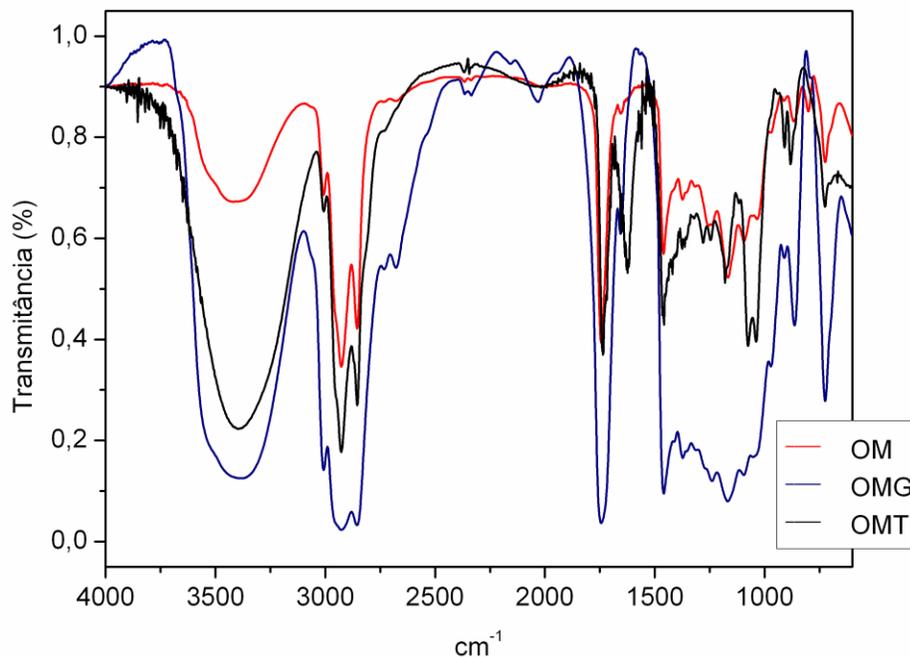


Figura 34: Espectro IV dos óleos OM, OMG e OMT

A Figura 35 permite a realização de um comparativo entre o óleo de mamona, OM, e um poliálcool comercial, o poliéter Voranol. Somente para o OM observa-se banda típica de éster em 1745 cm^{-1} . As bandas em 3460 cm^{-1} , quando comparados com as intensidades relativas das bandas em 2900 cm^{-1} apresentam indicativo de que a concentração de hidroxilas do OM é menor que a do poliéter, sendo isto posteriormente confirmado pelo índice de OH.

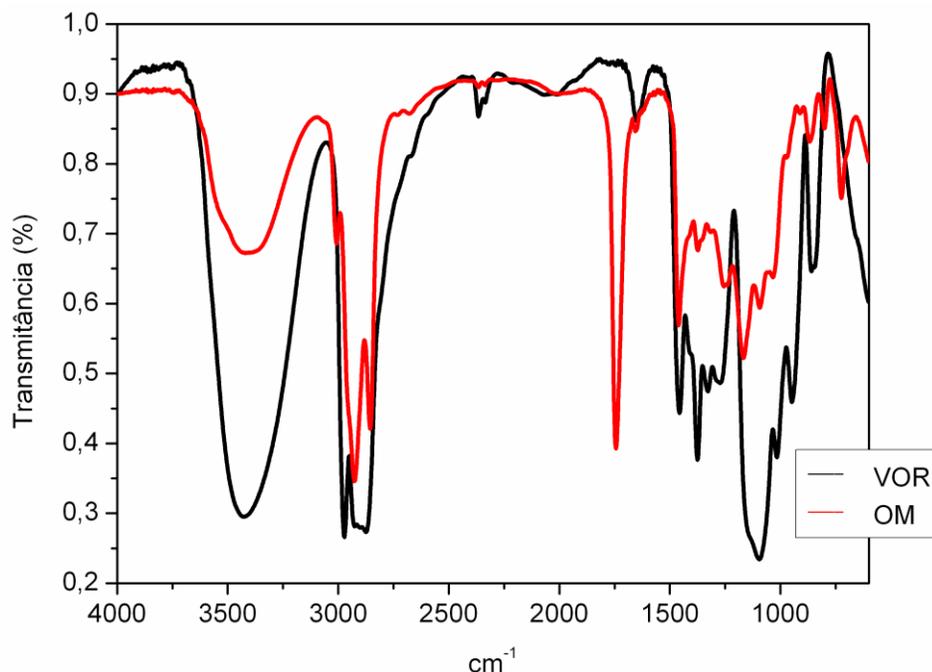


Figura 35: Espectro IV do óleo OM e do poliol poliéter Voranol

5.1.4 Ressonância Magnética Nuclear ^1H

O grau de conversão das insaturações dos óleos vegetais na reação de hidroxilação foi determinado através da técnica de RMN ^1H . As Figuras 36 a 39 apresentam os espectros de ressonância das amostras OS, OSH, OSHG, OSHT, OM, OMH, OMHT, OMG, OMG-D, OMT e Voranol, respectivamente. Para à base de cálculo, os sinais de 4,0 a 4,4 ppm, característicos dos quatro hidrogênios metilênicos do glicerol, foram utilizados para obtenção do valor da área de um hidrogênio do glicerídeo, Considerando que os hidrogênios olefínicos dos triacilglicerídios apresentam sinais entre 5,2 e 5,6 ppm e que os hidrogênios dos carbonos ligados ao oxigênio (como no caso do grupo hidroxila) entre 3,4 a 4,0 ppm, calculou-se o valor em mol de insaturações e de OH referentes ao valor de um hidrogênio da molécula.

Para isto, adotou-se que:

* 4,0 – 4,4 ppm \rightarrow $-\text{CH}_2-\text{O}-$: $A_{\text{H}} = A_{4\text{H}} / 4$ (Equação 8)

* 5,2 – 5,6 ppm \rightarrow $-\text{CH}=\text{CH}-$: $\text{Mol } [=] = ((A_{\text{duplas}} - A_{\text{H}})/2)$ (Equação 9)

O valor final de Mol [=], foi normalizado, ou seja, dividiu-se o valor obtido na equação 8 pelo valor obtido na equação 9.

* 3,4 – 4,0 ppm → –CH–OH :
$$\text{Mol [OH]} = A_{\text{OH}} / A_{\text{H}} \quad (\text{Equação 10})$$

Sendo que:

$A_{4\text{H}}$ = área dos picos em 4,0 a 4,4 ppm, região dos quatro hidrogênios metilênicos do glicerol

A_{H} = área calculada de um hidrogênio

A_{duplas} = área dos picos em 5,2 a 5,6 ppm, região das ligações duplas

Mol [=] = valor calculado em mol de ligações duplas

Mol [OH] = valor calculado em mol de OH (valor aproximado)

A_{OH} = área dos picos em 3,4 a 4,0 ppm, região das hidroxilas e do H da cadeia do ácido onde está ligado o grupo formiato

A Tabela IX mostra os valores calculados do teor de ligações duplas e a concentração de OH aproximado obtidos para as amostras hidroxiladas OSH e OMH.

Tabela IX: Medidas do teor de ligações duplas e de hidroxilas

Amostra	Teor de ligações duplas Mol [=]	Mol [OH] ^(a)	Conversão de duplas (%)
OS	4,0	0,0	-
OSH	0,0	4,3	96
OM	2,8	2,5	-
OMH	0,0	6,5	98

(a) valor aproximado, pois não foram descontados o valor correspondente aos hidrogênios ligados ao grupo formiato

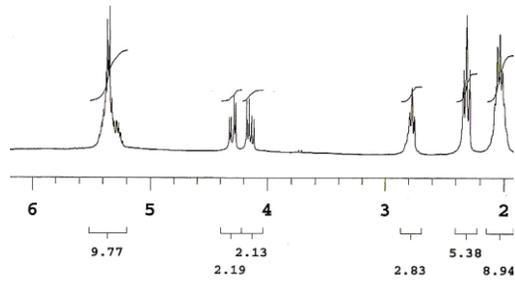
Através desta análise se observa que 4,0 mol de duplas do OS foram convertidas em 4,3 mol de hidroxilas do OSH, que é confirmado pela análise da Figura 36 pelo desaparecimento do sinal em 5,4 ppm referente às ligações duplas do OS e do surgimento dos sinais entre 3,2 e 3,6 ppm referente às hidroxilas do OSH. O maior teor de OH obtido por RMN é devido ao fato do sinal do H da cadeia do ácido onde está

ligado o grupo CHOOCH (formiato) aparecer também na região entre 3,4 e 4,0 ppm. O mesmo ocorreu após a etapa de hidroxilação do OMH (Figura 37), que apresentou 6,46 mol $[\text{OH}]$ e ficou praticamente sem insaturações (98% conversão). Neste caso deve-se considerar que o OM já possuía em torno de 2,8 mol $[\text{=}]$ e 2,5 mol $[\text{OH}]$ e que a soma destes desconsiderados os 0,055 mol de duplas que não converteram deveriam resultar em no máximo 5,25 mol $[\text{OH}]$. No entanto, considerando-se a variação da composição dos ácidos graxos do óleo de mamona associado ao erro experimental da técnica de RMN, admite-se que o valor obtido é um indicativo de que as insaturações foram convertidas em hidroxilas. Também considera-se que podem ocorrer, durante a reação de hidroxilação, a formação de dióis.

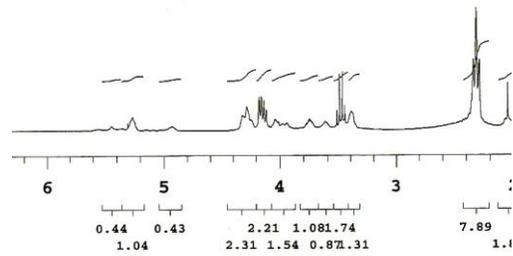
As amostras que foram transesterificadas, OSHG, OSHT, OMHT, OMT e OMG-D e OMG não sofreram alteração nas insaturações, porém observa-se, nos espectros de RMN das Figuras 36 e 38, um aumento no número de sinais na região de 3,4-4,0 ppm referentes aos hidrogênios do carbono ligado ao oxigênio (do grupo hidroxila ou éster) sugerindo a formação dos produtos. Infelizmente para estas amostras um cálculo aproximado dos grupos hidroxilas não é possível de ser realizado via RMN. Os sinais em 2,6 e 3,4 ppm destas amostras são referentes aos hidrogênios metilênicos $\text{CH}_2\text{-OH}$ e $\text{CH}_2\text{-N}$, respectivamente, da TEA não reagida, o que dificulta o cálculo de Mol $[\text{OH}]$ destas, pois o sinal em 3,6 ppm sobrepõe aos sinais das hidroxilas do polioliol.

Além disto, comparando-se as amostras OSHT com OSHG e OMT com OMG-D observa-se que as reações com trietanolamina incorporaram mais OH à molécula modificada que as com o glicerol devido à atividade catalítica do nitrogênio presente na trietanolamina. Isto pode ser observado nas Figuras 36 e 38 pelos sinais entre 3,4 e 4,0 ppm. A semelhança entre os espectros do OM e do OMG-D, revela que o OMG-D praticamente não reagiu. Porém, em condições de maior tempo de reação e maior teor de catalisador, o espectro do OMG mostra o surgimento de sinais entre 3,6 e 4,0 ppm, o que indica a incorporação de grupamentos OH à molécula.

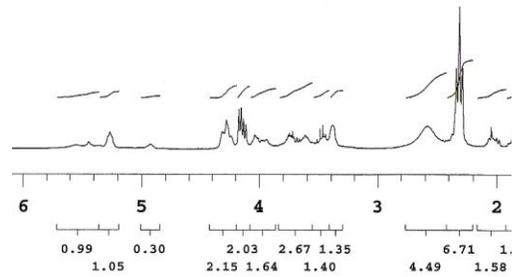
OS



OSH



OSHG



OSHT

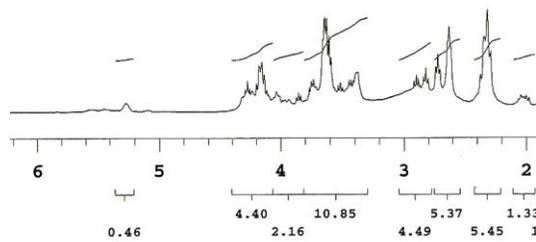
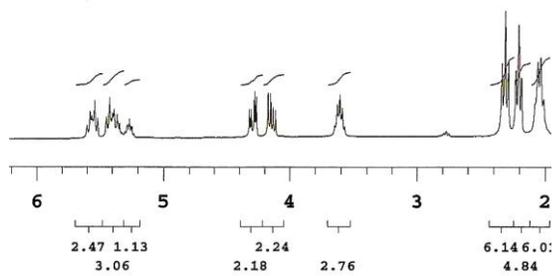
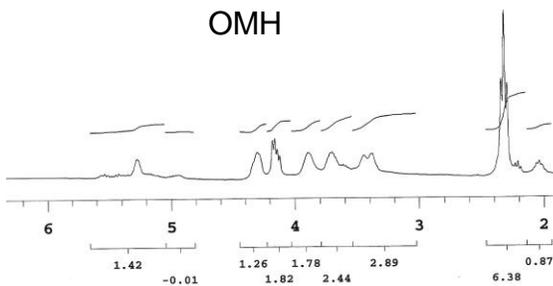


