

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE POLIURETANO EMPREGANDO POLIOL DE ÓLEO DE
ANDIROBA OBTIDO VIA CATÁLISE ENZIMÁTICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JOÃO ANTONIO PESSOA DA SILVA

Porto Alegre – RS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE POLIURETANO EMPREGANDO POLIOL DE ÓLEO DE
ANDIROBA OBTIDO VIA CATÁLISE ENZIMÁTICA**

JOÃO ANTONIO PESSOA DA SILVA

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em engenharia química.

Área de concentração: Polímeros.

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Coorientador: César Liberato Petzhold

Porto Alegre – RS

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação intitulada “*Desenvolvimento de poliuretano empregando poliol de óleo de andiroba obtido via catálise enzimática*” elaborada por João Antonio Pessoa da Silva, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em engenharia química.

Comissão examinadora:

Prof^a. Dra. Tânia Mara Pizzolato

Prof^a. Dra. Mariliz Gutterres Soares

Prof^a. Dra. Debora Jung Luvizetto Faccin

Dedicatória

Aos meus pais José Vicente e Heloíza Alcina, minhas irmãs Caroline Pessoa e Sabrina

Pessoa e minha companheira Hyrla Silva pelo apoio incondicional.

Agradecimentos

Aos meus pais José Vicente e Heloiza Alcina por sempre estarem ao meu lado;

À minha companheira Hyrla Silva por todos os momentos que estive ao meu lado durante este curso;

Ao Meu orientador Profº Dr. Nilo Cardozo e Coorientador Profº Dr. César Petzhold;

À Profa. Dra. Mariliz Gutterres;

À Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível de Superior – CAPES pelo financiamento da bolsa;

À empresa LNF e ao Professor Dr. Rafael Rodrigues do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos da UFRGS;

Ao Prof. Dr. Luiz Mazzini Fontoura do CIENTEC;

À empresa Miracema-Nuodex;

À empresa Vencorex-chemicals;

Aos amigos do Laboratório de Couro e Meio ambiente - LACOURO;

A todos os membros do Departamento de Engenharia Química – DEQUI que direta ou indiretamente ajudaram nesta pesquisa.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de polioli de óleo de andiroba (POA) e utilizá-lo como matéria prima para a produção de poliuretanos (PUs). A síntese do polioli foi realizada por catálise enzimática com a lipase comercial *Novozym 435*. A reação foi feita em reator de leito fixo, empregando óleo de andiroba e glicerol (GLI) como substrato, em proporção molar 2:1, e *t*-butanol (TB) como solvente. Foram avaliadas as relações solvente:substrato de 50, 100 e 150 % e temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Os produtos da reação, monoglicerídeos (MAGs), diglicerídeos (DAGs) e triglicerídeos (TAGs), foram quantificados através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), índice de acidez (IA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O polioli obtido na condição 50°C e 150 % solvente foi escolhido para a produção dos PUs, devido à sua maior quantidade de MAG (66 %) e menor de DAG (28 %) e TAG (5 %). Os PUs foram produzidos empregando-se polioli, biureto de hexametileno de diisocianato (BHD), dibutil dilaurato de estanho como catalisador e, apenas para produção de espumas, água destilada como agente expensor. Utilizaram-se razões NCO/OH de 0,8 e 1 para os filmes e NCO/OH=1 para as espumas. Na produção das espumas o POA foi combinado com GLI nas proporções de 25 e 50 %. A formação de PU a partir do polioli de andiroba foi confirmada por FTIR e análise termogravimétrica. Os filmes de PU obtidos apresentaram caráter hidrofílico e defeitos de superfície devido à formação de bolhas durante o processo de formação. A resistência à tração dos filmes mostrou-se dependente da quantidade de polioli, não tendo sido possível a obtenção de espumas sem a adição de glicerol. A resistência mecânica das espumas produzidas foi baixa, devido à baixa funcionalidade do POA e a presença de DAG e TAG, porém similar àquela reportada na literatura para alguns outros tipos de espumas de PU. Assim, este trabalho demonstrou a possibilidade da utilização do óleo de andiroba para a produção de PUs e, com base nas propriedades mecânicas dos materiais produzidos e nas características intrínsecas da andiroba, abre novas possibilidades de desenvolvimento de materiais com potencial para aplicações medicinais.

Palavras-chave: monoglicerídeos, andiroba, poliuretano, biomaterial.

Abstract

The goal of this work was to study the synthesis of andiroba oil polyol (AOP) and use it as raw material for the preparation of polyurethanes (PUs). The AOP synthesis was performed by enzymatic catalysis employing the commercial lipase Novozym 435. The reaction was carried out in a fixed bed reactor using andiroba oil and glycerol (GLI) at 1:2 molar ratio as substrate, and t-butanol (TB) as solvent. Solvent:substrate ratios of 50, 100 and 150 % and temperatures of 40, 50 and 60 °C were evaluated. The reaction products, monoglycerides (MAGs), diglycerides (DAGs) and triglycerides (TAGs), were quantified through high performance liquid chromatography (HPLC), acidity index (IA), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The polyol obtained at 50 °C and 150% solvent was chosen for PU production, due to its higher content of MAG (66 %) and lower content of DAG (28 %) and TAG (5 %). PUs were prepared from AOP, hexamethylene diisocyanate biuret (BHD), dibutyl-tin dilaurate as catalyst, and, for the foams, distilled water as blowing agent. NCO/OH ratios of 0.8 and 1 were used for the films. For the foams, NCO/OH = 1 and AOP/GLI blends with 25 and 50 % of glycerol were employed. The formation of PU from the AOP was confirmed by FTIR and thermogravimetric analysis. The obtained PU films presented hydrophilicity and surface defects due to the formation of bubbles during the formation process. The tensile strength of the films was shown to be dependent on the amount of polyol, and it was not possible to obtain foams without the addition of glycerol. The mechanical strength of the foams produced was low, due to the low functionality of the POA and the presence of DAG and TAG, but similar to that reported in the literature for some other types of PU foams. Thus, this work demonstrated the possibility of using andiroba oil for the production of PUs. Besides, based on the mechanical properties of the materials produced and the intrinsic characteristics of andiroba, it opens new possibilities for the development of materials with potential for medicinal applications.

Keywords: monoglycerides, andiroba, polyurethane, biomaterial.

Lista de figuras

Figura 1 - Representação de uma molécula de triglicerídeo	14
Figura 2 - Sementes de andiroba	16
Figura 3 - Modelos de mecanismos enzimáticos.....	21
Figura 4 - Reação reversível das lipases em ésteres: hidrólise no sentido direto e esterificação no sentido inverso	22
Figura 5 - Reações catalisadas por lipases com ésteres de triglicerídeos ⁴⁴	24
Figura 6 - Estruturas do monoacilglicerol	25
Figura 7 - Reação de glicerólise enzimática empregando glicerol e TAG	28
Figura 8 - Reação de formação de PU	32
Figura 9 - Morfologia de domínios rígidos e flexíveis de PU	32
Figura 10 - Exemplos de estruturas de polióis utilizados para produção de PUs.....	34
Figura 11 - Exemplos de compostos com grupos isocianato.....	35
Figura 12 - Estruturas de ressonância do isocianato.....	35
Figura 13 - Reações primárias de adição (a) amina, (b) água, (c) álcool, (d) ácido carboxílico e (e) ureia.....	36
Figura 14 - Reações secundárias com (a) poliuretano, (b) poliureia e (c) poliamida	37
Figura 15 - Exemplos de modificações químicas dos triglicerídeos	40
Figura 16 - Reator confeccionado para a etapa de síntese do polioliol de andiroba....	44
Figura 17 - Aparato experimental utilizado na síntese do polioliol	45
Figura 18 - Curvas de calibração dos padrões de mono, di e trioleína obtidos nas concentrações de 0,2, 0,8, 1,4, 2,0 e 2,6 mg.mL ⁻¹	47
Figura 19 - a) Mistura de polioliol e isocianato sendo derramada sobre placa e b) filme de PU curado	50
Figura 20 - Exemplo da formação da espuma.....	51
Figura 21 - Dispositivos utilizados para ensaios de tração de filmes (a) e compressão das espumas (b)	52
Figura 22 - POA sintetizado na reação enzimática.....	53
Figura 23 - Espectros de IR do óleo de andiroba e do POA.....	54
Figura 24 - Cromatogramas do óleo de andiroba e da primeira reação de glicerólise enzimática realizada em 50°C e 100 % de solvente	55
Figura 25 - Progresso das reações de glicerólise enzimática do óleo de andiroba..	56
Figura 26 - Espuma PU-0 e exemplo de filme com bolhas.....	60

Figura 27 - Espectros de IV das espumas (a) PU-1-0, PU-1-25 e PU-1- 50 e dos filmes (b) PU-08 e PU-1	61
Figura 28 - Gráfico de TG e DTG em atmosfera de N ₂ dos filmes de PU nas razões NCO/OH 0,8 e 1,0 e das espumas PU-1-0, PU-1-25 e PU-1- 50	62
Figura 29 - Determinação do ângulo de contato estático dos filmes de PU sintetizados nas razões NCO/OH de 0,8 (a) e 1 (b)	64
Figura 30 - Perfilometria da superfície dos filmes de PU sintetizados nas proporções NCO/OH de 0,8 e 1	65
Figura 31 - Gráfico do ensaio de tração dos filmes de PU	66
Figura 32 - Gráfico do ensaio de compressão das espumas PU-1-25 e PU-1-50	67

Lista de tabelas

Tabela 1 - Composição do óleo de andiroba	17
Tabela 2 - Produção da amêndoa de andiroba período de 2013-2015.....	19
Tabela 3 - Classificação das enzimas.....	22
Tabela 4 - Valores de K_{ow} para alguns solventes.....	29
Tabela 5 - Extensores de cadeia comumente utilizados na química de PUs.....	38
Tabela 6 - Gradiente da fase móvel utilizado na análise de CLAE-DAD dos produtos da reação de glicerólise enzimática do óleo de andiroba	46
Tabela 7 - Resultado da análise de CLAE dos produtos da glicerólise do óleo de andiroba após 10 ciclos de reação	55
Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados experimentais da glicerólise enzimática do óleo de andiroba.....	57
Tabela 9 - Estimativa do teor de água dos constituintes da reação.....	58
Tabela 10 - Caracterização dos polióis utilizados na síntese dos PUs	59
Tabela 11 - Valores de perda de massa e temperaturas do pico da DTG dos eventos térmicos.....	62
Tabela 12 - Valores de ângulo de contato para os filmes de PU	64

Sumário

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Óleos vegetais.....	14
3.2 Óleo de andiroba	15
3.3 Enzimas.....	20
3.4 Monoglicerídeos	25
3.5 Produção dos monoglicerídeos por rota enzimática.....	26
3.5.1 Efeito da temperatura	27
3.5.2 Efeito do solvente e do substrato	27
3.5.3 Glicerólise enzimática em reatores contínuos	30
3.6 Poliuretanos	31
3.6.1 Polióis.....	33
3.6.2 Isocianatos	34
3.6.3 Extensores de cadeia e agentes de reticulação	38
3.7 Polióis derivados de óleos vegetais	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Materiais.....	42
4.2 Glicerólise enzimática do óleo de andiroba	43
4.3 Caracterização do polioliol de andiroba produzido	45
4.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE-DAD	46
4.3.2 Índice de acidez - IA.....	47
4.3.3 Determinação do índice de hidroxilas (IOH) e da funcionalidade média do polioliol de andiroba	48
4.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	49
4.4 Síntese do poliuretano	49
4.4.1 Síntese dos filmes de PU	49
4.4.2 Síntese de espumas PU.....	50
4.5 Caracterização do PU	51
4.6 Tratamento estatístico dos dados	52

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1 Glicerólise enzimática do óleo de andiroba	53
5.2 Síntese e caracterização dos poliuretanos.....	59
5.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	60
5.2.2 Análise termogravimétrica	61
5.2.3 Ângulo de contato estático	63
5.2.4 Perfilometria da superfície dos filmes.....	64
5.2.5 Análise mecânica	65
6 CONCLUSÃO	68
TRABALHOS FUTUROS.....	69
REFERÊNCIAS.....	70
Anexo 1	78

1 INTRODUÇÃO

O campo de estudo dos recursos naturais de fontes renováveis voltados para produção de materiais tem assumido posição de destaque no mundo científico. A utilização desse tipo de matéria prima está respaldada no menor impacto ao meio ambiente e nas características químicas disponíveis, como princípios bioativos e biocompatibilidade. Nesse contexto, a produção de poliuretanos (PUs) a partir de matérias primas de fontes renováveis é um importante exemplo, uma vez que os PUs são polímeros versáteis, com aplicações que vão desde tintas e revestimentos até biomateriais¹⁻⁴.

Os PUs são formados basicamente pela reação entre um composto contendo pelos menos dois grupos hidroxila, denominado di/poliol, e outro contendo grupos isocianato. O poliol pode ser de origem petroquímica ou de fonte renovável, sendo no último caso obtido geralmente a partir de óleos vegetais (OVs).

A utilização de óleos vegetais para síntese de polímeros considera importantes fatores, como biodegradabilidade, biocompatibilidade, obtenção de materiais mais flexíveis, e o fato de ser uma matéria prima de menor custo e ambientalmente amigável⁵. Para que OVs sejam adequados à síntese de polímeros, devem sofrer transformações químicas para aumento de funcionalidade, sendo transformados em polióis.

Industrialmente, o processo mais empregado para produção de polióis a partir de óleos vegetais é a glicerólise alcalina, que objetiva sintetizar monoglicerídeos (MAGs). Nesse processo, OVs e glicerol são transesterificados em temperaturas na faixa de 180-250 °C, resultando em uma mistura com concentração de MAGs em torno de 40 a 60 %⁶⁻⁸. Entretanto, o uso de catalisadores básicos implica geralmente em baixos rendimentos, alto consumo de energia e corrosão de equipamentos. Outra limitação dos catalisadores alcalinos é que óleos com elevada acidez tendem a reduzir a atividade catalítica e formar grande quantidade de sabão, causando dificuldade de separação e queda no rendimento da reação⁸.

A catálise enzimática surge como interessante alternativa para a obtenção de polióis de OVs. Este processo é realizado pela utilização de lipases, enzimas pertencentes ao grupo das hidrolases, que têm como função natural a hidrólise de grupos éster de triglicerídeos (TAGs). As lipases são extraídas de organismos vivos e

possuem como vantagens a elevada especificidade da reação, a qual não é verificada na maioria dos catalisadores convencionais. Outra importante característica é a temperatura de trabalho, pois enquanto processos convencionais para o mesmo fim operam por volta de 200 °C, as lipases operam entre 40-60 °C, preservando a cor do óleo e incorrendo em menor gasto energético. Em determinadas condições, como excesso de glicerol (GLI) e uso de solventes orgânicos, pode-se favorecer a formação de MAGs, processo conhecido como glicerólise enzimática⁹.

Uma lipase bastante citada na literatura para reações de transesterificação de OV's é a produzida pela *Candida antarctica* do tipo B (CALB)^{9,10}. A CALB é geralmente comercializada na forma suportada, que permite facilidade de separação do meio reacional e utilização em reatores contínuos de leito fixo.

Considerando a temática abordada, o Brasil destaca-se pela diversidade de espécies com potencial para produção de materiais. Evidencia-se o potencial dos OV's disponíveis no país, dentre os quais, grande parte concentra-se na região amazônica. Dessas espécies, a *Carapa guianensis*, da família *Meliaceae*, conhecida popularmente como andiroba¹¹, destaca-se pelas inúmeras propriedades medicinais. Com princípios descobertos no folclore amazônico, as propriedades do óleo, tais como atividade anti-inflamatória, antimicrobiana e ação repelente, entre outras, possuem respaldo científico^{12,11}. O óleo é extraído das sementes e apresenta glicerídeos de ácido oléico (C18:1) como componente majoritário, correspondendo a 57,8 %, seguido de glicerídeos de ácido palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0) com 25,3 e 10,5 %, respectivamente¹³.

Não foram encontrados na literatura trabalhos sobre a produção de poliálcool de óleo de andiroba usando o processo enzimático, assim como polímeros tendo como precursor a matéria prima em questão. Portanto, neste trabalho estudou-se a preparação de poliálcool de óleo de andiroba por glicerólise enzimática e a produção de espumas e filmes de PU a partir do poliálcool obtido. A escolha do método ocorreu considerando a tendência biotecnológica de produção de materiais, onde visa-se não somente a utilização de matéria prima renovável, mas também a utilização de processos ambientalmente amigáveis.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar a catálise enzimática do óleo de andiroba para síntese de polioliol e utilizá-lo para produção de filmes e espumas de Poliuretano (PU).

2.2 Objetivos específicos

- Estudar a glicerólise do óleo de andiroba (OA) via processo enzimático empregando a lipase produzida pela *Candida antarctica* do tipo B e *t*-butanol como solvente;
- Caracterizar e quantificar os produtos da glicerólise enzimática através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), índice de acidez (IA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Selecionar o polioliol de andiroba (POA) mais adequado para síntese de PU e caracterizá-lo através de índice de hidroxilas (IOH);
- Produzir filmes e espumas de PU empregando POA e Biureto de Hexametileno de Diisocianato (BHD);
- Caracterizar os filmes de PU por FTIR, análise térmica (TGA), resistência à tração, ângulo de contato estático e análise perfilométrica da superfície;
- Caracterizar as espumas por FTIR, análise térmica (TGA) e resistência à compressão.

3 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

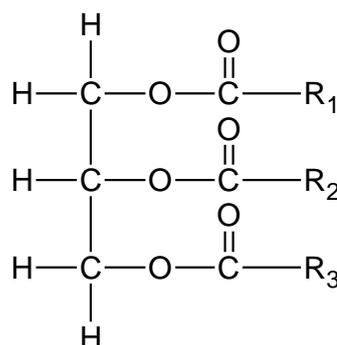
Neste capítulo serão abordados inicialmente aspectos gerais referentes às matérias primas da reação de glicerólise enzimática, com enfoque em conceitos importantes para compreensão das variáveis do processo de síntese de monoglicerídeos. Em seguida, serão apresentados componentes, características e propriedades referentes aos poliuretanos.

3.1 Óleos vegetais

Os óleos vegetais estão incluídos na grande classe dos lipídeos. O termo lipídeos engloba várias substâncias, porém 98 a 99 % corresponde a triacilgliceróis (TAGs), e o restante a monoacilgliceróis (MAGs) e diacilgliceróis (DAGs), fosfolipídeos, cerebrosídeos, esteróis, terpenos, ácidos graxos, etc¹⁴.

Os TAGs são triésteres formados a partir da reação de ácidos carboxílicos de cadeias alifáticas saturadas ou insaturadas com o glicerol¹⁵. As propriedades físicas e químicas desses compostos dependem dos tipos e proporções dos grupos ácidos que os constituem, assim como de suas posições na molécula, pois os substituintes saturados e insaturados provenientes dos ácidos graxos representam mais de 95 % da massa molar dos TAGs¹⁴. A Figura 1 exibe a representação de uma molécula de triacilglicerol (TAG), na qual R₁, R₂ e R₃ representam cadeias alifáticas saturadas ou insaturadas.

Figura 1 - Representação de uma molécula de triglicerídeo



Os TAGs são fundamentais para a alimentação humana, pois fornecem energia e atuam no transporte de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) para o interior das células. São fontes de ácidos graxos essenciais, além de contribuir para o sabor e palatabilidade dos alimentos. Possuem ainda funções tecnológicas, como emulsificantes, texturizantes, umectantes e agentes carreadores de aromas e sabores¹⁴.

3.2 Óleo de andiroba

As espécies *Carapa guianensis* e *Carapa procera* pertencem à família *Meliaceae* e são conhecidas popularmente na Amazônia como andiroba¹⁶.

A andiroba é uma espécie arbórea de crescimento rápido, podendo atingir 55m¹⁷. Possui casca cinzenta, grossa e amarga, folhas alongadas com coloração verde-escuro e flores pequenas de cor creme. Pode ser encontrada desde a América Central até o norte da América do Sul. No Brasil, distribui-se pela bacia amazônica, principalmente nas várzeas próximas ao leito dos rios, sendo encontrada também em locais bem drenados de terra firme¹⁸.

A sua madeira pode ser usada na fabricação de móveis, construção civil, lâminas e compensado, porém a principal aplicação é a extração de óleo de suas sementes. O óleo é comercializado em todas as regiões do país, além de ser exportado para indústrias de cosméticos da França, Alemanha e Estados Unidos^{19,20}.

O período de frutificação da andiroba ocorre, geralmente, entre os meses de janeiro e abril²¹, sendo que em casos isolados já foram observados frutos maduros ao longo do ano¹⁷.