Figura 36: Espectro RMN ^1H do OS, OSH, OSHG e OSHT

OM



OMH



OMHT

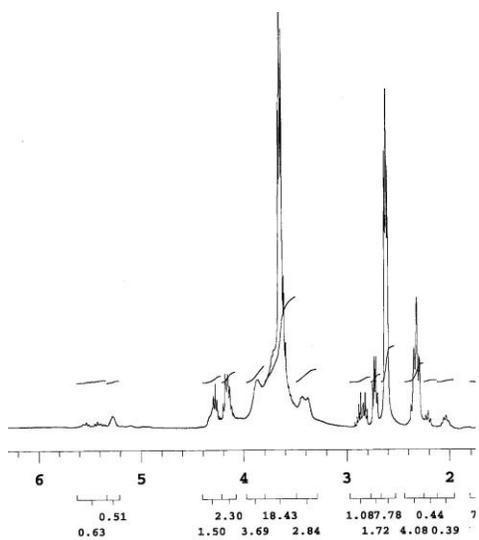


Figura 37: Espectro RMN ^1H do OM, OMH e OMHT

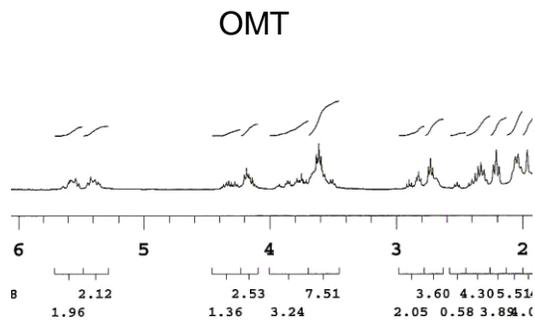
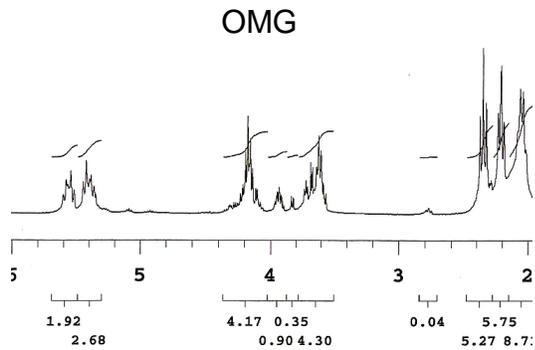
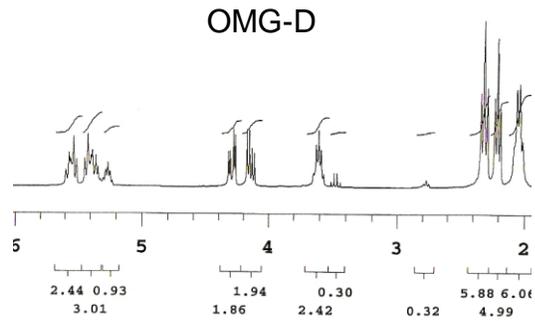
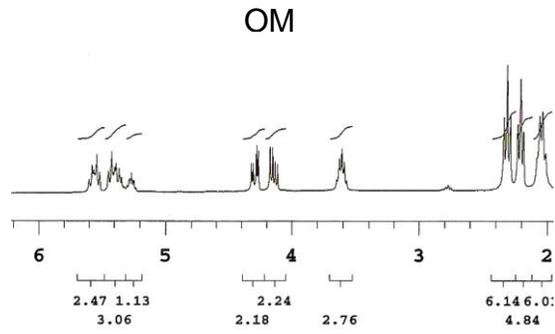


Figura 38: Espectro RMN ^1H do OM, OMG-D, OMG e OMT

5.1.4 Cromatografia de Permeação em Gel

A Figura 39 apresenta os cromatogramas dos polióis à base de óleo de mamona. Observa-se que o OM apresenta uma curva monomodal de massa molar média $\overline{M}_n = 1909$ g/mol (curva de calibração de PS). O OMH apresenta curva bimodal com um sinal em tempo menor de retenção e outro exatamente na mesma posição do sinal do OM, indicando que uma parte do OM reagiu formando cadeias de volume hidrodinâmico maior com massa molar média de 2833 g/mol. Isto ocorreu devido à incorporação dos grupos OH e formiato ao triacilglicerídio e também devido às próprias cadeias do OM que reagem entre si através de eterificação.

As amostras OMHT, OMT e OMG apresentaram dois sinais distintos, um de menor intensidade referente aos triacilglicerídios que não reagiram e outro em tempos maiores indicando que as reações de transesterificação levaram à formação de uma grande quantidade de compostos, de menor massa molar. O OMG-D praticamente não alterou a massa molar, confirmando os resultados de IV e de RMN de que praticamente não ocorreu a reação.

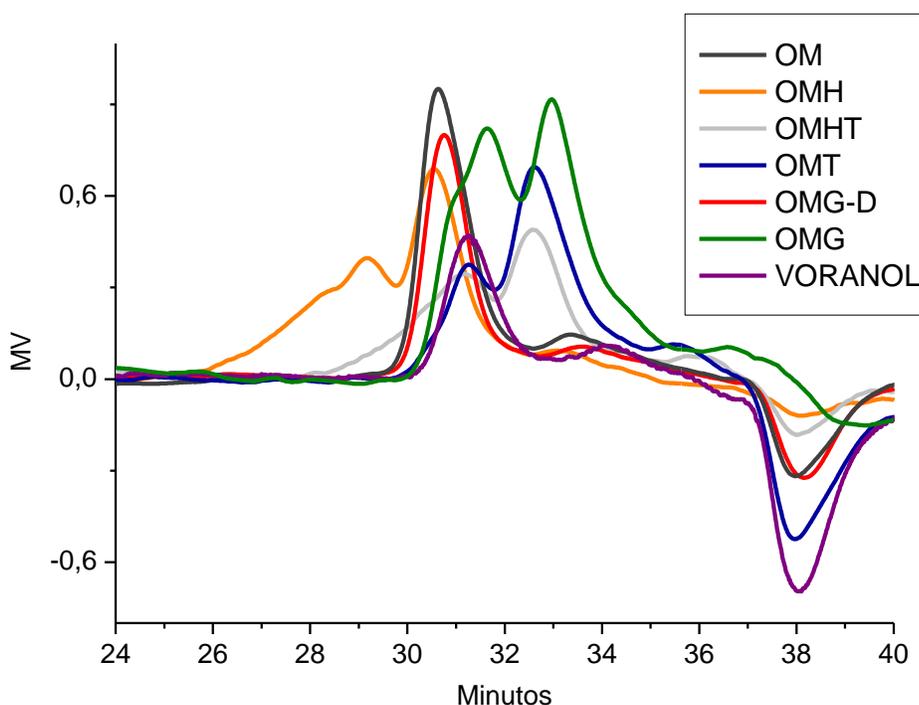


Figura 39: Cromatogramas do OMH, OMHT, OMG, OM, OMT e Voranol

A Figura 40 apresenta o cromatograma dos polióis à base de óleo de soja, onde se observa o mesmo comportamento das reações do OM. O OS apresenta uma única curva com massa molar média de 880 g/mol. Após a hidroxilação, a massa molar aumentou para 1449 g/mol e o OSH apresentou uma curva bimodal com um sinal referente aos triacilglicerídios hidroxilados ²⁵ de OS e outro de volume hidrodinâmico consideravelmente maior em tempos menores. O OSHT apresentou três sinais, um de volume hidrodinâmico maior em tempos menores devido às reações entre as próprias cadeias do óleo, outro referente aos triacilglicerídios e um referente aos diglicerídeos em tempos maiores. O OSHG praticamente não se alterou em relação ao OSH. O Voranol apresentou massa molar média muito próxima dos polióis obtidos, 1389 g/mol.

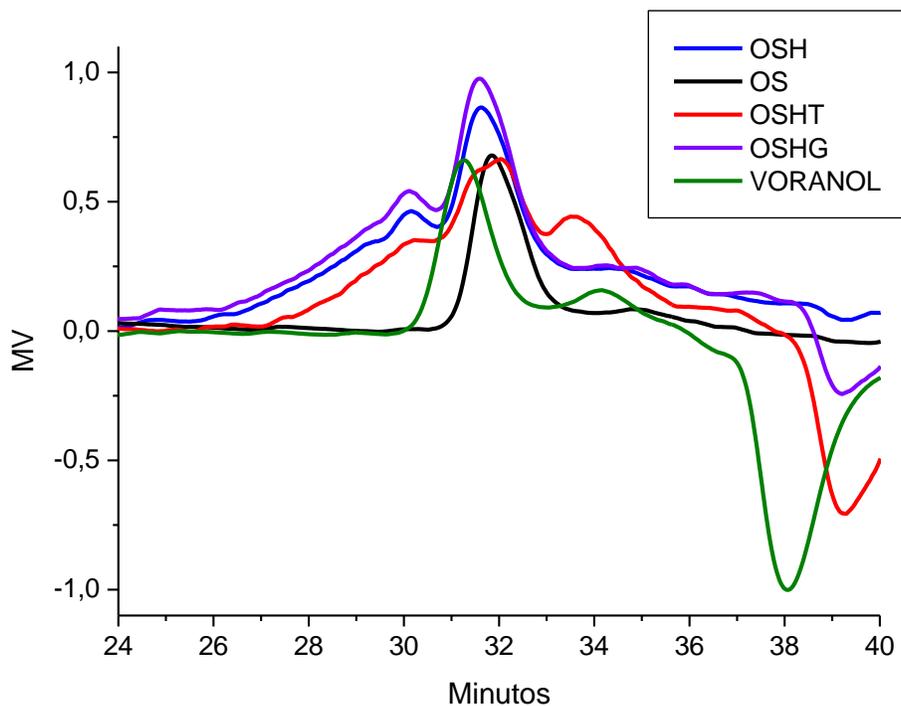


Figura 40: Cromatogramas do OSH, OS, OSHT, OSHG e Voranol

5.2 Caracterização dos Polióis

5.2.1 Massa molar, Viscosidade, Índice de OH e Funcionalidade

Na Tabela X são mostrados os valores de massa molar média (\overline{M}_n), viscosidade, índice de hidroxilas, acidez, funcionalidade (f) e polidispersão (DPM), obtidos pelas técnicas de Cromatografia de Permeação em Gel, Viscosimetria e via úmida (Índice de OH e Acidez) para fins de comparação dos óleos de soja, de mamona, óleos modificados, poliol comercial e insumos utilizados nos experimentos,

Observa-se que as massas molares médias do OM e do OS, respectivamente, 1909 e 880 g/mol, aumentam após a etapa de hidroxilação (amostras OMH e OSH) para 2833 e 1449 g/mol, respectivamente, devido não somente à incorporação de hidroxilas e do grupo formiato à estrutura do triacilglicerídeo, mas também das reações secundárias de eterificação. Este aumento de massa molar aliado à concentração de hidroxilas incorporadas são os efeitos responsáveis pelo aumento da viscosidade dos óleos hidroxilados. Com o aumento da cadeia polimérica, ocorrem mais entrelaçamentos das cadeias que dificultam o deslizamento entre as cadeias, e, além disto, as hidroxilas incorporadas introduzem interações intermoleculares mais fortes devido às ligações de hidrogênio.

Isto é comprovado pela necessidade das medidas de viscosidade dos óleos hidroxilados serem realizadas a 60°C, pois estes a 25°C comportam-se como ceras ou líquidos altamente viscosos. O índice de hidroxilas medido para os óleos hidroxilados aumentaram de 120 e 0 mgKOH/g, para 255 e 208 mgKOH/g respectivamente do OM e do OS para o OMH e para o OSH.

Tabela X: Caracterização dos polióis produzidos em laboratório

Amostra	\bar{M}_n (g/mol) (GPC)	Viscosidade (cP) 25°C	Índice de OH (mg KOH/g óleo)	Acidez (mg NaOH/g óleo)	f (1/g óleo)	DPM (Mw/Mn)
OM	1909	719	120	1,60	2,7	1,0
OMH	2833	740 *	255	4,14	8,5	1,4
OMHT	932	67 *	490	7,46	5,4	1,2
OMT	756	52	443	0,77	3,9	1,3
OMG-D	1860	38	166	0,39	3,7	1,1
OMG	1115	52	393	0,75	5,2	1,4
OS	880	3,0	0,0	0,35	0,0	1,1
OSH	1449	88 *	208	4,58	3,6	1,7
OSHT	1103	2187	410	2,16	6,1	1,5
OSHG	1435	2390	361	3,73	5,4	1,6
Voranol	1389	7050	330	0,23	5,9	1,1

* 60°C

A reação de hidroxilação também levou à formação de ácidos graxos livres, o que é mostrado na Tabela X pelo aumento da acidez das amostras OMH e OSH em relação às amostras OM e OS, respectivamente.

O índice de OH depende não somente da concentração das insaturações, mas também da conversão das reações de hidroxilação e transesterificação, as quais são diferentes para cada óleo e álcool.⁸⁷ Nos óleos transesterificados OMT e OMG observaram-se aumentos no número de hidroxilas em relação ao OM de 120 mgKOH/g para 443 e 393 mgKOH/g respectivamente, devido à ruptura da ligação éster do triacilglicerídeo com inserção do álcool na cadeia resultando na formação de di e monoacilglicerídios. Isto diminui a massa molar do OM após a conversão em OMT e OMG de 1909 para 756 e 1115 g/mol, respectivamente. Além disto, aumenta a fluidez do poliól, pois se observa diminuição da viscosidade do OM em relação ao OMT e ao OMG de 719 para 52 e 38 cP, respectivamente.

Assim como OM e OS diminuíram sua viscosidade e aumentaram o número de hidroxilas depois da transesterificação, OMH e OSH comportaram-se da mesma maneira e as amostras resultantes desta reação OMHT, OSHG e OSHT apresentaram massas molares médias e viscosidades menores e com maior número de hidroxilas, o que provavelmente viabiliza o preparo das espumas na temperatura ambiente, pois as propriedades medidas destes são equiparáveis às obtidas com o polioliol comercial Voranol.

As conversões das ligações duplas para grupos OH foram obtidas com sucesso, sem ocorrência de polimerização conforme demonstra a faixa estreita de distribuição de massa molar ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$).

As funcionalidades dos polióis foram calculadas em função do índice de OH e da massa molar média obtidos. Para isto, adotou-se a seguinte fórmula²⁷ para o cálculo:

$$f = (\text{n}^\circ \text{OH} \times \text{massa molar medida}) / 56100 \quad (\text{Equação 11})$$

A partir desta fórmula, obteve-se para o OM, $f_{\text{calculado}} = 4,08$. Considerando-se que do espectro do RMN obteve-se um valor de 2,5 e que da literatura esperava-se um valor de $f_{\text{teórico}} = 2,7$, e que os valores das massas molares médias medidos por SEC são relativos a uma curva de calibração de PS, da razão $f_{\text{calculado}}/f_{\text{teórico}}$ obteve-se um fator de correção de 1,51. Este fator de correção foi utilizado após o cálculo de f para normalização das demais amostras.

Ainda na Tabela X observa-se que todos os óleos modificados apresentaram aumento de funcionalidade em relação ao óleo base e com $f > 3$, ou seja, com potencial de formar reticulações suficientes para a obtenção posterior de espumas rígidas.

5.2.2 Análise Termogravimétrica dos Polióis

Conforme a Figura 41, os polióis transesterificados com trietanolamina, OMT e OMHT apresentaram-se estáveis até temperaturas próximas de 100°C. Estes polióis mostraram duas perdas de massa que estão representadas pelas derivadas na Figura 41. A primeira entre 100 e 250°C, refere-se à perda de TEA não reagida (28%),

utilizada em excesso nas formulações de relação 3:1 mol (TEA/OM e TEA/OMHT), comprovada pela curva da amostra OMT 2:1, que não apresentou esta perda. A segunda entre 300 e 450°C, deve-se à decomposição da cadeia carbônica do polioli. O polioli comercial (Voranol) também apresentou estabilidade térmica equivalente aos transesterificados com trietanolamina.