O fruto da andiroba é uma cápsula com quatro valvas de forma globosa ou subglobosa, medindo geralmente entre 5 e 11 cm de diâmetro e pesando entre 90 e 540 g. A quantidade de sementes (Figura 2) no fruto varia de 4 a 16 e essas são liberadas quando o fruto cai no solo^{22,23}. Segundo Ferraz¹⁷, o teor de água das sementes recém-coletadas varia entre 42 e 55 %, 1000 sementes pesam entre 20 e 33 kg e 1 kg pode conter de 30 a 50 sementes. O autor também observou produção de 180-200 kg sementes/planta/ano.

Figura 2 - Sementes de andiroba²⁴



Tradicionalmente, a obtenção do óleo da andiroba é feita de maneira artesanal²³. O beneficiamento das sementes é em geral realizado em comunidades isoladas da região amazônica, com técnicas que são repassadas pela oralidade entre as gerações e que carecem de dados quantitativos sobre rendimento e volume de produção¹⁹.

Estudo realizado por Mendonça e Ferraz¹⁹ em comunidades do estado do Amazonas descreve os métodos utilizados pela população para beneficiamento do óleo de andiroba. Segundo os autores, o processo leva cerca de dois meses e pode ser dividido em três etapas: 1 - Coleta, no qual é realizada a triagem das melhores sementes, seguida de primeiro armazenamento (3-15 dias); 2 - Cozimento das sementes em água (1-3 h), seguido de um segundo período de armazenamento (até 20 dias) e finalizada pela retirada da casca e amassamento das amêndoas. O resultado dessa etapa é uma massa que será usada para extração do óleo; 3 - A massa é colocada sobre uma superfície inclinada e então ocorre o gotejamento do óleo em recipientes. Esta etapa leva cerca de 30 dias e pode ser feita ao sol ou sombra, sendo que o extraído na sombra foi considerado de melhor qualidade, porém mais demorado. Ainda, uma segunda extração por prensagem é raramente empregada. O rendimento foi bastante variado, necessitando de 2 a 11 kg de semente para a obtenção de 1 L de óleo.

O óleo de andiroba possui coloração amarelo claro e é bastante utilizado na indústria de cosméticos (loções, shampoos, hidratantes). A medicina folclórica da região estabeleceu a sua utilização como anti-inflamatório, anti-térmico, anti-reumático e antiparasítico, sendo que atualmente as propriedades medicinais do óleo

de andiroba já possuem respaldo científico. Entre as propriedades que são reportadas na literatura, destacam-se sua atividade antimicrobiana contra as bactérias *Enterococcus aeruginosa*¹² e *Paenibacillus larvae*²⁵, ação anti-inflamatória²⁶ e anti-alérgica e efeito analgésico²⁷. Roma e colaboradores¹¹ verificaram também a ação neurotóxica do óleo de andiroba em carrapatos (*Rhipicephalus sanguineus*), propondo assim um método de combate a esta espécie não agressivo ao ambiente.

Um uso tradicional do óleo de andiroba na região amazônica é a de repelência contra insetos²⁸. Essa propriedade se tornou conhecida quando a Fiocruz desenvolveu a vela de andiroba, capaz de repelir mosquitos que transmitem a dengue e a malária¹⁶, sendo que a sua atividade contra larvas do mosquito *Aedes aegypti*, por exemplo, já foi analisada na literatura²⁹.

A composição graxa do óleo de andiroba foi investigada por Iha *et al.*¹³ e revelou a predominância de ácidos graxos insaturados, como pode ser verificado na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do óleo de andiroba¹³

Ácido graxo	Quantidade (%)
C14:0 (Mirístico)	0,5
C16:0 (Palmítico)	25,3
C18:0 (Estearico)	10,5
C18:1 (Oléico)	57,8
C18:3 cis/cis 9,12 (Linoléico)	5,9
Cadeias saturadas	36,3
Cadeias mono insaturadas	57,8
Cadeias poli insaturadas	5,9

A cadeia produtiva do beneficiamento da andiroba apresenta diversos agentes atuando em uma ou várias etapas, para obtenção desde produtos simples até cosméticos de alto valor agregado. Porém, está concentrada principalmente em comunidades extrativistas da região amazônica, sendo a coleta e extração do óleo feito no ambiente natural. Pinto *et al.*²¹ apresentam características da cadeia produtiva de produtos florestais não madeireiros no contexto dos segmentos existentes dentro da cadeia de beneficiamento da andiroba (Quadro 1).

Quadro 1 – Segmentos e características existentes dentro da cadeia produtiva do beneficiamento das sementes de andiroba²¹

Produtor-coletor	Atua principalmente na coleta ou extração da matéria-prima em seu ambiente natural, em geral, tendo menor participação nas etapas posteriores de processamento.
Associação de produtores	Produtores-coletores organizados em grupo (associação ou cooperativa). Possuem maior capacidade produtiva e atuam em outras etapas da cadeia, gerando produtos de maior valor agregado capazes de atingir o mercado formal.
Intermediários	Realizam o transporte e a revenda do produto florestal de baixo valor agregado, estabelecendo uma ponte entre o produtor-coletor e o mercado. Em geral, não participam do beneficiamento, de modo que seu raio de ação se concentra nos níveis intermediários da cadeia
Indústria e comércio	Operam mais intensamente na fabricação dos produtos com maior valor agregado, como subprodutos alimentícios, fitoterápicos e cosméticos
Consumidor	Público-alvo de todos os subprodutos industrializados e também de grande parte dos (sub)produtos de menor valor agregado. A compra direta do produto florestal sem nenhum beneficiamento é menos frequente.

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB)³⁰, a cadeia de óleos na Amazônia é dominada pelas empresas Natura, com uma planta no município de Benevides/PA, a Beraca Sabará Químicos e Ingredientes S.A., com sede no município de Ananindeua/PA, e a Amazon Oil Industry, também situada no município de Ananindeua/PA.

Um dos grandes problemas enfrentados para o beneficiamento mais eficiente pelas indústrias é a qualidade da matéria-prima proveniente das comunidades extrativistas, que apresentam constantes oscilações na qualidade em função do emprego de técnicas de armazenamento e extração rudimentares³⁰.

Assim, a parceria entre as indústrias e as comunidades extrativistas tem sido uma política adotada, tanto para a transferência de tecnologia, como equipamentos e treinamentos com objetivo de melhorar a qualidade da matéria prima, quanto para tornar a utilização da espécie mais racional, uma vez que ocorrem conflitos de interesses com grupos de exploração da madeira. No estado do Amazonas existe inclusive um decreto (25.044/2005) que proíbe o licenciamento do corte, transporte e

comercialização da madeira de andiroba, considerando “a importância da conservação de árvores das espécies que apresentam potencial econômico para obtenção de produtos florestais não madeireiros, especialmente produção de óleos de valor econômico superior à madeira”³¹.

Uma das formas de parceria é o cadastramento das famílias, de modo que é feito o rastreio do óleo ou semente até a destinação final³². As indústrias, em geral, adquirem o óleo bruto de andiroba, sendo que algumas ainda compram a semente e realizam a extração e processamento em suas unidades industriais³⁰.

A comercialização do óleo artesanal para posterior refino nas unidades industriais tem sido incentivado em função do menor custo logístico, uma vez que o volume a ser transportado é menor (de amêndoa para óleo)³⁰.

Estatísticas sobre produtividade do óleo de andiroba são bastantes escassas. Relatórios sobre extração vegetal e Silvicultura do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) fornecem estimativas da produtividade (Tabela 2) da amêndoa de andiroba no período de 2013 a 2015 em alguns estados.

Tabela 2 – Produção da amêndoa de andiroba período de 2013-2015³³⁻³⁵

Andiroba	2013		2014		2015	
	Produção (t)	Valor (mil reais)	Produção (t)	Valor (mil reais)	Produção (t)	Valor (mil reais)
Rondônia	73	218	80	239	80	239
Amazonas	69	606	64	530	79	599
Pará	15	91	14	105	11	91
Maranhão	19	94	18	21	17	88

A CONAB destaca que os dados apresentados pelo IBGE estão distantes dos reais. No documento Proposta de Preços Mínimos (SAFRA 2015/2016)³⁰ a CONAB destaca uma informação obtida junto a fornecedores e extrativistas qualificados, em que somente uma indústria de processamento de óleos oriundos de produtos extrativos no estado do Pará comprou aproximadamente 800 toneladas de semente de andiroba em 2013, quantidade 5,4 vezes superior à produção levantada pelo IBGE para todo o país no mesmo ano.

3.3 Enzimas

Enzimas são proteínas com atividade catalítica e constituídas de longas cadeias de aminoácidos. São produzidas por células vivas que viabilizam processos orgânicos metabólicos³⁶. Através de um complexo mecanismo as enzimas interagem com uma substância, denominada substrato, e a convertem em um produto.

Algumas enzimas possuem atividade dependente apenas de sua estrutura molecular, porém outras necessitam de estruturas não peptídicas, genericamente chamadas cofatores. Os cofatores possuem natureza química variável, podendo, por exemplo, ser íons metálicos, como o Fe^{2+} , ou uma molécula orgânica chamada coenzima (vitaminas que funcionam como carregadores de elétrons ou grupos químicos).

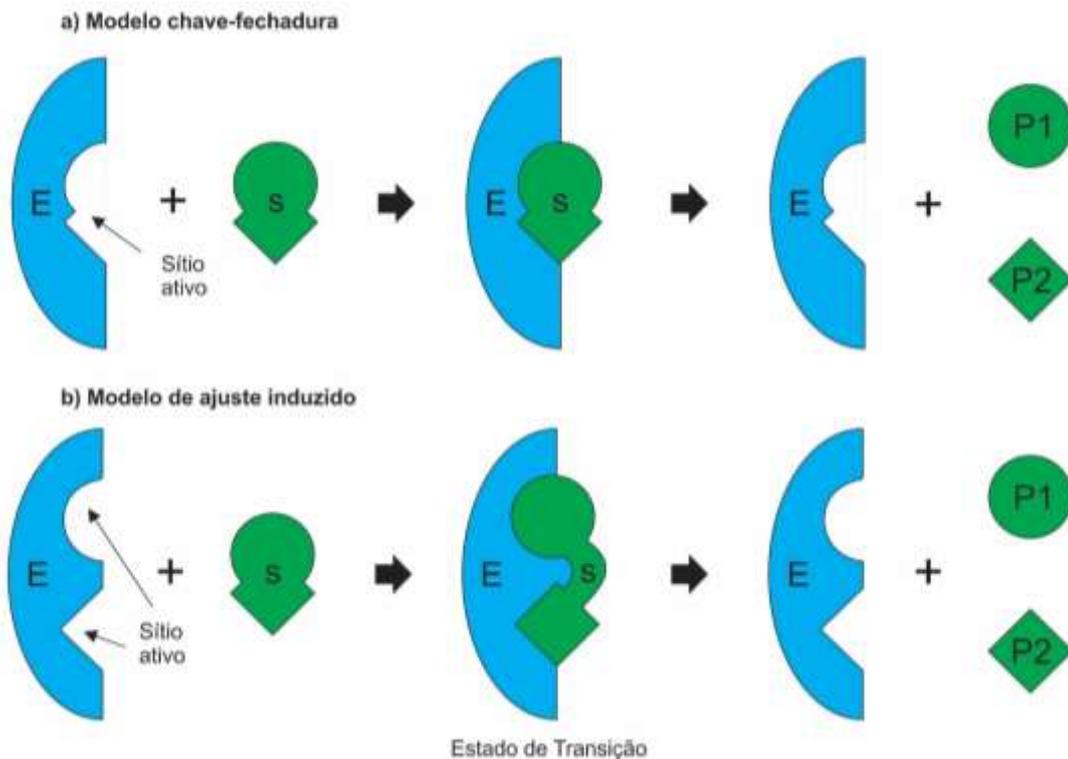
A especificidade é a principal característica das enzimas. Essa propriedade pode ser atribuída a necessidade do substrato de complementar a geometria das cadeias da enzima e de possuir afinidade química (hidrofílica/hidrofóbica) com estas.