Os polióis OM e OMH apresentaram estabilidade térmica até temperaturas superiores a 200°C. As perdas de massa destes, entre 300 e 450°C, são atribuídas à cisão das ligações C-C, C-H e C-O da cadeia alifática. O OM apresenta segunda perda de massa, próxima a 450°C, relacionada à ruptura das ligações C=C, as quais possuem maior força de ligação.¹⁸

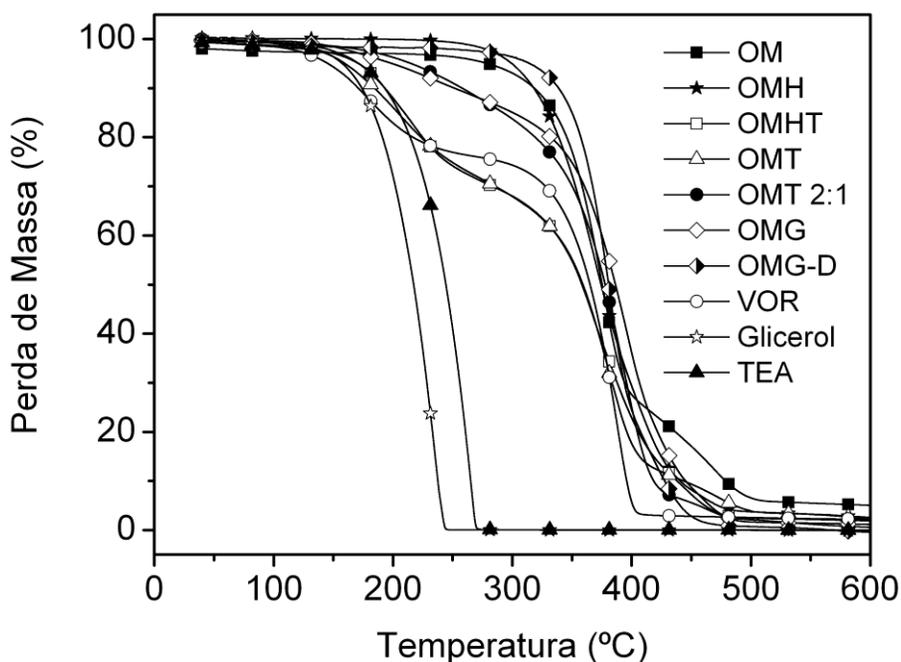


Figura 41: Curvas de TGA das amostras OM, OMH, OMHT, OMT, OMT 2:1, OMG, Voranol, Glicerol e TEA sob atmosfera inerte (N₂)

A curva da amostra OMG-D apresentou um comportamento muito similar à obtida para o óleo de mamona, pois as condições desta reação não proporcionaram rendimento suficiente para ocorrer substituição do éster. No entanto, a amostra OMG apresentou estabilidade térmica menor, próximo ao obtido para óleos transesterificados.

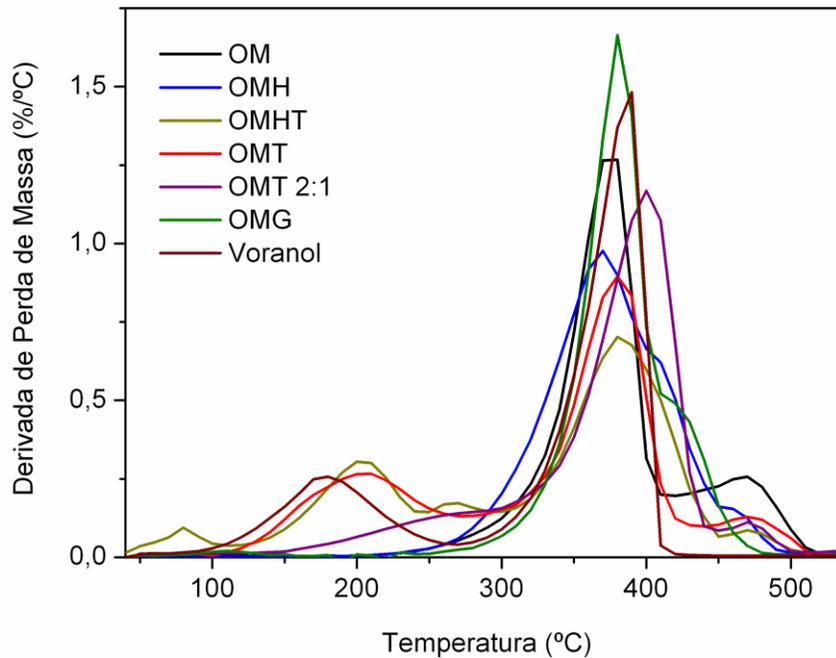


Figura 42: Curvas de DTG das amostras OM, OMH, OMHT, OMT, OMT 2:1, OMG e Voranol sob atmosfera inerte (N_2)

Nas Figuras 43 e 44, o mesmo comportamento anteriormente observado se repetiu, ou seja, o polioli OSHT, transesterificado com TEA, apresentou perdas iniciais em temperaturas menores devido à presença de TEA não reagida (14%). A diminuição da estabilidade térmica referente às perdas iniciais de massa dos polióis OSH e OSHG em relação ao OS, são atribuídas à presença de grupos formiato e hidroxila resultante da reação de hidroxilação, enquanto as perdas de massa entre 300 e 450°C, assim como nos polióis à base de óleo de mamona, são atribuídas à decomposição da cadeia carbônica dos polióis.

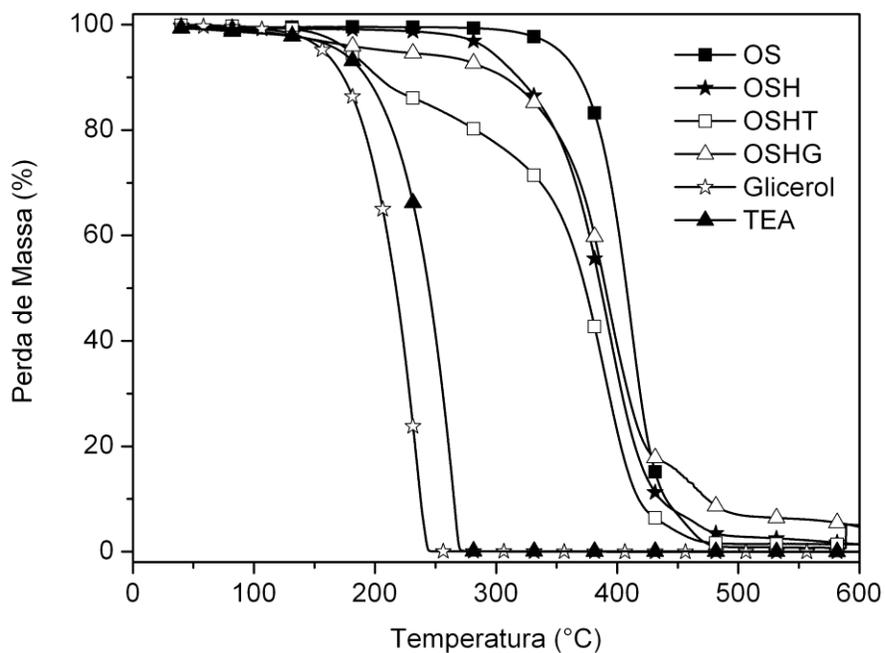


Figura 43: Curvas de TGA das amostras OS, OSH, OSHG, OSHT, Glicerol e TEA sob atmosfera inerte (N₂)

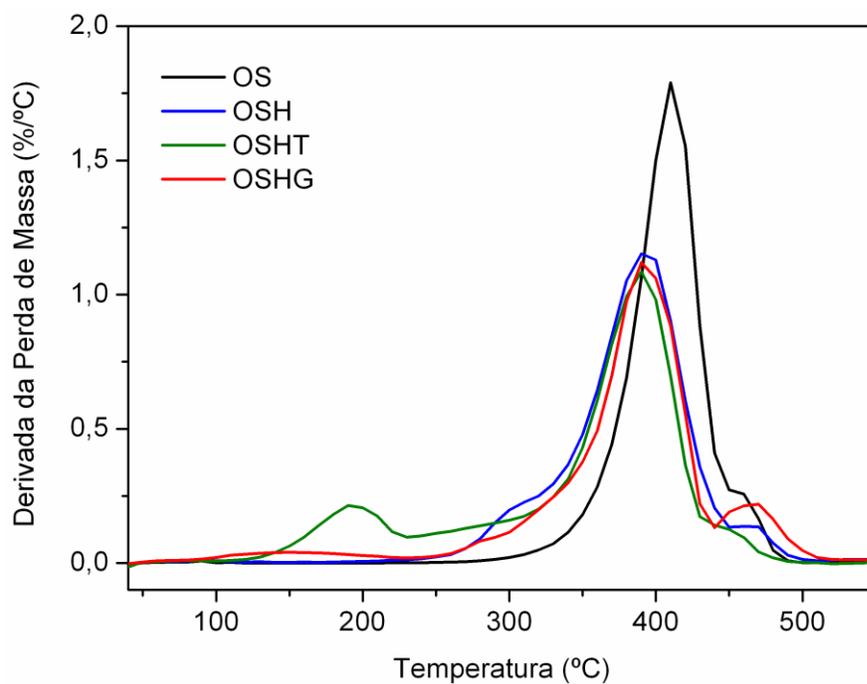


Figura 44: Curvas de DTG das amostras OS, OSH, OSHT e OSHG sob atmosfera inerte (N₂)

5.2.3 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial dos Polióis

Da literatura, sabe-se que os triacilglicerídios apresentam picos de fusão devido aos diferentes tipos de polimorfismo cristalino. Por exemplo, um triacilglicerídio 18:0, ou seja, em que cada cadeia do ácido graxo do triacilglicerídio apresenta 18 carbonos e nenhuma ligação dupla, a fusão da fase α ocorre a 55°C devido ao empacotamento hexagonal de cristais menos estáveis enquanto a fusão da fase β' ocorre a 64°C, devido ao empacotamento ortorrômbico. A fase β de empacotamento triclínico, por ser mais estável, apresenta fusão a 73°C.^{25,32}

Através da análise de DSC pode-se afirmar pela Figura 45, que o óleo de soja, devido ao polimorfismo de suas estruturas cristalinas, apresentou fusão em -67, -14 e 16°C. O mesmo não foi observado para o óleo de mamona, que apresentou apenas uma transição vítrea em temperaturas inferiores a -50°C.

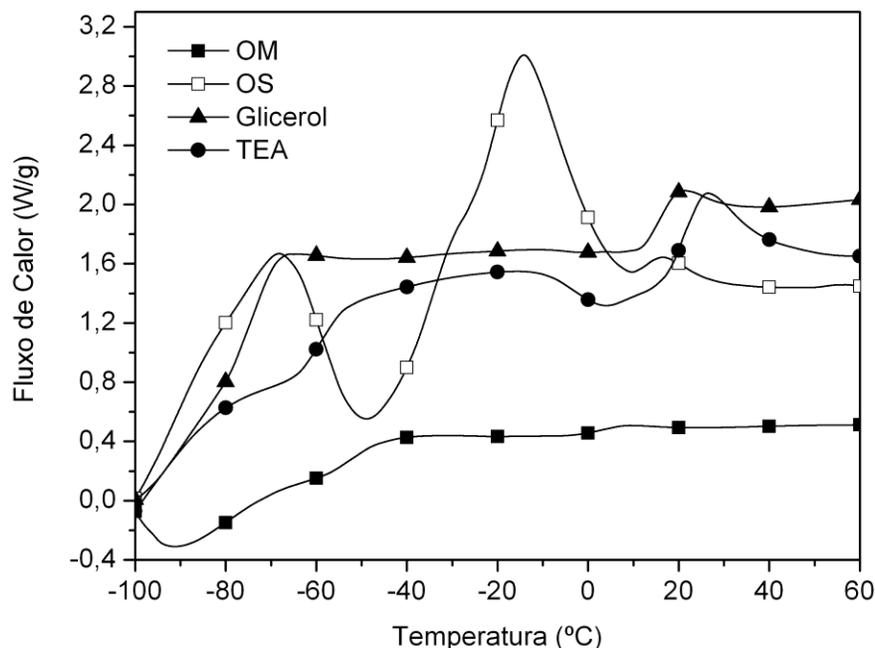


Figura 45: Análise exploratória diferencial das matérias primas
2º aquecimento – 20 °C/min (N₂)

O glicerol puro, de cadeia curta apresentou fusão em 21°C enquanto a trietanolamina apresentou polimorfismo e fusões em -15 e 26°C, permanecendo em estado metaestável, portanto, líquido a temperaturas inferiores que 26°C.

Os polióis OMT e OMG apresentaram transições vítreas (T_g) a -68 e -60°C , respectivamente, característico de materiais amorfos. As ligações duplas dos ácidos graxos, que estão na sua maioria, em configuração cis, não mantém as cadeias alinhadas, mas enoveladas. Esta estrutura dificulta a cristalização e é responsável pelo caráter líquido do óleo a temperatura ambiente.⁸⁷

O poliol Voranol apresentou comportamento similar com T_g a -49°C , devido a sua estrutura linear. A curva do poliol OSHT apresentou uma T_g a -46°C e um pico endotérmico a 5°C , com um outro a 25°C , resultante da incorporação dos grupos funcionais na molécula, que podem interagir fortemente gerando diferentes picos de fusão, provavelmente devido ao polimorfismo dos triacilglicerídios.³²

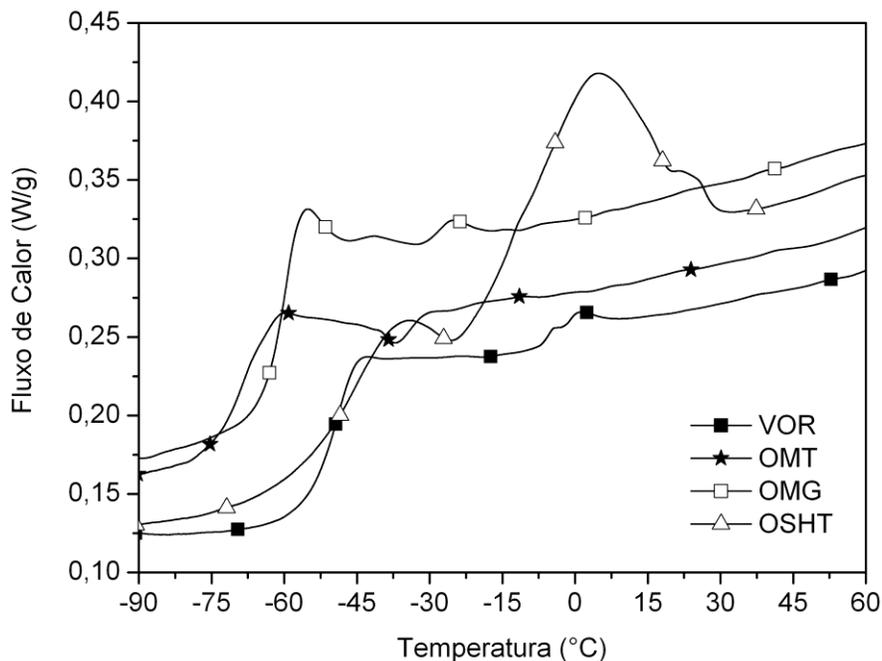


Figura 46: Análise exploratória diferencial dos polióis
2° aquecimento – $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (N_2)

5.3 Caracterização das Espumas de Poliuretano

As espumas de poliuretano foram preparadas com os polióis selecionados OMT, OMG, OSHT e VOR devido ao fato destes apresentarem alto índice de OH e baixa viscosidade. Após a caracterização dos polióis, foram preparadas as espumas rígidas de PU de acordo com o procedimento descrito na seção 4.5. As espumas foram preparadas em caixote fechado e os tempos de creme, gel e pega livre variaram em torno de 1, 2 e 4 minutos, respectivamente e suas células apresentaram forma poligonal devido às forças de compressão exercidas pela caixa. Analisando as microfotografias das estruturas internas resultantes, observam-se células fechadas com paredes finas alongadas na direção do crescimento da espuma, apresentando geometria anisotrópica.

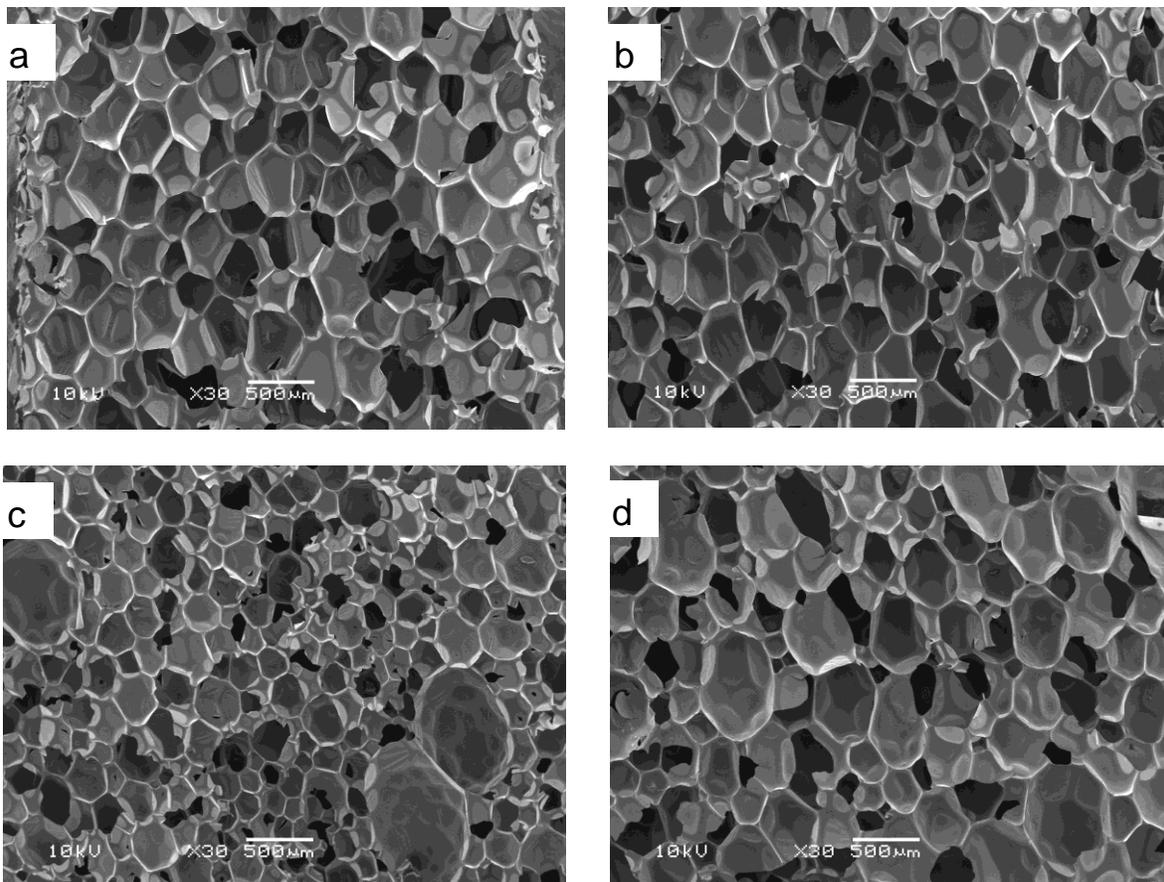


Figura 47: Microfotografias das espumas de poliuretano na direção perpendicular ao crescimento (a) PU-OMT, (b) PU-OMG, (c) PU-OSHT e (d) PU-VOR

As espumas de poliuretano à base de óleo de mamona, PU-OMT e PU-OMG, apresentaram poros com paredes finas e área média de 132 e 128 (x1000) μm^2 (Fig. 47(a) e 47(b)) em uma distribuição Gaussiana de tamanho de células, como pode ser observado na Fig. 48.

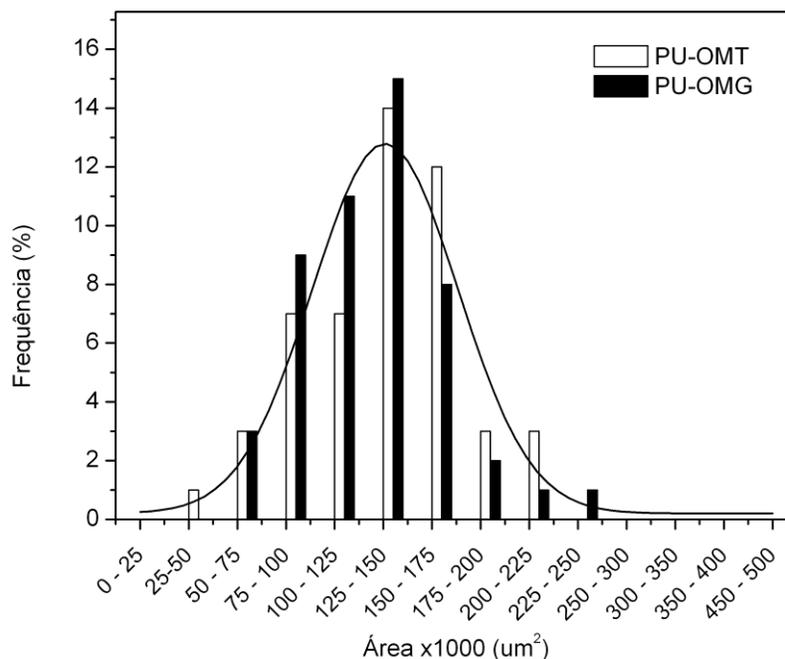


Figura 48: Distribuição de área das células das espumas PU-OMT e PU-OMG

Para a espuma à base de óleo de soja, PU-OSHT, foi observado que as células tem estruturas menos uniformes composta de poros mais alongados (área em torno de 478 (x1000) μm^2) e poros menores de 55 (x1000) μm^2 (Fig. 47(c)) em uma distribuição não Gaussiana com 81 (x1000) μm^2 de área média (Fig. 49). Esta distribuição irregular pode ser relacionada a maior ramificação do polioli OSHT, o qual tem grupos OH em diferentes posições, proporcionando maior alongamento de algumas células. O mesmo não ocorre com os polióis OMT e OMG, os quais consistem principalmente de ácido ricinolêico (em torno de 90%), tendo grupos OH sempre na mesma posição (C-14). Também é observado que a espuma PU-VOR apresentou a maior área média de célula, 138 (x1000) μm^2 , em uma distribuição bimodal (Fig. 49). Neste caso, a média de poros menores é de 88 (x1000) μm^2 , ou seja, área das 5 barras da esquerda do gráfico da Figura 49 e a média de poros maiores é de 245 (x1000) μm^2 , referente às 6 barras da direita. Isto ocorreu provavelmente devido à sua maior massa molar em relação ao

OMT e ao OMG aliado à linearidade da cadeia do polioli Voranol 466N, o qual estira mais que os polióis ramificados durante o crescimento da espuma.

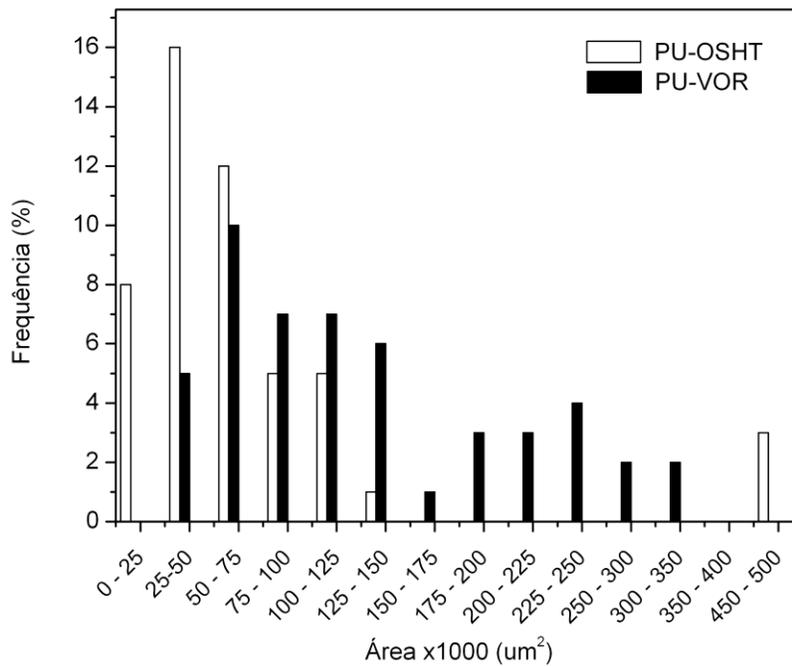


Figura 49: Distribuição de área das células das espumas PU-OSHT e PU-VOR

A Figura 50 apresenta as curvas de $\tan \delta$ das espumas de poliuretano, nas quais observa-se a presença de transições α , β e γ . As transições γ entre -120 e -20°C podem ser relacionadas aos movimentos dos segmentos flexíveis da cadeia e as transições β , em torno de -21 e -69°C , são relacionadas às rotações de pequenos grupos das cadeias dos ácidos graxos.⁴⁸ Os picos largos de $\tan \delta$ em temperaturas maiores são relacionados às transições vítreas dos segmentos rígidos de isocianato. Para as PU's à base de polióis vegetais ramificados, a transição vítrea aumenta com o acréscimo do índice de hidroxilas e isto pode ser observado para a PU-OSHT, a qual apresentou a maior T_g entre as PU's vegetais (205°C), principalmente devido ao número maior de hidroxilas do polioli e, também, por ter estes grupos em diferentes posições, aumentando a densidade de reticulações. As espumas PU-OMT e PU-OMG apresentaram T_g menor, a 134 e 139°C , respectivamente, correspondendo às densidades de reticulações menores. A PU-VOR preparada com polioli linear apresentou T_g à 176°C , devido a maior funcionalidade do seu polioli.

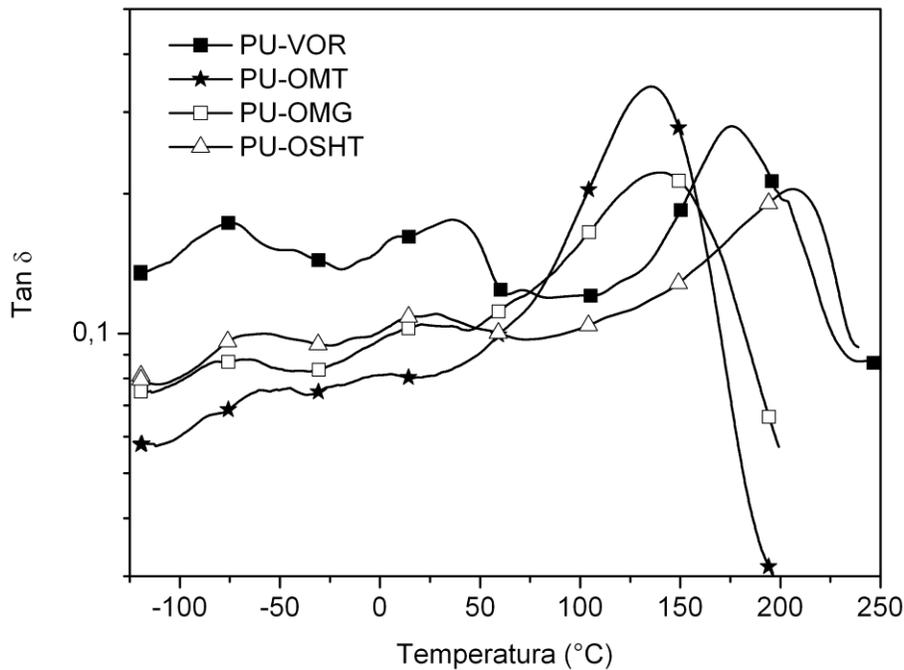


Figura 50: Curvas de Tan δ dos poliuretanos

As Figuras 51 e 52 apresentam as curvas tensão-deformação obtidas a partir dos ensaios de compressão das espumas com densidades próximas a $\pm 50 \text{ kg/m}^3$ nos sentidos paralelo e transversal, respectivamente, ao crescimento da espuma. Todas as curvas apresentaram uma resposta inicial elástica enquanto a tensão sobre o material aumentou, até atingir a tensão de escoamento, obtendo um prolongado platô de deformação plástica. A Tabela XI apresenta as propriedades físico-mecânicas das espumas PUR. Os módulos de Young e tensão de escoamento no sentido transversal são similares e menores que os valores no sentido paralelo para todas as espumas. Esta diferença na deformação é atribuída à anisotropia interna da estrutura celular, originada no processo de preparação.⁸⁸

A resposta mecânica é diretamente influenciada pela estrutura do polioli. A espuma PU-VOR apresentou a melhor resistência à compressão nos sentidos paralelo (363 kPa) e transversal (240 kPa) e o maior módulo de Young (7,05 MPa). Isto provavelmente ocorreu devido à arquitetura linear das cadeias poliméricas do polioli Voranol 466N e do teor elevado (72%) de poros com uma área média de 88 ($\times 1000$) μm^2 . As espumas PU-OMT e PU-OMG, as quais possuem estrutura molecular,

densidade e distribuição de área celular similares, apresentaram comportamentos mecânicos aproximados, mas com resistência mecânica menor que a espuma PU-VOR e maior que a espuma PU-OSHT. A menor resposta mecânica da PU-OSHT pode ser relacionada ao efeito plastificante das cadeias terminais³⁰ do polioli OSHT, o qual tem grupos OH em diferentes posições, resultando em uma fração menor de células com tamanho maior (6%), o que diminui a resistência a compressão no sentido paralelo (Fig. 51).