O mecanismo de funcionamento das enzimas foi primeiramente proposto por Emil Fisher, em 1894, sendo denominado modelo chave-fechadura³⁷. Segundo ele, enzimas e substratos exibem formas geométricas complementares, tornando o acoplamento entre as substâncias único e preciso. Os dois se encaixam em uma região denominada sítio ativo e, após, a reação ocorre e desfaz-se a montagem com consequente liberação dos produtos. Como o acoplamento entre enzima e substrato depende da forma destes, determinada enzima será compatível apenas com alguns substratos, resultando daí a elevada especificidade desses catalisadores. Atualmente esse modelo está obsoleto, pois falha em explicar as mudanças sofridas pelo substrato para estabilizar o estado de transição, como quebra de átomos e ligações e aproximação de grupos reativos.

Em 1958 Daniel E. Koshland Jr. propôs o modelo do encaixe induzido, uma modificação do chave-fechadura³⁸. Nesse modelo, enzima e substrato não necessariamente se encaixam, ao contrário do anterior no qual a estrutura é rígida. Na interação, as espécies alteram continuamente as configurações dos sítios ativos, de maneira que as posições potenciem a ação catalítica da enzima. O sítio ativo modifica-se continuamente até que o substrato esteja completamente ligado, e neste momento a conformação final e a carga são determinadas. Dessa maneira, somente

as moléculas com os grupos funcionais corretos nas configurações corretas podem ser induzidas ao ajuste no local ativo da enzima. A Figura 3 esquematiza os modelos chave-fechadura e de encaixe induzido.

Figura 3 - Modelos de mecanismos enzimáticos



As enzimas são classificadas em seis grandes grupos, normatizadas por um comitê especializado, o *Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology* (IUBMB)³⁹. Uma nomenclatura, com padrão EC (*Enzyme Commission*) acompanhada de 4 dígitos “X.Y.Z.W”, identificam a classe (X), sub-classe (Y), sub-subclasse (Z) e a enzima propriamente dita (W). A Tabela 3 exibe a classificação das enzimas e as respectivas reações catalisadas.

Tabela 3 - Classificação das enzimas³⁹

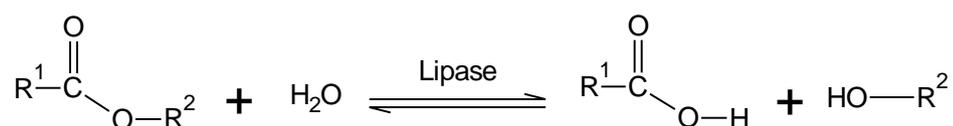
Nomenclatura	Classe	Reação catalisada
EC 1	<u>Oxirredutases</u>	Oxirredução
EC 2	<u>Transferases</u>	Transferência de grupos entre moléculas
EC 3	<u>Hidrolases</u>	Hidrólise de ligações covalentes
EC 4	<u>Liases</u>	Adicionam ou clivam ligações duplas, retirando ou adicionando grupos funcionais
EC 5	<u>Isomerases</u>	Modificação de moléculas para isômeros
EC 6	<u>Ligases</u>	Reações de condensação, com consumo energia sob a forma de ATP ou outro composto trifosfato

Dentre a variedade de enzimas utilizadas em reações catalisadas, as lipases (EC 3.1.1.3), do grupo das hidrolases⁴⁰, são amplamente utilizadas no processamento industrial de óleos e gorduras, devido à sua habilidade de hidrolisar lipídeos.

As lipases podem ser extraídas de uma variedade de tecidos animais e vegetais, porém, a grande maioria é obtida de microrganismos. Neste contexto, avanços nas tecnologias de engenharia genética têm contribuído para o desenvolvimento de linhagens capazes de prover enzimas de maior qualidade e alta produtividade⁴⁰⁻⁴².

As lipases possuem aplicações na indústria de alimentos, especialmente na produção de surfactantes, que se deve em parte por catalisarem substratos hidrofóbicos mesmo sendo solúveis em água. A Figura 4 exhibe a reação base executada pelas lipases. A quantidade de água do meio reacional é um dos fatores determinantes para o equilíbrio da reação no sentido da hidrólise ou esterificação.

Figura 4 - Reação reversível das lipases em ésteres: hidrólise no sentido direto e esterificação no sentido inverso



A versatilidade de trabalhar em diferentes meios (aquoso e não aquoso), controle dos produtos (régio e estereoseletividade) e possibilidade de catálise de diferentes reações faz das lipases potenciais catalisadores para a indústria. Essa

propriedade é conhecida como promiscuidade catalítica, e as lipases são extensivamente descritas na literatura por isso^{42,43}.

A promiscuidade catalítica indica que a enzima pode catalisar reações químicas alternativas, em condições diversas e em diferentes substratos. Pode ser dividida em três grupos^{42,43}:

- *Promiscuidade de condição*: atividade catalítica em condições diferentes das naturais, como meio anidro, temperaturas elevadas e pH;
- *Promiscuidade do substrato*: catálise de reações específicas em diversos substratos;
- *Promiscuidade catalítica*: capacidade do sítio ativo de prover catálise química em diferentes estados de transição. Esse tipo pode ser acidental, no qual uma reação secundária é realizada por uma enzima selvagem, ou induzida, em que uma nova atividade enzimática induzida por mutação promove atividade catalítica.

Como já mencionado, a atividade natural das lipases é a hidrólise da ligação éster do triglicerídeo na presença de moléculas de água para produzir glicerol e ácidos graxos, porém, sob determinadas condições, outros produtos podem ser obtidos. A Figura 5 exhibe exemplos de reações catalisadas por lipases.

Figura 5 - Reações catalisadas por lipases com ésteres de triglicerídeos⁴⁴

a) Acidólise



b) Alcoólise



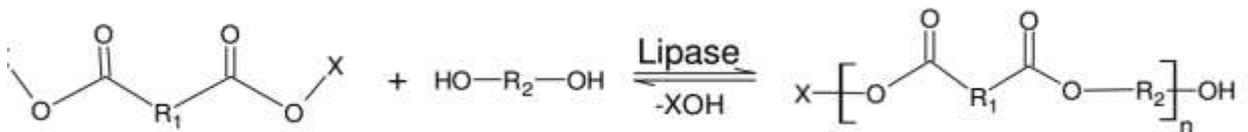
c) Troca de Éster



d) Aminólise



e) Policondensação



R_n =alquila

X=H, alquila, halogenetos de alquila, vinila, etc.

A policondensação é um interessante exemplo de como as lipases podem ser usadas para a síntese de polímeros⁴⁵. A maioria dos processos industriais para poliésteres, por exemplo, emprega catalisadores químicos não renováveis a temperaturas elevadas, ocasionando reações secundárias indesejadas. Além disso, a baixa seletividade e os resíduos dos catalisadores metálicos acabam tornando os polímeros sintetizados não adequados para determinadas aplicações, como na área médica e alimentação⁴⁶. Dessa forma, a utilização das lipases representa uma vantagem frente aos catalisadores químicos convencionais, pois são derivadas de organismos biológicos e operam em condições amenas. É importante destacar que um problema ainda enfrentado é a baixa taxa de reação comparada a processos não

enzimáticos, que se deve, em parte, ao limite imposto pela temperatura de desnaturação da enzima. Também, a concentração da enzima no meio reacional pode ser pequena, em função da baixa solubilidade nos sistemas hidrofílico/hidrofóbico⁴⁵.

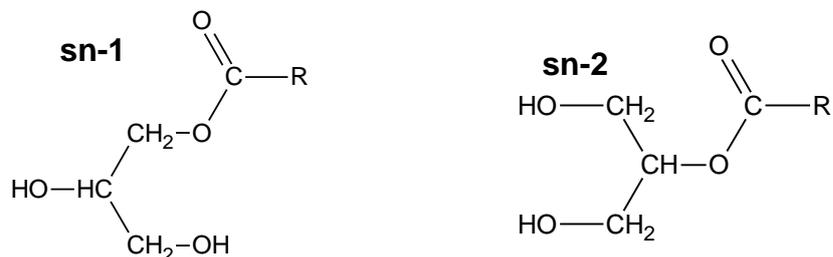
3.4 Monoglicerídeos

Uma corrente aplicação das lipases é a catálise de óleos vegetais para produção de monoglicerídeos (MAG) e diglicerídeos (DAG), compostos amplamente utilizados nas indústrias farmacêuticas, de alimentos e de cosméticos.

Os MAGs possuem status GRAS (Generally Recognized as Safe) pela FDA (Food and Drug Administration – USA), por não serem agressivos quando ingeridos ou apresentarem irritações à pele⁴⁷.

Os MAGs são basicamente monoésteres resultantes da reação entre uma molécula de ácido graxo e uma de glicerol. Devido às hidroxilas disponíveis e às longas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, os MAGs apresentam comportamento hidrofílico-hidrofóbico⁴⁸. Existem nas duas formas isoméricas⁹, conforme Figura 6.

Figura 6 - Estruturas do monoacilglicerol⁹



O processo mais amplamente empregado para produção de MAGs é a glicerólise alcalina, na qual a reação entre óleos vegetais e glicerol (GLI) é realizada utilizando catalisadores básicos (CaOH, CaO e NaOH) a temperaturas em torno de 200-250 °C.