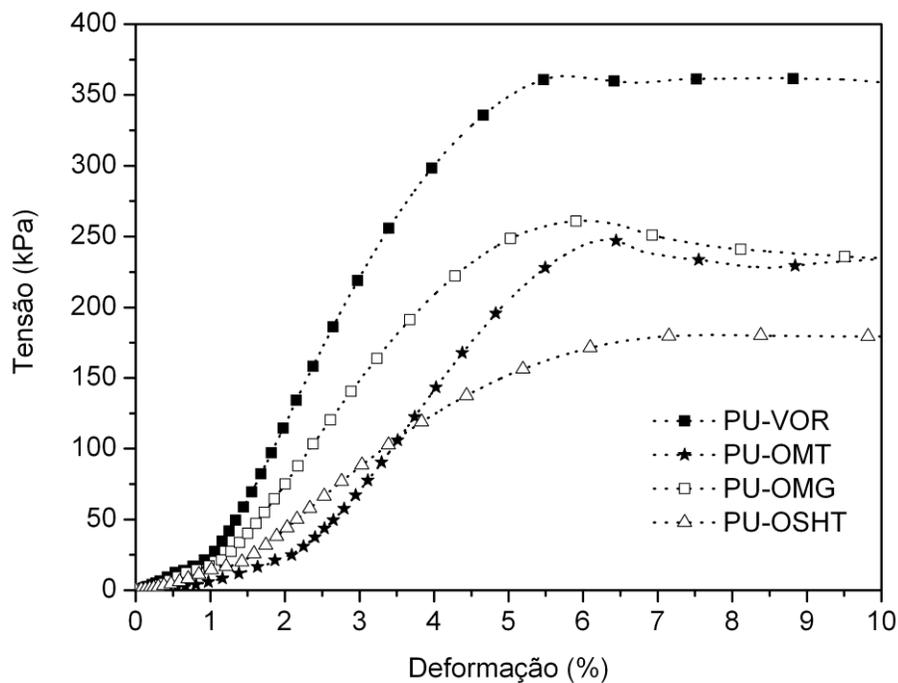


Figura 51: Curvas tensão-deformação das espumas sobre compressão no sentido paralelo

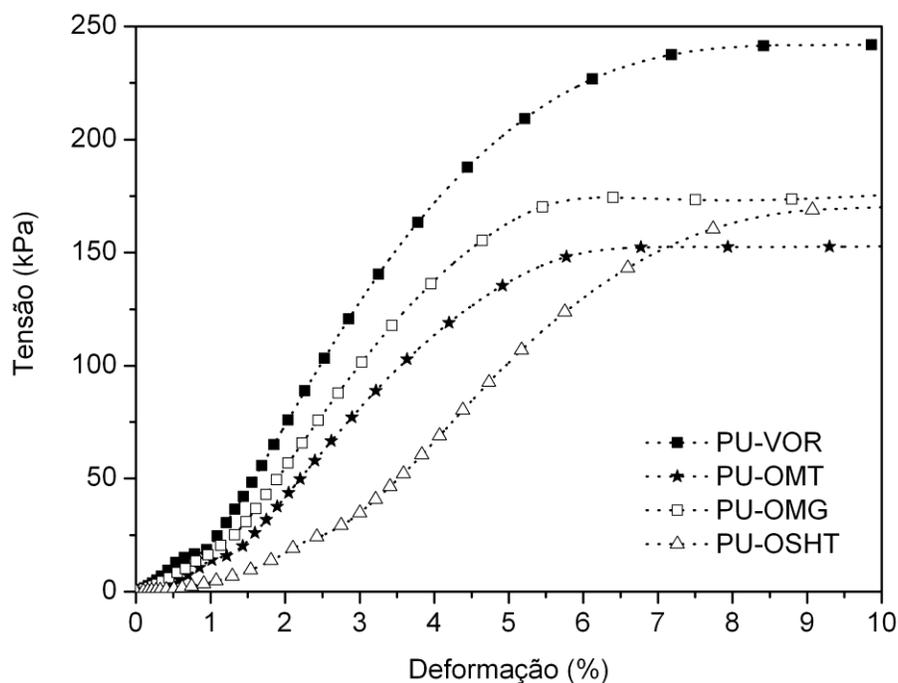


Figura 52: Curvas tensão-deformação das espumas sobre compressão no sentido transversal

Tabela XI: Propriedades físico-mecânicas das espumas

	PU-OMT	PU-OMG	PU-OSHT	PU-VOR
Densidade (kg/m ³)	50,01	48,75	49,25	50,88
Módulo de Young sp (MPa)	4,13 ±0,83	5,23 ±0,14	3,13 ±0,35	7,05 ±0,64
Módulo de Young st (MPa)	2,83	3,77	1,66	4,29
Tensão de Escoamento sp (kPa)	247 ± 9	261 ± 2	179 ± 7	363 ± 0,7
Tensão de Escoamento st (kPa)	152 ± 9	184 ± 13	167 ± 7	240 ± 0,4
Deformação de Escoamento sp (%)	6,2 ± 0,4	5,8 ± 0,2	7,0 ± 0,9	5,6 ± 0,2
Deformação de Escoamento st (%)	6,6 ± 0,7	5,8 ± 0,5	6,5 ± 0,5	7,2 ± 0,6

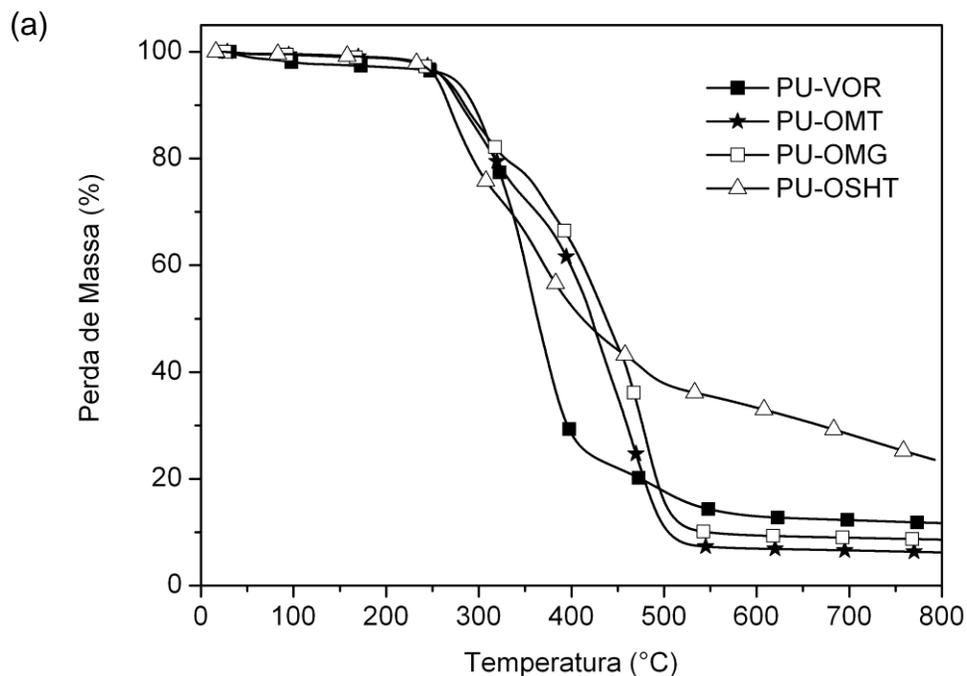
sp – sentido paralelo, st – sentido transversal

A Figura 53(a) apresenta as curvas de análise termogravimétrica das espumas de PU obtidas em atmosfera inerte (N₂). As curvas derivadas correspondentes (Fig.

53(b)) revelam duas ou três principais regiões distintas de perda de massa para todas as espumas. A primeira perda é relacionada à ruptura da ligação uretânica na faixa de 245-284°C (Tabela XII).⁸⁹ A PU-VOR apresentou um perfil de curva diferenciada e maior estabilidade térmica (*Tonset* em 284°C) devido ao fato do polioliol Voranol 466N ser um polioliol poliéter, enquanto os demais são polióis poliésteres. Contudo este apresenta a menor temperatura a 50% de perda de massa, (Tabela XII).

A PU-OSHT apresentou a menor *Tonset*, 245°C, devido à decomposição inicial dos grupos formiato. As amostras PU-OMT e PU-OMG apresentaram a menor perda de massa no primeiro estágio. As degradações seguintes, entre 325-550°C, foram causadas pela decomposição das cadeias hidrocarbônicas dos polímeros para todas as espumas.

Enquanto as decomposições das espumas PU-OMT, PU-OMG e PU-VOR foram completas até 600°C, a decomposição da PU-OSHT foi incompleta até 800°C, com 24% em massa de resíduo remanescente.



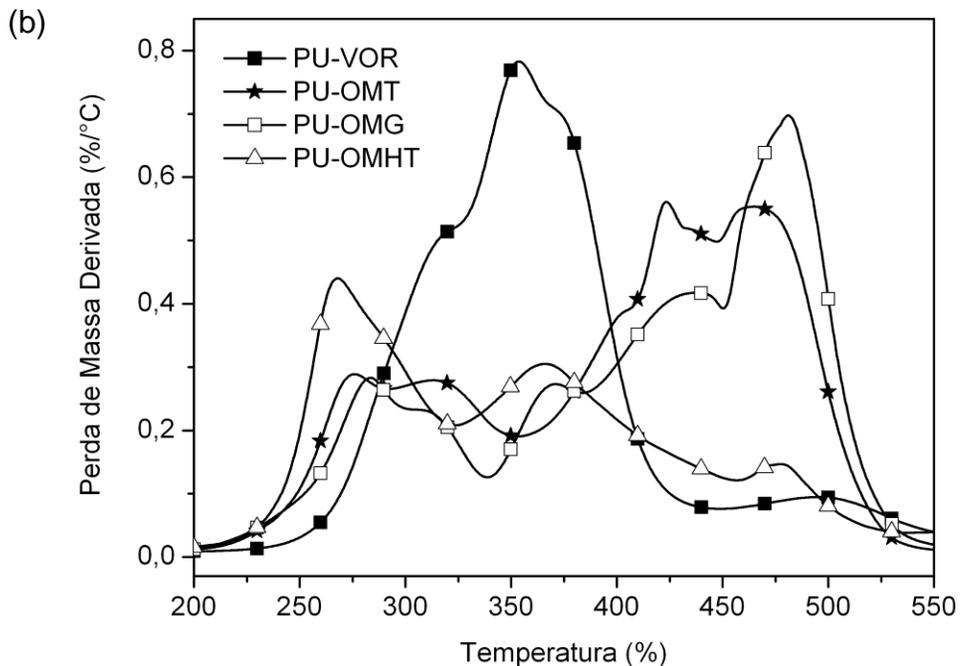


Figura 53: Curvas de análise termogravimétrica (a) TG e (b) derivadas DTG dos poliuretanos preparados com polióis de funcionalidades diferentes sob atmosfera inerte (N_2)

Tabela XII: Tonset e T50% das amostras

Amostras	Tonset (°C)	T50% (°C)
PU-OMT	253	437
PU-OMG	255	421
PU-OSHT	245	412
PU-VOR	284	362

A Tabela XIII apresenta a condutividade e a resistência térmica das espumas preparadas com densidades em torno de 30 kg/m^3 . As amostras à base de óleos vegetais modificados apresentaram valores de condutividade térmica ($0,03 \text{ W/mK}$) muito próximos dos medidos na amostra comercial PU-VOR-IT. A amostra PU-OSHT-IT, menos densa (26 kg/m^3) e de maior espessura (52 mm), apresentou a maior

resistência térmica (1,70 K/W), devido à maior quantidade de gás no interior das células, o que melhora o desempenho do isolante térmico.

Tabela XIII: Condutividade e resistência térmica das espumas IT (Isolamento Térmico)

Amostra*	Densidade (kg/m³)	Espessura (mm)	Resistência Térmica (K/W)	Condutividade Térmica (W/mK)
PU-OMT-IT	28	48	1,42	0,0339
PU-OMG-IT	33	48	1,23	0,0390
PU-OSHT-IT	26	52	1,70	0,0307
PU-VOR-IT	32	50	1,26	0,0396

* Espumas com densidade aparente em torno de 30 kg/m³

Em geral, o uso de polióis vegetais não tem influência sobre a condutividade térmica das espumas, o que possibilita a substituição das espumas à base de polióis de fonte petroquímica por polióis de fonte natural e renovável.

5.4 Avaliação da Biodegradabilidade

5.4.1 Polióis

As curvas mostradas na Figura 54 correspondem aos ensaios de biodegradabilidade dos óleos vegetais, celulose e polióis. Após 90 dias, em meio de cultura de húmus (matéria orgânica estabilizada), o poliol OMG (77%) e o óleo de mamona (72%) apresentaram taxa elevada de biodegradação quando comparados à celulose (85%), utilizada como padrão positivo nos ensaios (Tabela XIV). Ou seja, a quantidade de CO₂ liberado, que foi metabolizado pelos micro-organismos é grande o suficiente para considerá-los altamente biodegradáveis. O poliol OMG e o óleo de mamona apresentaram biodegradação acelerada devido ao seu caráter mais hidrofílico que facilita a hidrólise das ligações ésteres, que é mais pronunciada no OMG, pois a reação de transesterificação desfragmenta a cadeia do triglicerídio em mono e diacilglicerídios, facilitando o processo de biodegradação. Devido ao maior caráter lipofílico do óleo de soja, sua biodegradação (35%) é menor que a do óleo de mamona, que apresenta grupos hidroxila livres e, conseqüentemente cadeia mais polar. O poliol

poliéter Voranol apresentou valor menor de biodegradabilidade (25%), pois apesar de apresentar maior polaridade e estrutura linear, possui as ligações éter C-O-C, menos facilmente hidrolisáveis que as ligações éster.⁷¹

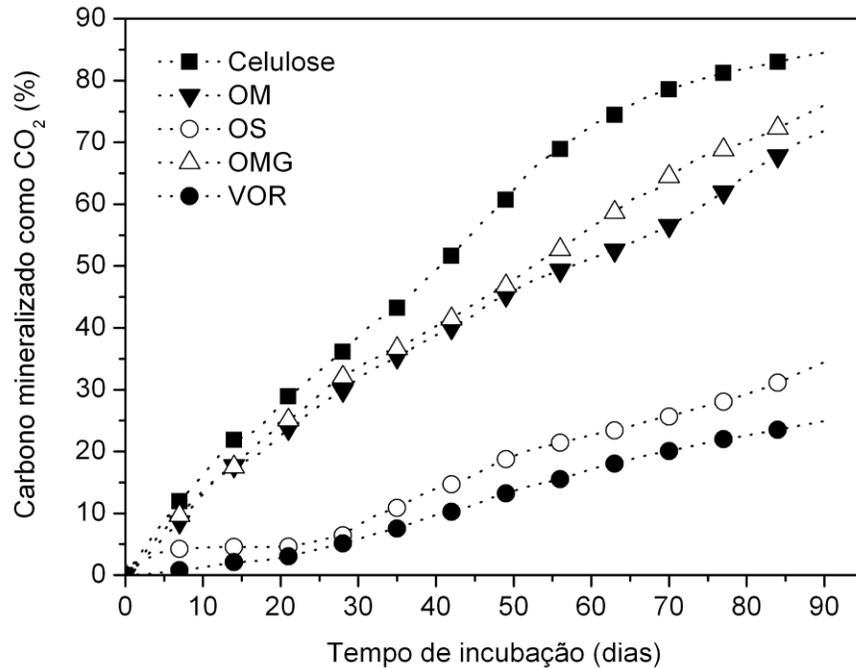


Figura 54: Avaliação da biodegradabilidade dos óleos vegetais OM, OS, polióis OMG e VOR e celulose (padrão positivo)

Tabela XIV: Biodegradação dos óleos vegetais, polióis e celulose após 90 dias

Amostras	Biodegradação (%) após 90 dias
Celulose	85 ± 5
OM	72 ± 1
OS	35 ± 1
OMG	77 ± 1
VOR	25 ± 1

5.4.2 Poliuretanos

A Figura 55 e a Tabela XV mostram que após 90 dias na presença de composto maduro a 58°C praticamente não houve biodegradação significativa das espumas PU-VOR (4%) e PU-OMG (3%) em comparação à celulose (58%), padrão positivo. A estrutura e a morfologia das espumas de PU podem ter dificultado a quebra das ligações ésteres e uretano, ou seja, as reticulações do polímero impedem a difusão dos microorganismos e de enzimas extracelulares por entre as moléculas dificultando a sua biodegradação. Este efeito é indesejado em aplicações que visam o descarte do polímero, mas por outro lado aumenta a gama de aplicações das espumas nos ramos da construção civil e aeronáutica, nas quais a durabilidade é um requisito.

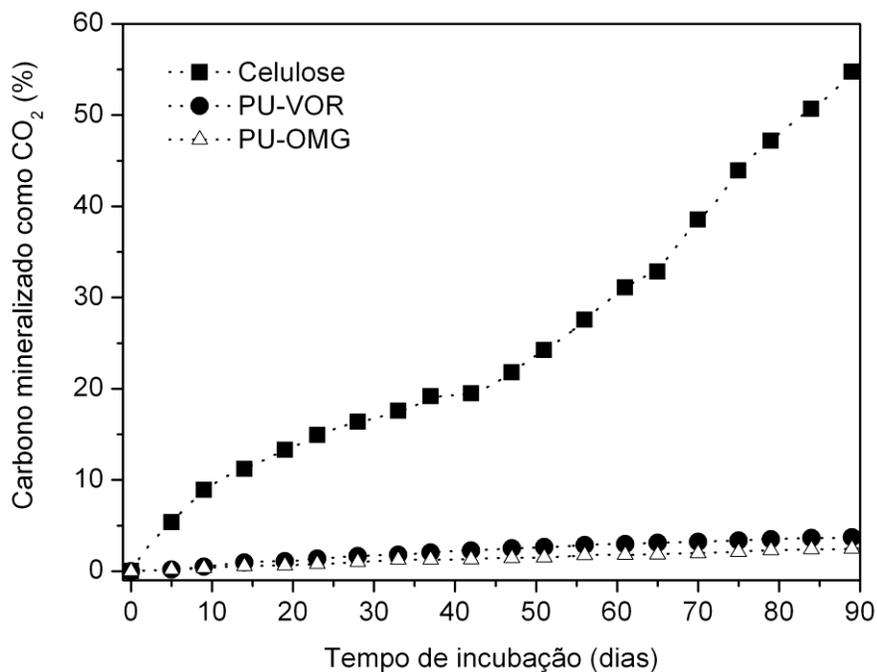


Figura 55: Avaliação da biodegradabilidade das espumas de PU comparadas à celulose (padrão positivo)

Tabela XV: Biodegradação dos PU's e celulose após 90 dias

Amostras	Biodegradação (%) após 90 dias
Celulose	58 ± 5
PU-VOR	4 ± 0,5
PU-OMG	3 ± 0,5

5.5 Avaliação da Reciclagem das Espumas

Atualmente o PU não figura entre as resinas mais recicladas no país (o índice de reciclagem de plásticos em geral pós-consumo no Brasil é em torno de 21%)⁸⁴, no entanto a reciclagem das espumas foi realizada com o intuito de disponibilizar um destino ecologicamente correto para o PU, visto que se trata de um material não biodegradável. Para avaliar a capacidade de reciclagem das espumas e as propriedades dos produtos obtidos foram desenvolvidos os polióis R1, R2, R3 e R4.

A caracterização dos polióis reciclados está apresentada na Tabela XVI, na qual se observa que altos valores de hidroxila são obtidos para todas as amostras R1, R2, R3 e R4. Isto ocorre devido ao elevado índice de OH do DEG puro, 1057 mg KOH/g e ao seu excesso que não é separado dos produtos da glicerólise.⁵³

Tabela XVI: Caracterização dos polióis reciclados

Amostra	Mn (g/mol) (GPC)	Viscosidade (cP) 25°C	Índice de OH (mg KOH/g óleo)	DPM (Mw/Mn)
R1	1257	20	718	1,60
R2	1254	16	710	1,62
R3	1386	96	590	1,77
R4	1336	105	590	1,70

Os polióis reciclados R1 e R2, apresentaram maior índice de OH em relação aos polióis R3 e R4 devido à elevada relação mássica DEG/PU (200%) utilizada na reciclagem destes, enquanto nos polióis R3 e R4 utilizou-se uma relação mássica DEG/PU de 100%. Este excesso de DEG não reagido é responsável pela obtenção de polióis menos viscosos, como no caso dos polióis R1 e R2, de viscosidades, 20 e 16 cP respectivamente. Segundo Wu,⁵³ o aumento de catalisador ou da relação mássica DEG/PU, diminui a massa molar do produto, devido à entrada de DEG no lugar da cadeia carbônica do polioli. Os valores de acidez não foram obtidos, pois os polióis reciclados não solubilizaram em NaOH.

A Figura 56 apresenta a distribuição do tamanho das partículas do PU granulado (cerca de 600 g das amostras PU-VOR, PU-OMT e PU-OMG) obtida pelo analisador de distribuição de tamanhos de partículas por difração de laser. Cerca de 90% das partículas apresentaram diâmetro de até 534 μm (0,534 mm), sendo o diâmetro médio cerca de 245 μm (0,245 mm).

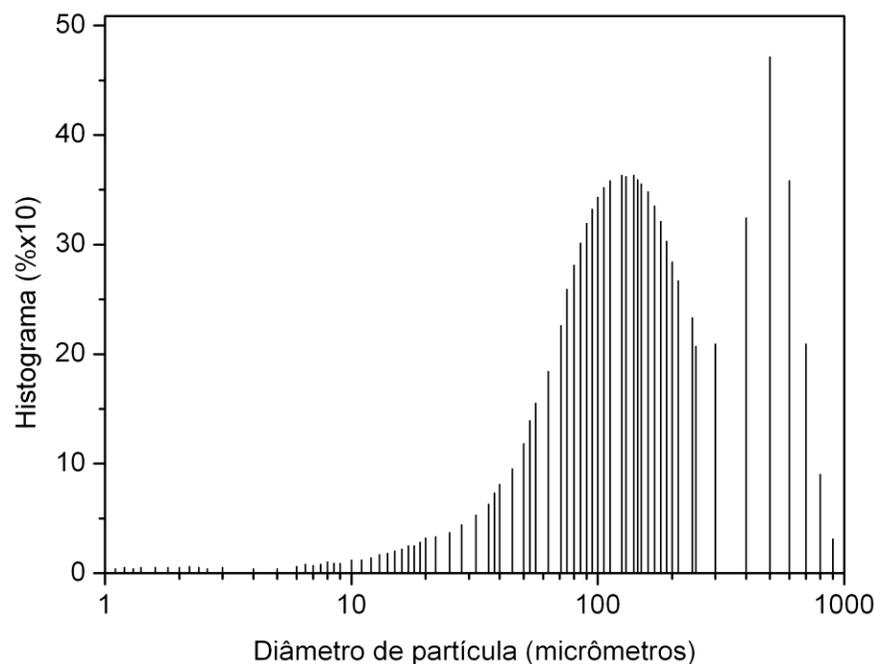


Figura 56: Distribuição do tamanho de partículas do PU granulado

As Figuras 57(a) e (b) apresentam histogramas de compressão nos sentidos paralelo e transversal das espumas PU-VOR, PU-OMG e das espumas recicladas com teores de 30, 50 e 70% de polioliol reciclado misturado ao polioliol virgem (OMG). Conforme a Tabela XVII, na qual são apresentados os valores das densidades e das propriedades mecânicas das espumas recicladas, a PUR2, preparada com teores de 30, 50 e 70%, apresentou resistência mecânica superior às demais recicladas e à espuma utilizada como referência (PU-OMG), alcançando valores equiparáveis à espuma comercial (PU-VOR). Este resultado deve-se ao alto índice de OH do polioliol R2 (710 mgKOH/g). A exemplo disto, a espuma PUR2 / 70 apresentou tensão de escoamento nos sentidos paralelo e perpendicular de 415 e 250 kPa, respectivamente, enquanto para a espuma PU-OMG obteve-se valores inferiores, 261 e 184 kPa, assim como para a espuma PU-VOR, 363 e 240 kPa. O polioliol R1 de características similares ao R2 conferiu às espumas PUR1 desempenho um pouco inferior, mas próximo aos valores obtidos com as espumas PUR2.

As espumas PUR3 e PUR4, apesar de apresentarem propriedades mecânicas inferiores, foram preparadas com os polióis, R3 e R4 que foram reciclados com maior quantidade de material granulado, ou seja, 200 g de PU para 200 g de DEG, enquanto os polióis R1 e R2 foram preparados com 100 g de PU para 200 g de DEG. Portanto, as espumas, PUR3 e PUR4, quando preparadas com teores de 50% de polioliol reciclado e 50% de OMG, apresentaram 25% de espuma reciclada embutida na nova espuma. As espumas PUR1 e PUR2, quando preparadas, com teores de 70% de polioliol reciclado e 30% de OMG, apresentaram cerca de 23% de espuma reciclada embutida na nova espuma.

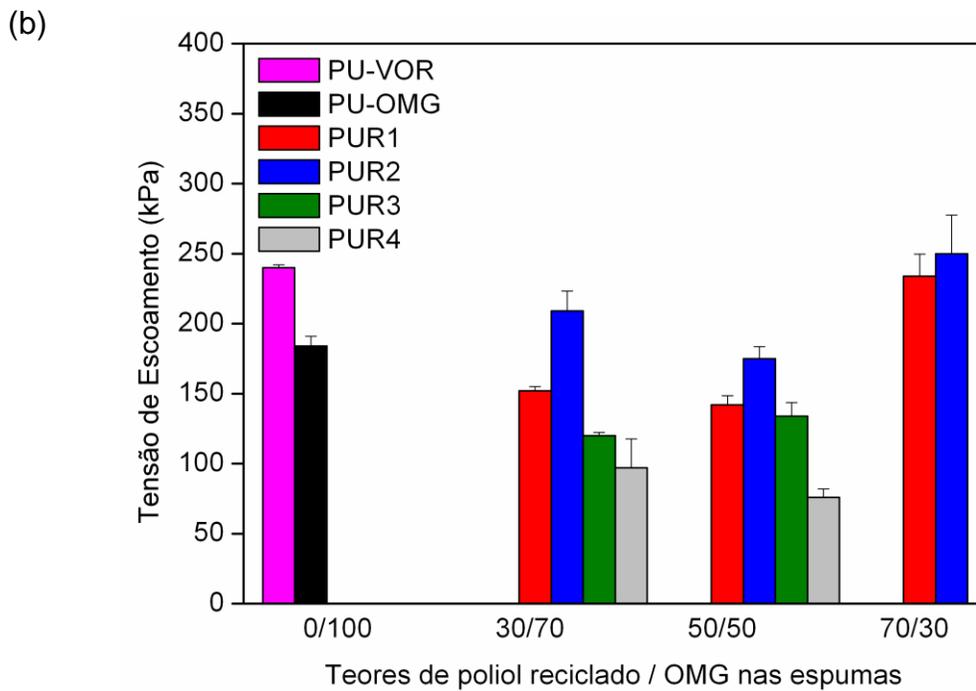
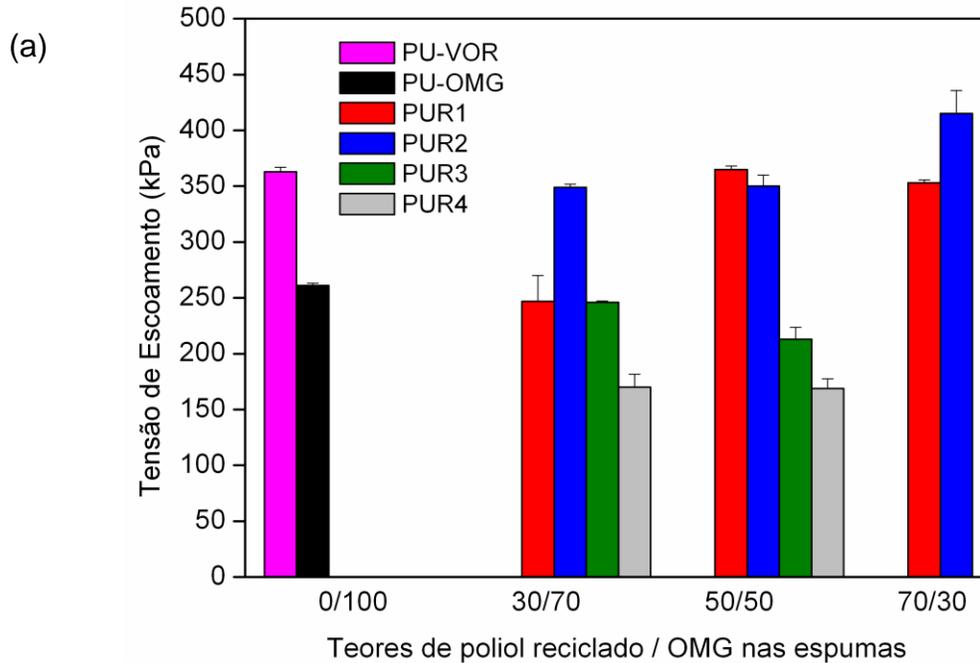


Figura 57: Tensão de escoamento das espumas PU-VOR, PU-OMG e das espumas recicladas PUR1, PUR2, PUR3 e PUR4 nos teores de 30/70, 50/50 e 70/30 (polioli reciclado / OMG) comprimidas nos sentidos (a) paralelo e (b) perpendicular

Na Figura 58, observa-se o aumento significativo dos módulos de Young das espumas recicladas PUR1 e PUR2 em relação às espumas PU-OMG, PU-VOR e às demais espumas recicladas. Novamente o alto índice de hidroxilas dos polióis reciclados R1 e R2 (718 e 710 mgKOH/g) são responsáveis por este resultado.