A transesterificação por glicerólise alcalina implica em baixos rendimentos, resultando em uma mistura com concentração de MAGs em torno de 40 a 60 %^{6-9,49}, além de alto consumo de energia e corrosão. Outra desvantagem é que óleos com elevada acidez tendem a reduzir a atividade catalítica e formar grande quantidade de sabão, o qual tem difícil segregação e causa queda no rendimento da reação. Como potencial forma de reduzir essas desvantagens, a utilização da rota enzimática para obtenção de MAGS pela transesterificação de óleos vegetais tem sido objeto de muitos estudos^{7,9,10,50}.

3.5 Produção dos monoglicerídeos por rota enzimática

A catálise enzimática constitui uma vantagem em relação à alcalina quando são comparados o consumo energético e a degradação provocada pela elevada temperatura⁹.

O uso de lipases em processos industriais ainda está em desenvolvimento, sendo a principal barreira o alto custo quando comparado aos catalisadores de esterificação⁵¹. Entretanto, muitos trabalhos têm sido realizados visando encontrar melhores condições operacionais de modo a tornar o processo enzimático menos oneroso. Em muitos deles é utilizada a Novozym 435^{7,18,54,88,92}, uma lipase de *Candida antarctica* do tipo B imobilizada em poliacrilato, desenvolvida pela empresa Novozymes®⁵².

A imobilização é uma estratégia adotada para reduzir os custos do processo enzimático. Com essa técnica é possível aumentar a atividade da enzima de maneira significativa³⁶ e também evita-se a formação de agregados orgânicos, como ocorre quando a enzima é colocada isolada no meio. Além disso, a maior resistência mecânica do suporte facilita a retirada do meio reacional através de métodos físicos, como filtragem, centrifugação e precipitação^{36,53}, o que também permite o reuso da enzima por diversos ciclos⁵⁴⁻⁵⁷.

A síntese de MAGs por via enzimática é um processo que requer controle das variáveis, como temperatura, quantidade de glicerol, óleo, presença de água e presença de solventes. A seguir serão abordados os efeitos desses parâmetros.

3.5.1 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura na estrutura das enzimas é complexo. Em geral, as lipases apresentam estreita faixa de trabalho em termos da temperatura quando comparadas aos catalisadores alcalinos.

A taxa da reação catalisada por uma enzima é aumentada devido à diminuição da energia de ativação. Se a conformação da enzima não sofrer modificações com o aumento da temperatura, a taxa das reações deve seguir a equação de Arrhenius e, portanto, a elevação da temperatura aumenta o rendimento da reação⁵⁸⁻⁶⁰.

Em temperaturas elevadas podem ocorrer danos à estrutura da enzima e consequente perda de atividade catalítica^{57,61}. O aumento provoca maior agitação das moléculas, porém, ultrapassando certo limite, a agitação se torna tão intensa que a estrutura espacial da enzima se rompe, destruindo os sítios ativos. Dessa forma, nas reações enzimáticas a taxa aumenta até um máximo, a partir do qual começa a decrescer.

A elevação da temperatura também pode reduzir a viscosidade da mistura, aumentar a solubilidade e o processo de difusão entre os substratos, assim, limitações de transferência de massa podem ser reduzidas acarretando em ganhos na taxa da reação.

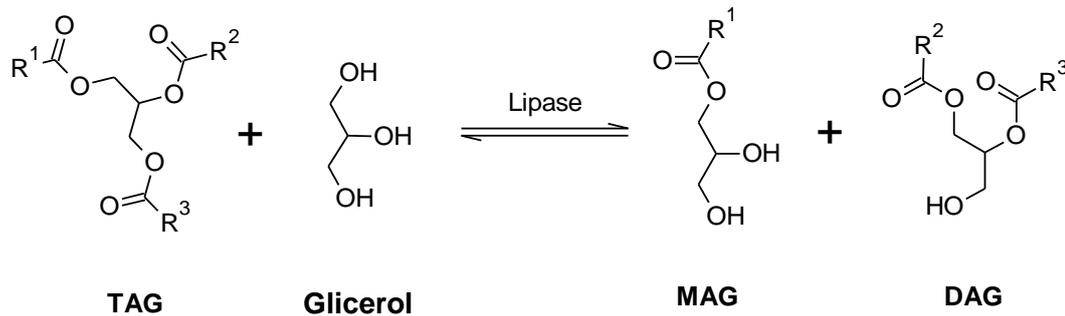
Diversos trabalhos descrevem os efeitos da temperatura na síntese de MAGs^{44,58,62,63}. As temperaturas utilizadas variam de 30 a 70 °C.

3.5.2 Efeito do solvente e do substrato

O substrato da reação para síntese de MAGs é basicamente composto de água, óleo vegetal e glicerol.

A reação de glicerólise enzimática caracteriza-se pela migração de grupos acila do TAG para o glicerol, resultando em MAG e DAG, conforme representado na Figura 7. A estequiometria ideal para a reação entre glicerol e TAGs é 2:1, no qual 3 mols de MAG são formados, porém, na prática, também são obtidas quantidades expressivas de DAGs.

Figura 7 - Reação de glicerólise enzimática empregando glicerol e TAG



A razão glicerol/óleo já foi amplamente estudada na literatura^{44,48,58,64}. É conhecido que o excesso de glicerol favorece a formação de MAGs. Porém, problemas de transferência de massa podem ocorrer quando do uso de elevada quantidade de glicerol, em função do aumento excessivo da viscosidade do meio e da não solubilidade do óleo vegetal, que tende a adsorver na superfície do suporte da enzima e bloquear os sítios ativos^{58,61,62,65,66}. Neste caso, um solvente pode ser adicionado para evitar a separação das fases.

O solvente deve ser capaz de solubilizar tanto a fase apolar (óleo) quanto a polar (glicerol). A quantidade deve ser adequada, pois o excesso pode provocar redução na concentração de substrato e conseqüente queda no rendimento da reação⁶³. Outro fator importante é a polaridade, pois solventes de elevada polaridade podem ocasionar o deslocamento da camada de água adsorvida na enzima, a qual é essencial para manutenção da estrutura e da atividade.

Em meio anidro as enzimas são rígidas, enquanto que em ambiente aquoso a estrutura das proteínas pode se tornar tão flexível a ponto de se desmontar. A rigidez da enzima em meios anidros resulta em catálise ineficiente, uma vez que isso impede a formação do complexo enzima substrato⁶⁷.

Em reações de síntese de MAGs, por exemplo, a quantidade de água deve ser minimizada, pois favorece a reação de hidrólise e conseqüente formação de ácidos graxos livres, conforme já pontuado na Seção 3.2. Nesse contexto, é importante destacar o trabalho de Zacks e Klibanov⁶⁸, os quais estudaram reações enzimáticas em solventes de diferentes polaridades e verificaram que a atividade catalítica é mantida mesmo em teores de água de 1%. Segundo os autores, isso ocorre devido à enzima necessitar apenas de uma monocamada de água, denominada “água essencial”.

A eficiência do solvente pode ser avaliada através do coeficiente de partição, grandeza que expressa a tendência de uma substância se dissolver em uma fase polar ou apolar. O coeficiente de partição é determinado pela partição de um sistema em equilíbrio entre uma fase hidrofóbica e outra hidrofílica, normalmente expresso como coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}). O valor de K_{ow} será maior quanto mais apolar for o composto e menor ou negativo para compostos mais polares. No caso de lipídeos, o sistema 1-octanol (hidrofóbico) e água, em proporção aproximada de 2 % de octanol (vol/vol) e previamente saturados com o par em equilíbrio, é geralmente usado como referência⁶⁹⁻⁷¹. A Tabela 4 exhibe valores de coeficiente de partição para alguns solventes na mistura padrão 1-octanol/água, sendo que solventes com maiores valores de coeficiente de partição seriam melhores solventes para os lipídeos.

Tabela 4 - Valores de K_{ow} para alguns solventes⁷²

Solvente	K_{ow}
Acetonitrila	0,46
Etanol	0,50
Acetona	0,58
Isopropanol	1,12
2-butanona	1,95
t-butanol	2,24
3-pentanona	6,61
t-pentanol	7,76
Clorofórmio	93,33
Tolueno	537,03
n-hexano	10.000,00
n-heptano	31.622,78
Iso-octano	141.253,75

O t-butanol tem se revelado um excelente solvente para reações enzimáticas^{10,61,73}. Nesse sistema, o glicerol é solúvel e os efeitos negativos de transferência de massa e solubilidade podem ser reduzidos, possibilitando maior rendimento da reação^{54,74}.

3.5.3 Glicerólise enzimática em reatores contínuos

A utilização dos reatores de fluxo contínuo empregando lipases tem se revelado tecnicamente viável. As principais vantagens relatadas são maior tempo de atividade da enzima e eficiência na conversão^{63,74}. Em termos operacionais, os reatores de fluxo contínuo enzimáticos não possuem o inconveniente da necessidade de separação da enzima do meio, observada nos reatores de batelada. Isso reduz as perdas e conseqüentemente torna o emprego de lipases economicamente atrativo. Na literatura podem ser encontrados alguns trabalhos que demonstram a viabilidade do processo contínuo frente ao de batelada enzimático^{10,44,50,63}.

Um trabalho de *scale up* realizado por Damstrup *et al.*¹⁰ demonstrou a viabilidade da catálise enzimática de óleos em larga escala. Os autores estudaram a reação de glicerólise enzimática do óleo de girassol em reator de leito fixo (PBR), empregando a enzima Novozym 435, razão molar glicerol/óleo de 4 a 5:1 e mistura de *t*-pentanol e *t*-butanol como solventes. Com apenas 20 min de tempo de residência verificaram teor de 50-55 % de MAGs. Os autores também reportaram que a enzima manteve atividade catalítica por 92 dias, o que correspondeu a capacidade de produção 2000 L de MAG por kg de enzima.

Barrios⁴⁴ também obteve bons resultados em reações de glicerólise do óleo de soja empregando *t*-butanol e a Novozym 435. O autor comparou o sistema batelada (8 horas) e contínuo (tempo de residência de 20 min) na temperatura de 40°C e verificou maior seletividade para MAGs no processo contínuo, apesar da maior conversão do processo em batelada.

Conforme já mencionado, o uso de solvente na reação enzimática é importante, porém seu efeito é ainda maior quando o processo é executado em reatores contínuos. Esse efeito pode ser confirmado em trabalho realizado por Yang *et al.*⁶³. Esses autores estudaram a glicerólise enzimática de óleo de girassol empregando a enzima Novozym 435, em batelada e em reator PBR. Os autores verificaram que no primeiro sistema o rendimento foi 60 a 70 % em 2 h de reação e no modo contínuo acima de 70 % com 30 a 40 min de tempo de residência. Os autores também verificaram que a influência do solvente ocorre de maneira muito mais acentuada no PBR do que no sistema batelada. As condições otimizadas para o sistema contínuo foram de 40 °C, razão glicerol/óleo 4:1 (mol/mol) e tempo de residência de 45 min.

Além disso, um importante dado obtido foi a estabilidade do sistema contínuo, em que a lipase utilizada manteve-se com eficiência na conversão por 31 dias.

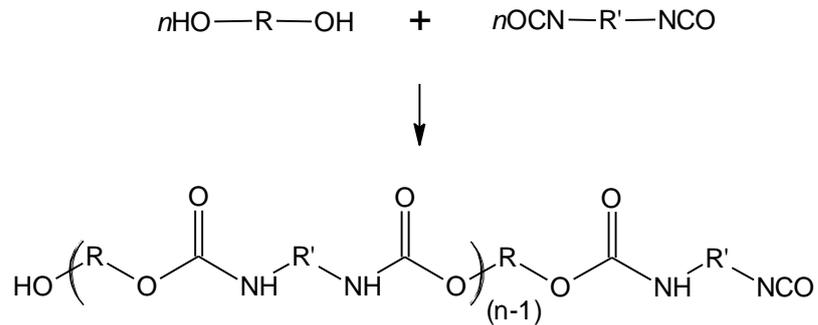
Em contrapartida, o trabalho realizado por Freitas *et al.*⁵⁰ permite verificar o efeito da não utilização de solventes. Esses autores realizaram a glicerólise enzimática do óleo de babaçu empregando a lipase *Burkholderia cepacia*. Testaram primeiramente o sistema batelada, livre de solvente, nas razões glicerol/óleo de 5 a 15 e faixa de temperatura de 40 a 50 °C e encontraram condições otimizadas (glicerol/óleo 15:1 mol/mol e temperatura de 50 °C), nas quais obtiveram 60 % de MAG no produto final. As mesmas condições aplicadas no sistema contínuo resultaram em MAGs com concentração variando de 25 a 33 %. Apesar disso, uma importante verificação dos autores foi a estabilidade do sistema, em que durante 6 dias não houve perda significativa da atividade catalítica e a meia-vida do catalisador foi de 50 dias.

Considerando o pesquisado na literatura, neste trabalho optou-se pela utilização do sistema contínuo de glicerólise enzimática, além de solvente *t*-butanol e a não utilização de água, buscando-se dessa forma favorecer a reação de esterificação da lipase.

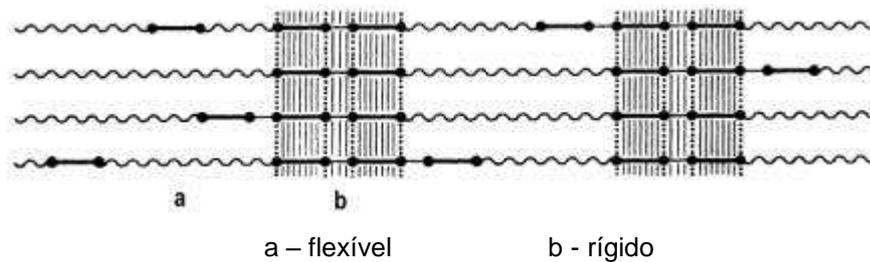
3.6 Poliuretanos

Os poliuretanos (PUs) foram primeiramente desenvolvidos no contexto da segunda guerra mundial por Otto Bayer e colaboradores, em 1937, na extinta companhia química I.G Farben. Estão entre os polímeros mais versáteis da vida moderna, sendo notável sua presença em sistemas de isolamento térmico, fibras para a produção de roupas, bancos de automóveis, tintas e revestimentos, adesivos, entre outras aplicações⁴.

Os PUs são formados basicamente a partir da reação entre um composto bifuncional contendo grupos hidroxila e um di/polisocianato. O grupo uretano é o que caracteriza o polímero, porém podem estar presentes na cadeia hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster, éter, amida, ureia, entre outros. Industrialmente, os PUs são sintetizados através de reação exotérmica, rápida e que pode ser catalisada (ver Figura 8).

Figura 8 - Reação de formação de PU

A estrutura dos PUs pode variar de linear e flexível a redes altamente reticuladas. Os PUs lineares são formados por blocos rígidos e flexíveis (ver Figura 9), nos quais as cadeias flexíveis estão associadas a um polioli de cadeia longa (com massa molar em torno de 300 a 10000 Daltons), enquanto que os blocos rígidos estão relacionados ao isocianato e compostos de baixa massa molar denominados extensores de cadeia.

Figura 9 - Morfologia de domínios rígidos e flexíveis de PU⁷⁵

Os blocos rígidos adquirem essa característica devido à interação de ligações de hidrogênio uretânicos e carbonilas uretânicas, e ainda com outros grupos polares que podem estar presentes, o que confere cristalinidade e polaridade a este segmento⁴.

Os PUs rígidos apresentam alta densidade de ligações cruzadas, característica que pode ser obtida utilizando-se como agentes de reticulação tanto isocianatos polifuncionais ou, comumente, polióis de baixa massa molar com funcionalidade ≥ 3 . Esse tipo de PU em geral não apresenta estrutura dividida em segmentos⁷⁵.

Outros componentes podem ser adicionados para melhoramento de propriedades ou definição de características específicas, como extensores de cadeia

ou agentes de reticulação, surfactantes, expansores, compostos anti-chama, entre outros.

A seguir serão apresentadas informações gerais sobre alguns dos principais componentes das formulações de PUs (isocianatos, extensores de cadeia e polióis), sendo que na Seção 3.5, em função do foco principal deste trabalho, será apresentada uma revisão específica sobre polióis de origem vegetal.

3.6.1 Polióis

O termo polioliol refere-se a estruturas que contenham dois ou mais grupos hidroxila. Por questão de nomenclatura, é necessário fazer a distinção dos polióis em dois grupos⁷⁶.

No primeiro estão os compostos de baixa e definida massa molar, que podem ser bi ou multifuncionais. Exemplos são o propileno glicol, etileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, glicerol, etc. Esses compostos são tipicamente usados como extensores de cadeia ou agentes de reticulação⁷⁶.

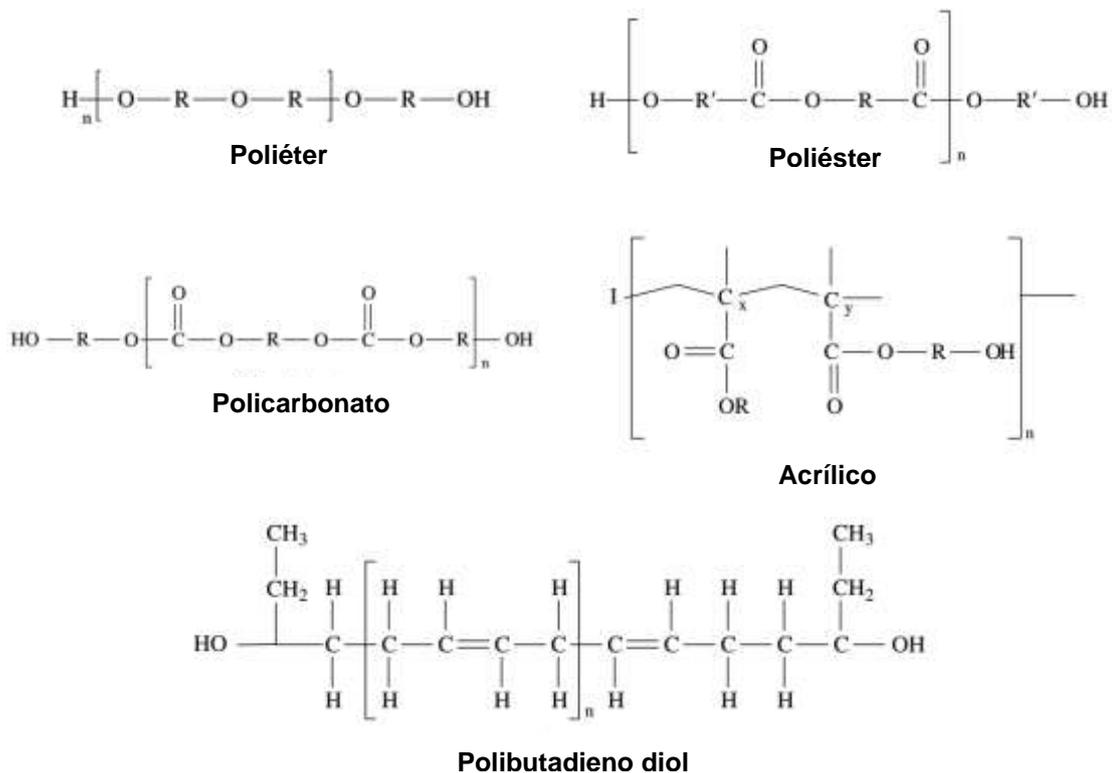
No segundo grupo estão os oligopolióis, caracterizados por uma massa molar maior, variando de 300 a 10000 Daltons, com 2-8 grupos OH/molécula⁷⁶. Os oligopolióis são os polióis de principal interesse para síntese de PUs.

Em geral, os polióis constituem a matéria prima mais utilizada para a síntese de PUs, com frações em peso, por exemplo, que chegam a 70 % em espumas flexíveis⁴. Dessa forma, são fundamentais para a característica do produto final, conferindo flexibilidade e propriedades químicas, como resistência a solventes, intempéries e hifrofilicidade, em função das longas cadeias carbônicas apolares.

Para a síntese de PUs, é importante realizar previamente a caracterização dos polióis, com o objetivo de quantificar as hidroxilas disponíveis para reagir com o isocianato. Podem ser citados o índice de hidroxilas (IOH), que expressa a quantidade de grupos hidroxila aptos a reagir, o percentual de hidroxilas (OH %), que representa a quantidade gravimétrica de grupos OH presentes em uma molécula de polioliol, e a funcionalidade, que define o número de grupos hidroxila por molécula de polioliol. O conhecimento desta última propriedade é importante para determinação do ponto de gel da reação ou para prever o grau de reticulação do PU a ser produzido.

Vários tipos de polióis são utilizados na fabricação de poliuretanos, como o polietileno glicol (PEG), poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polióis acrílicos e polióis de hidrocarbonetos^{4,76,77}. A Figura 10 apresenta exemplos de polióis comumente utilizados para a produção de PUs.