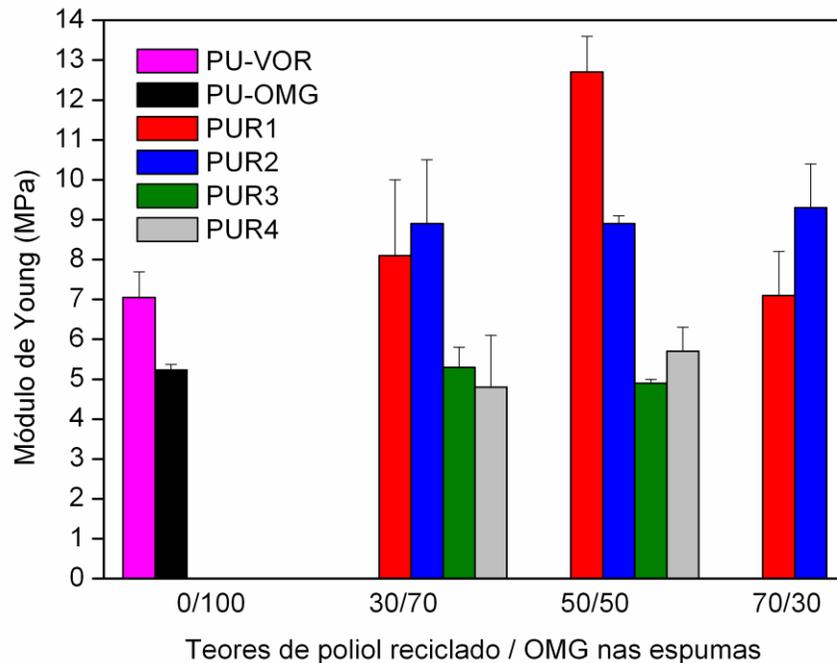


Figura 58: Módulo de Young das espumas PU-VOR, PU-OMG e das espumas recicladas PUR1, PUR2, PUR3 e PUR4 nos teores de 30/70, 50/50 e 70/30 (poliól reciclado / OMG) comprimidas no sentido paralelo

Na Figura 59 observa-se que as espumas PU-OMG e PU-VOR apresentaram valores de deformação no escoamento no sentido paralelo, semelhantes, em torno de 5,8 e 5,6%, respectivamente, enquanto as espumas recicladas apresentaram valores inferiores, porém próximos, devido à rigidez destas espumas.

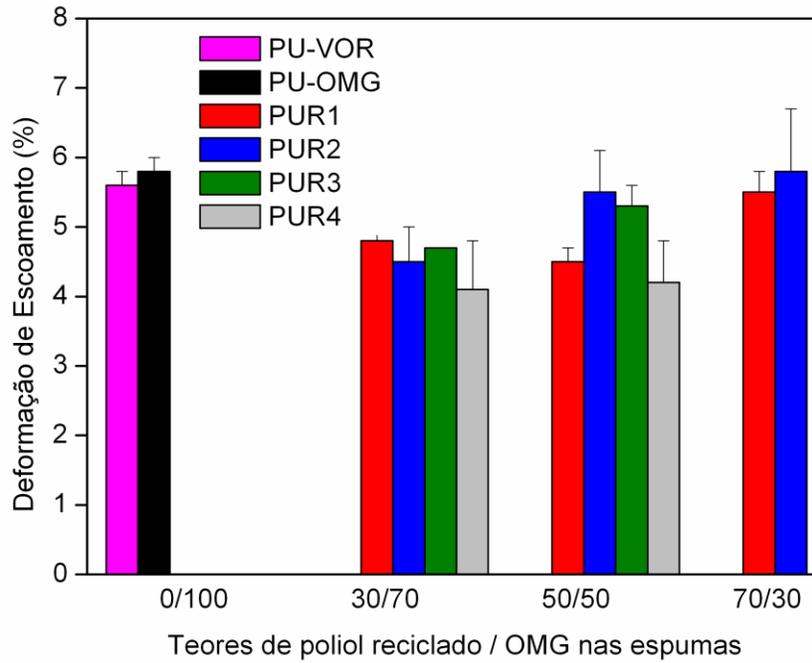


Figura 59: Deformação de escoamento das espumas PU-VOR, PU-OMG e das espumas recicladas PUR1, PUR2, PUR3 e PUR4 nos teores de 30/70, 50/50 e 70/30 (polioli reciclado / OMG) comprimidas no sentido paralelo

Tabela XVII: Propriedades físico-mecânicas das espumas recicladas

	PUR1 30	PUR1 50	PUR1 70	PUR2 30	PUR2 50	PUR2 70	PUR3 30	PUR3 50	PUR4 30	PUR4 50
Densidade (kg/m ³)	48,0	50,9	49,5	52,1	49,1	50,7	49,2	48,4	48,5	50,2
Módulo de Young sp (MPa)	8,1 ± 1,9	12,7 ± 0,9	7,1 ± 1,0	8,9 ± 1,6	8,9 ± 0,2	9,3 ± 1,1	5,3 ± 0,5	4,9 ± 0,1	4,8 ± 1,3	5,7 ± 0,6
Módulo de Young st (MPa)	3,0 ± 0,3	2,7 ± 0,4	4,1 ± 0,5	4,4 ± 1,2	3,1 ± 0,7	4,6 ± 1,8	2,5 ± 0,2	2,3 ± 0,4	1,6 ± 0,5	1,5 ± 0,1
Tensão de Escoamento sp (kPa)	247 ± 57	365 ± 5,5	349 ± 9,6	349 ± 2,3	350 ± 35	415 ± 3,2	247 ± 3,0	213 ± 8,3	170 ± 20	169 ± 15
Tensão de Escoamento st (kPa)	152 ± 4,8	142 ± 9,3	234 ± 37	209 ± 30	175 ± 15	250 ± 69	120 ± 2,9	134 ± 13	97 ± 20	76 ± 4,5
Deformação de Escoamento sp (%)	4,8 ± 0,1	4,5 ± 0,2	5,5 ± 0,3	4,5 ± 0,5	5,5 ± 0,6	5,8 ± 0,9	4,7 ± 0,0	5,3 ± 0,3	4,1 ± 0,7	4,2 ± 0,6
Deformação de Escoamento st (%)	7,9 ± 0,9	7,9 ± 0,9	8,2 ± 0,3	6,6 ± 0,5	7,8 ± 1,1	7,2 ± 1,1	5,9 ± 0,4	7,8 ± 0,2	6,2 ± 0,7	7,2 ± 0,2

sp – sentido paralelo, st – sentido transversal

6. CONCLUSÕES

Dentre as principais conclusões, os óleos vegetais provêm de uma fonte alternativa de recursos renováveis para a produção de polióis utilizados no preparo de poliuretanos, especialmente espumas. Através de simples reações orgânicas, pode-se produzir polióis à base de óleo de mamona e de soja com alto índice de hidroxilas, levando à direta aplicação em espumas rígidas de poliuretano. Após a transesterificação com álcool polifuncional, um aumento adicional no número de hidroxilas pode ser obtido, associado à diminuição da massa molar e da viscosidade. Estes fatos tornam a modificação do óleo de mamona e de soja passíveis de serem processados da mesma forma que os polióis comerciais para o preparo de espumas rígidas.

Dentre os óleos vegetais modificados que atendem às necessidades de mercado para a produção de espumas rígidas, como o polioli comercial Voranol, encontram-se o OMT, OMG e o OSHT. Estes, por sua vez, em se tratando de espumas rígidas de poliuretano, devem apresentar alto grau de reticulações, obtido com polióis de índice de OH, entre 330 e 650 mgKOH/g. A etapa de transesterificação aumenta o índice de OH dos óleos vegetais e diminui a viscosidade e a massa molar pela ruptura dos grupamentos éster dos triacilglicerídios que os compõe, formando mono e diacilglicerídeos com a substituição por trióis de menor cadeia como a trietanolamina e o glicerol para facilitar o processamento dos poliuretanos.

Ambas as reações de hidroxilação e transesterificação, causaram aumento da polaridade e na funcionalidade das moléculas devido à inserção de grupamentos OH, altamente reticulantes, e portanto capazes de formar poliuretanos rígidos. Porém para se obter alto rendimento na modificação do óleo, se faz necessário uma otimização entre tempo de reação, tipo e quantidade de catalisador, álcool polifuncional e razão molar entre o álcool e o óleo vegetal.

Com relação às propriedades térmicas dos polióis observa-se que não há perda de massa considerável antes dos 150°C, possibilitando o processamento

(reações de hidroxilação, transesterificação e polimerização) dos PU's com boa estabilidade térmica. As espumas de PU apresentaram estabilidade térmica até temperaturas acima de 200°C, indicando a possibilidade de serem aplicados como isolante térmico a baixas temperaturas.

Com relação ao comportamento mecânico das espumas, conclui-se que a estrutura do polioliol base é fundamental nas propriedades mecânicas das espumas. Características do polioliol como índice de OH e massa molar afetam a tensão de escoamento, o módulo de Young e a deformação de escoamento além da forma e do tamanho das células. As espumas rígidas à base de óleo vegetal modificado apresentaram comportamento mecânico levemente inferior às espumas comerciais, com excelente potencial como matéria-prima de fonte renovável para a produção de espumas rígidas de poliuretano. As espumas recicladas apresentaram desempenho mecânico superiores ao das espumas comercial e à base de óleo vegetal, demonstrando que a reciclagem das espumas à base de óleo vegetal através da glicólise com DEG é uma excelente alternativa pós-consumo.

Os estudos sobre a biodegradabilidade dos polióis demonstraram que o polioliol poliéster OMG e o óleo de mamona apresentam taxa elevada de biodegradação, devido à hidrólise das ligações ésteres. No entanto as espumas de PU preparadas com estas matérias-primas, não apresentaram biodegradação, pois as reticulações do polímero dificultam a quebra das ligações químicas por enzimas, possibilitando uma gama de aplicações das espumas nos ramos da construção civil e aeronáutica, nas quais a durabilidade é desejada.

As espumas à base de óleo vegetal modificado apresentaram condutividade térmica muito similar às obtidas com as espumas comerciais, podendo substituí-las com menor custo à medida que se emprega óleo vegetal e glicerol (co-produto do biodiesel) em substituição ao polioliol petroquímico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mark; Bikales; Overberg; Menges; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley and Sons Inc; Nova Iorque; 1987; 8
2. Zhang, L.; Ding, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 1997; 64; 1393-1401
3. Meier, M. A. R.; Metzgerb, J. O.; Schubert, U. S.; *Plant Oil Renewable Resources as Green Alternatives in Polymer Science*; *Chem. Soc. Rev.*; 2007; 36; 1788-1802
4. Yeganeh, H.; Mehdizadeh, M. R.; *Synthesis and Properties of Isocyanate Curable Millable Polyurethane Elastomers Based on Castor Oil as a Renewable Resource Polyol*; *Eur. Polym. J.*; 2004; 40; 1233-1238
5. Somania, K. P.; Kansaraa, S. S.; Patelb, N. K.; Rakshita, A. K.; *Castor Oil Based Polyurethane Adhesives for Wood-to-Wood Bonding*; *Int. J. Adhes. Adhes.*; 2003; 23; 269-275
6. Petrovic, Z. S.; *Polyurethanes from Vegetable Oils*; *Polymer Reviews*; 2008; 48; 109-155
7. Ulrich, H.; Guilford, C. T.; Editores: Seidel, Arza, Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*; 5ª Edição; 2007; 25; 454-485
8. Boletim Técnico; "Voranol Espumas Flexíveis de Poliuretano"; Dow Plásticos
9. <http://www.plasticomoderno.com.br> 15/01/09
10. Vilar, W. D.; *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*; Vilar Consultoria: Rio de Janeiro; 1999; 2ª Edição
11. Kricheldorf, H. R.; Nuyken, O.; Swift, G.; *Handbook of Polymer Synthesis*; Nova Iorque; 2005; 8

12. Branca, C.; Di Blasi, C.; Casu, A.; Morone, V.; Costa, C.; *Reaction Kinetics and Morphological Changes of a Rigid Polyurethane Foam During Combustion*; *Thermochim. Acta*; 2003; 399; 127-137
13. Backus, J. K.; Park, A.; Editores: Klempner, D.; Sendjarevic, V.; *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*; Hanser Publishers; 2004; 2ª Edição; 121-140
14. Modesti, M.; Lorenzetti, A.; Simioni, F.; Camino, G.; *Polym. Degrad. Stab.*; 2002; 77; 195-202
15. da Silva, S. A.; *Estudo Cinético da Reação de Acrilação do Óleo de Soja Epoxidado*; Trabalho de Conclusão; UFRGS; 2003
16. Nayak, P.; Mishra, D. K.; Parida, D.; Sahoo, K. C.; Nanda, M.; Lenka, S.; Nayak, P. L.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 1997; 63; 671-679
17. Kumar, G. S.; Ghogare, A.; Mukesh, D.; *Synthesis of Alkyds Involving Regioselective Lípase-Catalyzed Transesterification in Organic Media*; *J. Appl. Polym. Sci.*; 1997; 63; 35-45
18. Javni, I.; Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R.; *Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils*; *J. Appl. Polym. Sci.*; 2000; 77; 1723-1734
19. Frank, D.; Gunstone; Hamilton, R. J.; *Oleochemical Manufacture and Applications*; CRC Press: Boca Raton; E.U.A./Canada; 2000 e Steffield Academic Press: 2001; Cap. 1; 267
20. Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobebelein, H.; Falbe, J.; *Angew. Chem.*; 1988; 27; 41
21. A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z. S. Petrovic; *J. Polym. Environ.*; 2002; 10; Nos ½; p 49-52