Figura 10 – Exemplos de estruturas de polióis utilizados para produção de PUs⁴



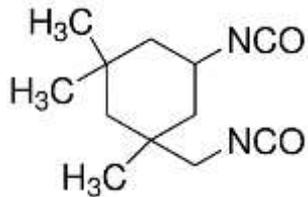
3.6.2 Isocianatos

Os isocianatos são compostos orgânicos que apresentam radicais NCO ligados à cadeia carbônica. Reagem com compostos que possuam hidrogênios ativos, como polióis, água, aminas, etc. Podem ser alifáticos, aromáticos, cicloalifáticos ou policíclicos, sendo que comercialmente os aromáticos são os mais utilizados devido ao baixo custo⁷⁸.

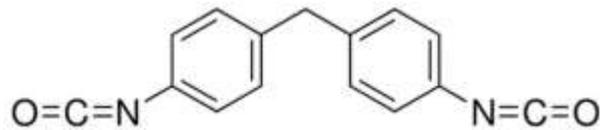
Na síntese de PU os mais comuns são o difenilmetano diisocianato (MDI), o tolueno diisocianato (TDI) e o hexametileno diisocianato (HDI). Outros menos comuns são o naftaleno diisocianato (NDI) e isoforona diisocianato (IPDI). Na Figura 11 são

apresentados exemplos de estruturas químicas de isocianatos utilizados na síntese de PUs.

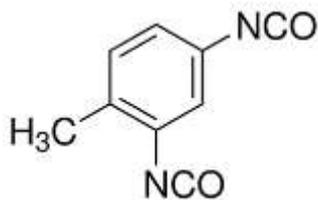
Figura 11 - Exemplos de compostos com grupos isocianato⁷⁹



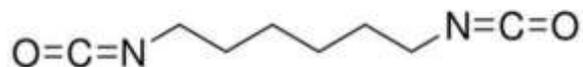
IPDI – Isoforona diisocianato



MDI – 4,4' Difenilmetano Diisocianato



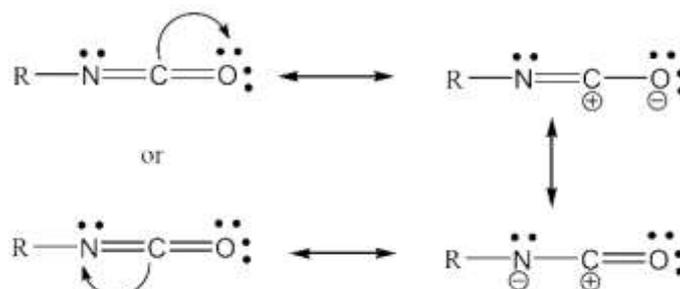
TDI – 2,4 Tolueno Diisocianato



HDI – Hexametileno Diisocianato

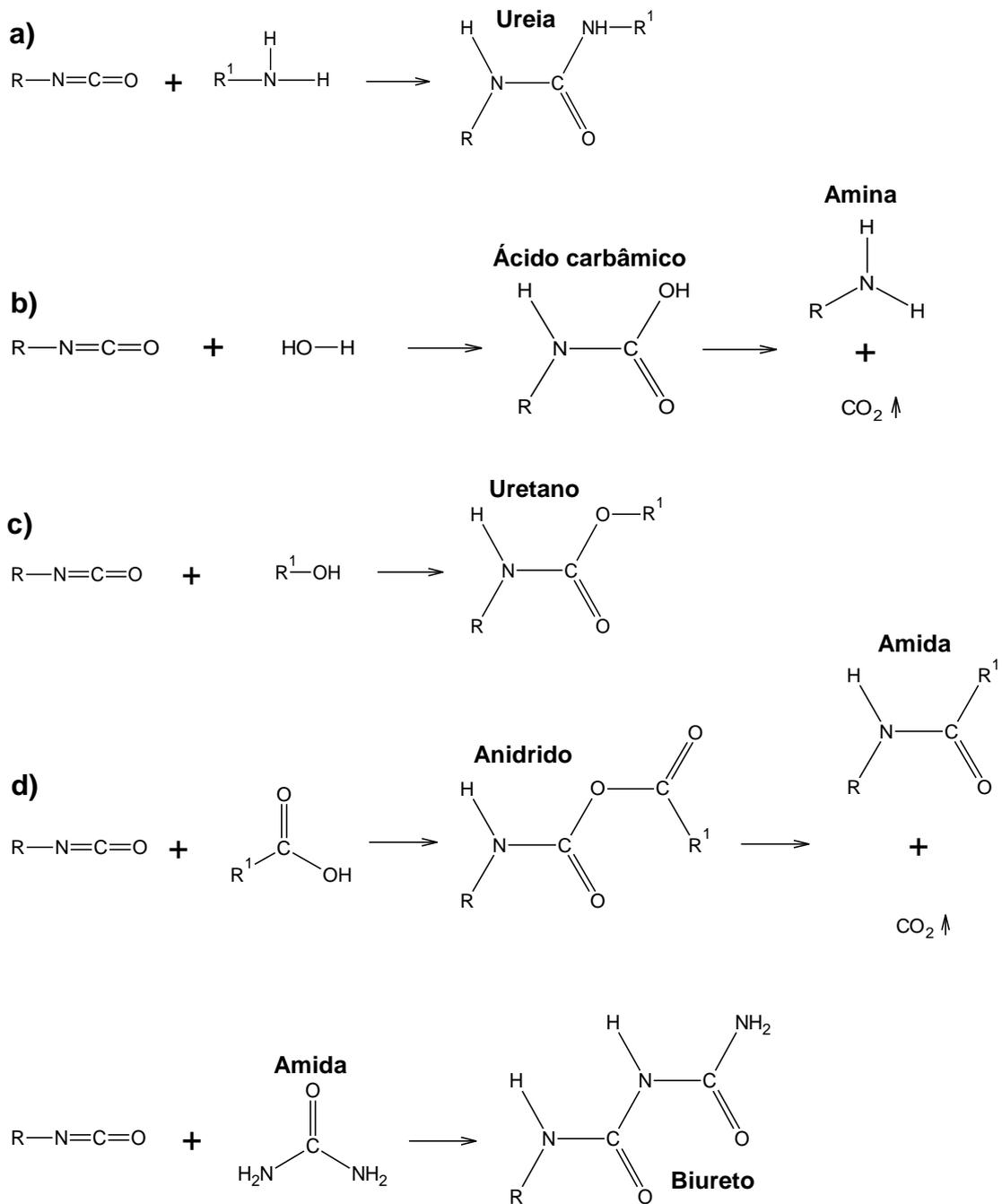
A reatividade do isocianato é governada pelo caráter eletrofílico do átomo de carbono. São possíveis as estruturas de ressonância da Figura 12. A densidade de elétrons é menor no átomo de carbono, intermediária no nitrogênio e maior no oxigênio⁸⁰. Na síntese de PUs a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. O impedimento estérico tanto no grupo isocianato, quanto no composto contendo hidrogênio estão relacionados à diminuição na reatividade.

Figura 12 - Estruturas de ressonância do isocianato⁸⁰



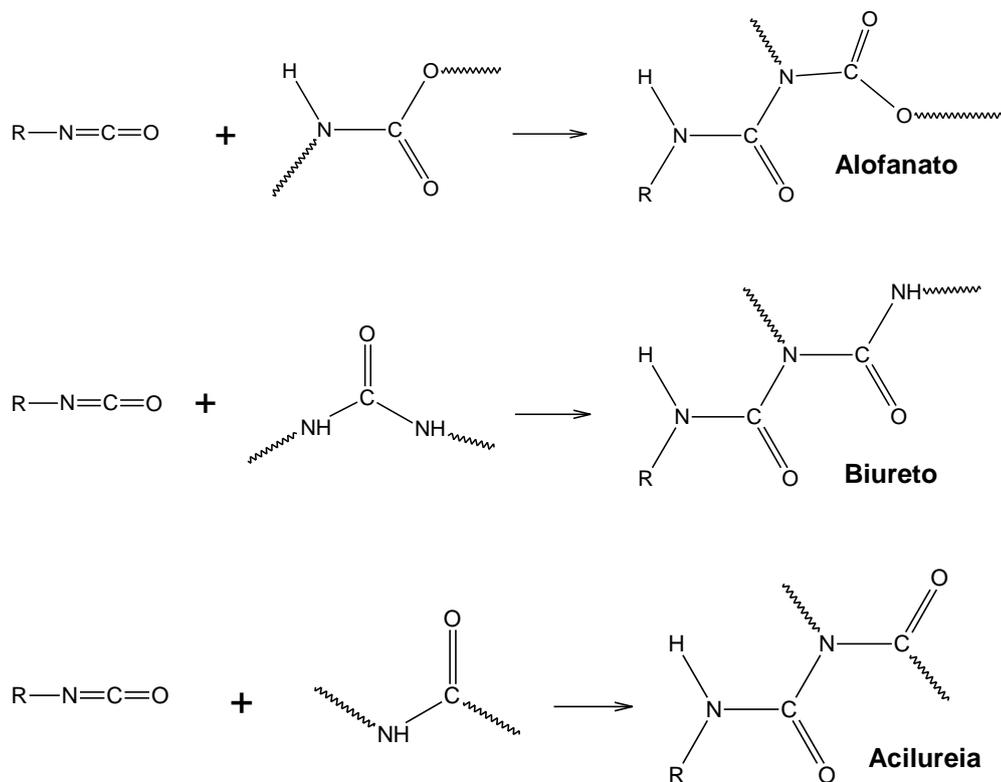
A versatilidade observada nos PUs está relacionada às possibilidades de reações para o isocianato. As reações de adição com compostos contendo hidrogênio podem ser primárias (Figura 13) ou secundárias (Figura 14).

Figura 13 - Reações primárias de adição (a) amina, (b) água, (c) álcool, (d) ácido carboxílico e (e) ureia⁸⁰



A taxa das reações da Figura 13 pode variar conforme a posição do grupo reativo na cadeia⁸¹. Isocianatos reagem mais rapidamente com hidroxilas primárias do que secundárias. Para sistemas sem catalisador, pode-se estabelecer a seguinte ordem de reatividade: aminas alifáticas > aminas aromáticas > álcoois primários > água > álcoois secundários > álcoois terciários > fenóis > ácidos carboxílicos > ureias > amidas > uretanos.