22. Petzhold, C. L.; Gerbase, A. E.; Samios, D.; Costa, A. P. O.; da Silva, E. O.; Monteavaro, L. L.; *Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization*; JAOCS; 2005; 82; 5
23. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; John Wiley & Sons Inc.: Nova Iorque; 1991; 5ª Edição
24. Markley, K. S.; *Soybeans and Soybeans Products*; Interscience Publishers: Nova Iorque; 1950; 135
25. Petrovic, Z. S.; Liting, Y.; Zlatanovic; Zhang, W.; Javni, I.; *Network Structure and Properties of Polyurethanes from Soybean Oil*; J. Appl. Polym. Sci.; 2007; 105; 2717-2727
26. <http://www.poliuretanos.com.br> - 27/08/07
27. Grünbauer, H. J. M.; Bicerano, J.; Clavel, P.; Daussin, R. D.; de Vos, H. A.; Elwell, M. J.; Kawabata, H.; Kramer, H.; Latham, D. D.; Martin, C. A.; Moore, S. E.; Obi, B. C.; Parenti, V.; Schrock, A. K.; van den Bosch, R.; *Polymeric Foam Mechanisms and Materials*; Editado por Lee, S. T.; Ramesh, N. S.; CRC Press; Boca Raton; 2004; Cap. 7
28. <http://www.pluryquimica.com.br> - 06/08/07
29. <http://www.basf.com.br> - 06/08/07
30. Monteavaro, L. L.; *Poliuretanos a partir de Polióis de Óleo de Soja*; Tese de Doutorado; UFRGS; 2005
31. Petzhold, C. L.; Gerbase, A. E.; Costa, A. P.O.; JAOCS; 2002; 79; 797
32. Guo, A.; Cho, Y.; Petrovic, Z. S.; *Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols*; J. Polym. Sci.; 2000; 38; 3900-3910

33. Suppes, G. J.; Dasari, M. A.; Daskocil, E. J.; Mankidy, P. J.; Goff, M. J. *Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts*; Appl. Catal., A; 2004; 257; 213-223
34. Corma, A.; *Inorganic Solid Acids and Their Use in Hydrocarbon Reactions*; Chem. Rev.; 1995; 95; 559-624
35. Di Serio, M.; Cozzolino, M.; Giordano, M.; Tesser, R.; Patrono, P.; Santacesaria, E.; *From Homogenous to Heterogenous Catalysts in Biodiesel Production*; J. Am. Chem. Soc.; Publicado na Web em 25/08/2007
36. Barrios, S. B.; *Síntese de Resinas Alquílicas Via Catálise Enzimática*, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Química; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008
37. Scholl, H.-J.; Henemann, T.; Welte, R; Patente PI 9501102-1A
38. Lima, V.; *Estudo de Catalisadores Organometálicos na Síntese de Poliuretanos*; Dissertação de Mestrado; Pontifica Universidade Católica do Rio Grande do Sul; 2007
39. Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica*; John Wiley & Sons; Flórida; 1996
40. Hernandez, J. A.; *Lignina Organosolv de Eucalyptus Dunnii Maiden, Alternativa para a Síntese de Adesivos de Poliuretano para Madeira*; Tese da Pós Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná; 2007
41. Hare, C, H.; *Polyurethanes, In: Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition*; Technology Publishing Company: Pensilvania; 1994
42. Billmeyer; F. W.; *Textbook of Polymer Science*; John Wiley & Sons: Nova Iorque; 1984

43. Krech, R.; Rotermund, U.; Bollmann, H.; Hempel, R.; Scholz, W.; Genz, M.;
Patente PI 9612273-0 A
44. Howard, G. T.; *Biodegradation of Polyurethane: a Review*; Int. Biodeterior.
Biodegrad.; 2002; 49; 245-252
45. Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S.; *Structure-Property Relationships in
Polyurethanes Derived from Soybean Oil*; J. Mater. Sc.; 2006; 41; 4914-
4920
46. Kiatsimkul, P.-p.; Suppes, G. J.; Sutterlin, W. R.; *Production of New Soy-
Based Polyols by Enzyme Hydrolysis of Bodied Soybean Oil*; Ind. Group.
Prod.; 2006
47. Sharmin, E.; Ashraf, S. M.; Ahmad, S.; *Epoxidation, Hydroxylation,
Acrylation and Urethanation of Linum usitatissimum Seed Oil and its
Derivatives*; Eur. J. Lipid. Sci. Technol.; 2007; 109; 134-146
48. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P.; *Physical Properties of
Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: I, Elastomers*; J.
Amer. Oil Chem. Soc.; 2007; 84; 55-63
49. Narine, S. S.; Kong, X.; Bouzidi, L.; Sporns, P.; *Physical Properties of
Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II, Foams*; J. Amer.
Oil Chem. Soc.; 2007; 84; 65-72
50. Chian, K. S.; Gan, L. H.; *Development of a Rigid Polyurethane Foam from
Palm Oil*; J. Appl. Polym. Sci.; 1998; 68; 509-515
51. Ghose, S.; Isayev, A. I.; *Continuous Process for Recycling of Polyurethane
Foam*; J. Cell. Plast.; 2004; 40; 167-189
52. Borda, J.; Pásztor, G.; Zsuga, M.; *Glycolysis of Polyurethane Foams and
Elastomers*; Polym. Degrad. Stab.; 2000; 68; 419-422

53. Wu, C. H.; Chang, C. Y.; Chenga, C. M.; Huang, H. C.; *Glycolysis of Waste Flexible Polyurethane Foam*; *Polym. Degrad. Stab.*; 2003; 80; 103-111
54. Bakirova, I. N.; Shagidullin, R. R.; Avvakumova, L. V.; Demchenko, I. G. Zenitova, L. A.; *Effect of the Structure of Oxypropylated Hydroxyl-containing Molecules on Glycolysis of Foamed Polyurethane*; *Russ. J. Appl. Chem.*; 2003; 76; n°3; 468-471
55. Petrovic, Z. S.; Zhang, W.; Zlatanovic, A.; Lava, C. C.; Havsky, M.; *Effect of NCO/OH Molar ratio on Properties of Soy-Based Polyurethane Networks*; *J. Polym. Environ.*; 2002; 10; n° 1/2
56. Javni, I.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S.; *Effect of Different Isocyanates in the Properties of Soy-Based Polyurethanes*; *J. Appl. Polym. Sci.*; 2003; 88; 2912-2916
57. Das Suptido, Malmberg, M. J.; Frazier, C. E.; *Cure Chemistry of Wood/polymeric Isocyanate (PMDI) Bonds; Effect of Wood Species*; *Int. J. Adhes. Adhes.*; 2007; 27
58. Arthur L.; Landrock; *Handbook of Plastics Foams: Types, Properties, Manufacture and Applications*; Noyes Publications: Park Ridge, Nova Jersey; 1995
59. <http://www.wikipedia.org/>
60. da Silva, C. R.; *Estudo de Catalisadores Amínicos na Síntese de Poliuretanos Flexíveis; Trabalho de Conclusão; Feevale; 2008*
61. Lee, S. T.; Gendron, R.; *Polymeric Foam Series; Thermoplastic foam processing: Principles and Development*; CRC Press: Boca Raton; 2005
62. Modesti, M.; Baldoin, N.; Simioni, F.; *Formic Acid as a Co-Blowing Agent in Rigid Polyurethane Foams*; *Eur. Polym. J.*; 1998; 34; 1233-1241

63. Modesti, M.; Adriani, V.; Simioni, F.; *Chemical and Physycal Blowing Agents in Structural Polyurethane Foams: Simulation and Characterization*; Polym. Eng. Sci.; 2000; 40; nº 9; 2046-2057
64. Dodge, J.; *Polyurethanes and Polyureas: Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*; Rogers, M. E.; Long, T. E.; John Wiley & Sons; EUA; 197-258; 2003. Apud Viviane Lima; Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos; Dissertação para a obtenção do título de mestre em engenharia e tecnologia de materiais na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
65. Nigel, J. M.; *Polymer Foams Handbook: Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide*; Butterworth-Heinemann; Burlington, 2007
66. Hu, Y. H.; Gao, Y.; Wang, D. N.; Hu, C. P.; Zu, S.; Vanoverloop, L.; *Rigid Polyurethane Foam Prepared from a Rape Seed Oil Based Polyol*; J. Appl. Polym. Sci.; 2002; 84; 591-597
67. Kurth, T. M.; PI 9913784-4A
68. Stielau, M. E.; PI 9610395-7A
69. Prociak, A. ; Warszawska, P.; *Cell. Polym.*; 2007; 26(6); 381-392
70. Tu, Y-C.; Kiatsimkul, P.; Suppes, G.; Hsieh, F-H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 2007; 105(2); 453-459
71. dos Santos, R. D.; Filho, R. P.; *Biodegradação: um ensaio com polímeros*; Editora Moara: Itatiba, SP; 2003
72. Thomson, T.; *Design and Applications of Hidrophilic Polyurethanes: Medical, Agricultural and Other Applications*; Technomic Publishing Company Inc.: Lancaster; EUA; 2000; Cap. 3

73. Yeganeh, H.; H-Talemi, P.; *Preparation and Properties of Novel Biodegradable Polyurethane Networks Based on Castor Oil and Poly(ethylene glycol)*; Polym Degrad Stab; 2007; 92; 480-489
74. Lliagadas, G.; Ronda, J. C.; Gália, M.; Cádiz, V.; *Poly(ether urethane) Networks from Renewable Resources as Candidate Biomaterials: Synthesis and Characterization*; Biomacromolecules; 2007; 8; n° 2
75. Chiellini, E.; Corti, A.; Swift, G.; *Biodegradation of Thermally-oxidized, Fragmented Low-density Polyethylenes*; Polym Degrad Stab; 2003; 81; 341-351
76. ASTM D5988-03 - "Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting"
77. Modesti M.; Simioni F.; Munari R.; Baldoiu N.; *Recycling of flexible polyurethane foams with a low aromatic amine content*; Reac Funct Polym; 1995; 26; 157-165
78. Hulme A.J.; Goodhead T.C.; *Cost effective reprocessing of polyurethane by hot compression moulding*; J Mater Process Tech; 2003; 139; 322–326
79. Borda J.; Pásztor G.; Zsuga M.; *Glycolysis of polyurethane foams and elastomer*; Polym Degrad Stab; 2000; 68; 419 – 422
80. Patel M.R.; Patel J.V.; Sinha V.K.; *Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings*; Polym Degrad Stab; 2005; 90; 111-115
81. Radhesh K. C.; Karger-Kocsis J.; *Curing and mechanical behavior of carboxylated NBR containing hygrothermally decomposed polyurethane*; Eur. Polym. J.; 2002; 38; 2231–2237
82. Troev, K.; Atanasov, VI.; Tsevi, R.; Grancharov, G.; Tsekova, A.; *Chemical degradation of polyurethanes. Degradation of microporous polyurethane*

- elastomer by dimethyl phosphonate*; Polym. Degrad. Stab.; 2000; 67; 159-165
83. Gamba, M.; Lápis, A. A. M.; Dupont, J.; Adj. Synth. Catal.; 2008; 350; 160-164
84. www.plastivida.org.br – 30/01/2009
85. Ojeda, T. F. M.; Biodegradabilidade de Materiais Poliméricos; Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo; Faculdade de Agronomia; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre; 2008
86. Galimzyanova, A. R.; Bakirova, I. N.; Valuev, V. I.; Zenitova, L. A.; *Mechanism and Relationships of Chemical Degradation of Rigid Polyurethane Foam*; Russ. J. Appl. Chem.; 2005; 78; no 5; 824-829
87. Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R.; Javni, I.; *Thermosetting Resins From Vegetable Oils*; 57th Annual Technical Conference; S.P.E.; 1999; 1; 888-891
88. Tu, Z. H.; Shim, V. P. W.; Lim, C. T.; Internat. J. Solids. Structures; 2001; 38; 9267-9279
89. Modesti, M.; Zanella, L.; Lorenzetti, A.; Bertani, R.; Gleria, M.; *Thermally Stable Hybrid Foams Based on Cyclophosphazenes and Polyurethanes*; Polym. Degrad. Stab.; 2005; 87; 287-292

ANEXO

O espectro do poliol comercial Voranol, apresentado na Figura 60, indica tratar-se de um poli(oxipropileno) glicol.

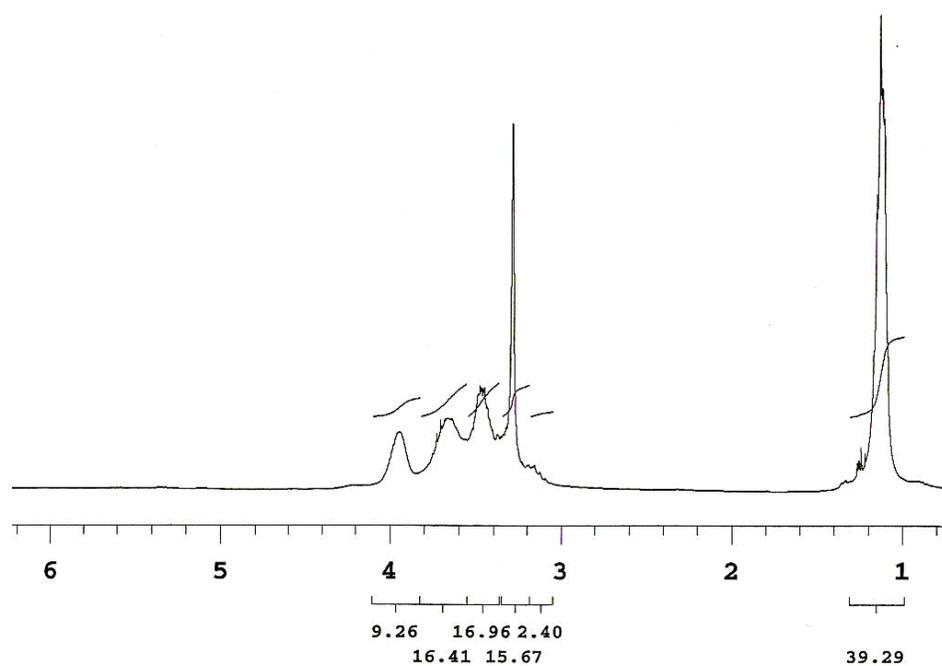


Figura 60: Espectro RMN ^1H do Voranol