Figura 14 - Reações secundárias com (a) poliuretano, (b) poliureia e (c) poliamida⁸⁰



O manuseio dos isocianatos deve ser realizado com equipamentos de proteção individual e máximo cuidado, pois seus vapores são nocivos à saúde. Através de repetidas exposições pode ser desenvolvida sensibilidade que pode causar reações em contatos posteriores, mesmo que em baixas concentrações. A inalação, forma mais comum de contato, pode causar graves danos ao aparelho respiratório⁸². Os isocianatos aromáticos, por exemplo, já foram associados a ocorrências de câncer em trabalhadores de fábricas de PUs⁸³.

3.6.3 Extensores de cadeia e agentes de reticulação

Além de polioliol e isocianato, compostos de baixa de massa molar bifuncionais (extensores de cadeia) ou trifuncionais (agentes de reticulação) podem ser adicionados para alterar a estrutura do material.

Os extensores de cadeia ligam dois grupos isocianato. São bastante utilizados na síntese de PUs de estrutura segmentada (domínios rígidos e flexíveis), em que a separação de fases é importante para as propriedades finais do material. A princípio qualquer composto bifuncional capaz de reagir com isocianato pode ser utilizado como um extensor de cadeia⁴, porém geralmente são usadas substâncias de baixa massa molar bifuncionais com hidrogênios ativos, como álcoois ou aminas.

Os agentes de reticulação são bastante empregados na síntese de espumas ou elastômeros de PUs rígidos. O aumento da densidade de ligações cruzadas proporciona ganhos em módulo, resistência ao rasgo e dureza. A água, por exemplo, é um importante agente de reticulação, que age também como expansor, útil na síntese de espumas. A água reage com o isocianato dando origem ao ácido carbâmico, produto de baixa estabilidade que se decompõe em amina primária e CO₂ (ver Figura 13b). Esse gás liberado é aprisionado no interior do polímero devido ao aumento da viscosidade, e então são formados os poros da espuma^{4,84}. O resultado é um material leve, com células fechadas e baixa condutividade térmica. A Tabela 5 exhibe exemplos de extensores de cadeia e agentes de reticulação.

Tabela 5 - Extensores de cadeia comumente utilizados na química de PUs⁴

Extensor de cadeia ou agente de ligação cruzada	MM (g.mol⁻¹)	Eq. (g.mol⁻¹)	Número de OH/NH
Trietanolamina	149	50	1122
Trimetilol propano	134	45	1247
Água	18	9	6233
Glicerol	92	31	1828
Etileno glicol	62	31	1808
1,2 – Propileno glicol	76	38	1475
1,3 – Propileno glicol	76	38	1475
Dietileno glicol	106	54	1057
Neopentil glicol	104	52	1078
Butanodiol	90	45	1244
Ciclohexano dimetanol	144	72	779
Bisfenol A bis(2,3-dihidroxipropil) éter	376	94	597

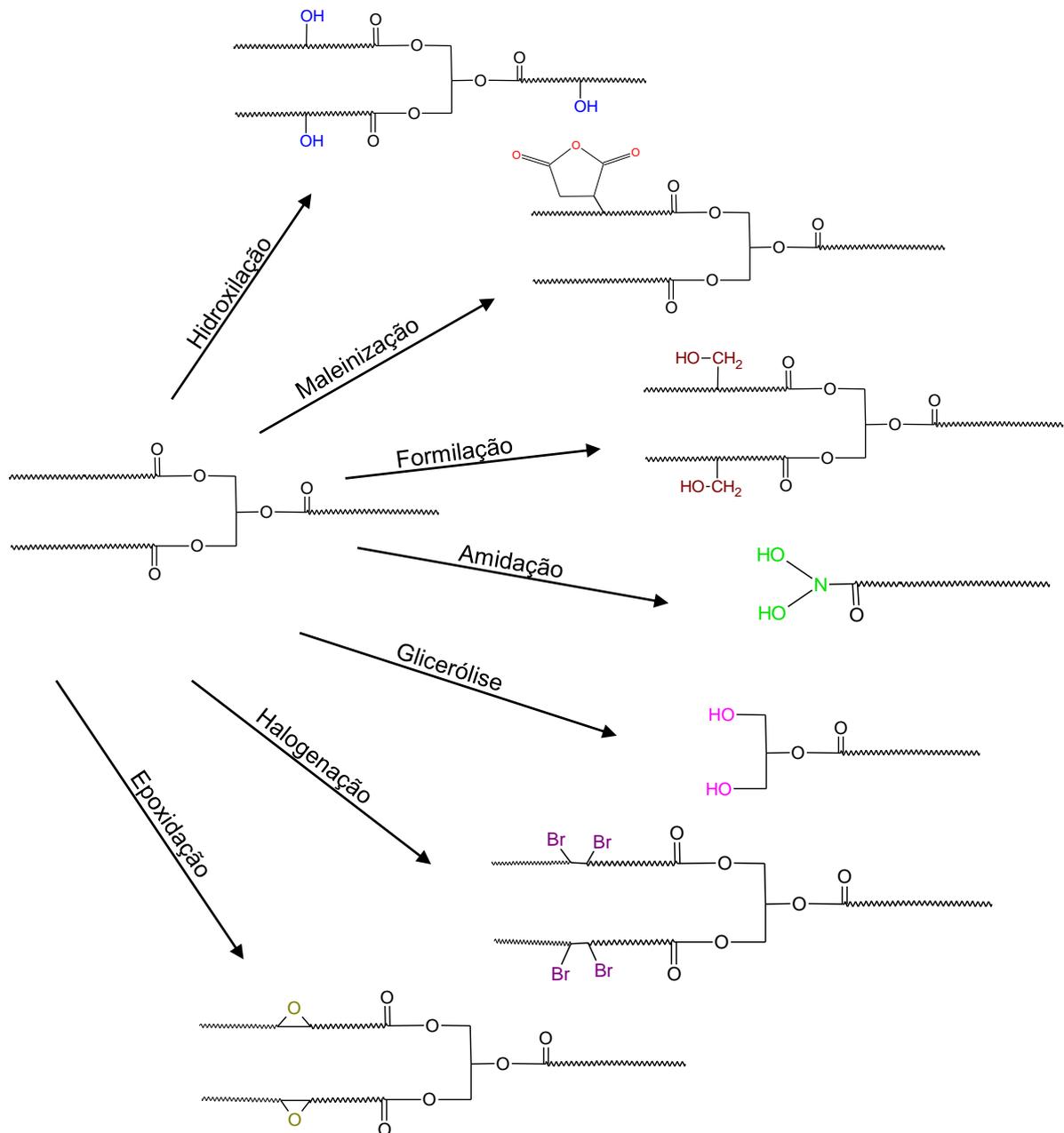
3.7 Polióis derivados de óleos vegetais

A modificação de óleos vegetais para produção de polióis é uma tecnologia em constante desenvolvimento. Os polióis derivados de óleos vegetais têm bastante aceitação no mercado, sendo que, por exemplo, grandes companhias, como Cargill, Dow, BASF e Bayer, os utilizam em produtos para inúmeras aplicações⁸⁵⁻⁸⁸. Sharmin *et al.*¹⁵ destaca alguns fatores considerados na utilização desse tipo de matéria prima:

- i. Reduz custos dos produtos à base de petróleo;
- ii. Desenvolvimento de formulações mais ambientalmente amigáveis;
- iii. Menor tempo de degradação pós-utilização;
- iv. Agregação de valor a matérias primas que seriam tratadas como resíduos.

Para que sejam adequados para a síntese de polímeros, os óleos vegetais necessitam ser modificados, pois a maioria naturalmente não possui funcionalidade suficiente. Métodos frequentemente empregados são a hidrólise de triglicerídeos para produção de monoglicerídeos (já abordada na Seção 3.4) e incorporação de grupos químicos na cadeia do ácido graxo, incluindo epoxidação, amidação, maleinização, formilação, entre outros ⁸⁹⁻⁹². A Figura 15 exhibe exemplos de transformações nos óleos vegetais.

Figura 15 - Exemplos de modificações químicas dos triglicerídeos¹⁵



Na estrutura dos óleos vegetais a quantidade de insaturações poderá influenciar na funcionalidade do polioli obtido após transformação, enquanto que o comprimento da cadeia do ácido graxo influenciará na elasticidade do polímero preparado⁸¹. Polióis de maior funcionalidade tendem a produzir polímeros com maior densidade de ligações cruzadas e, portanto, mais rígidos⁷⁷.

Apesar das transformações mencionadas, muitos óleos vegetais não necessitam de modificações para polimerizarem. O óleo de mamona, por exemplo,

apresenta o ácido ricinoléico, que corresponde a aproximadamente 89% da composição⁹³. Esse ácido graxo possui uma hidroxila na cadeia carbônica que lhe confere natural funcionalidade, e assim polímeros podem ser obtidos pela simples mistura com outros reagentes⁹⁴.

Os óleos com grande quantidade de ligações duplas são chamados secativos. São geralmente utilizados para produção de tintas, sendo a cura realizada pela oxidação e reação de adição a dupla ligação da cadeia carbônica⁸. Os óleos de linhaça, noz, cânhamo e açafrão são exemplos de óleos secativos.

Diversos trabalhos relatam a síntese de PUs empregando polióis de origem vegetal. Um método bastante citado é a epoxidação seguida de abertura de anel, relatado para os óleos de canola⁹⁵, palma⁹⁶, milho, linhaça, mamona, amendoim e soja⁹⁷. Para o óleo de soja também é mencionada a transesterificação com álcoois polifuncionais⁹⁸. Também são reportadas a preparação de polióis de óleo de mamona através da funcionalização com tióis^{99,100} e em combinação com resíduos de lignina e glicerol⁹⁴, e de monoglicerídeos de óleos de girassol⁵ obtidos por catálise básica com óxido de cálcio.

Nessa revisão da literatura foi encontrado apenas um trabalho que menciona a utilização do óleo de andiroba para síntese de polioliol, entretanto não é destinado para a produção de polímeros. Neste trabalho, Cavalcante *et al.*¹⁰¹ realizaram a transesterificação etílica alcalina e a hidroxilação *in situ* do óleo de andiroba com objetivo de sintetizar um lubrificante.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental, apresentando os materiais utilizados e detalhes dos procedimentos empregados. O roteiro foi dividido em duas etapas: a primeira engloba a síntese do polioliol através de catálise enzimática do óleo de andiroba, e a segunda a produção de filmes e espumas poliuretano empregando o polioliol produzido.

Os experimentos de síntese do polioliol e dos filmes de PU foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Polímeros (LATEP), com o apoio do Laboratório de Tecnologia do Couro (LACOURO) e da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CA/DEQUI) da UFRGS. As caracterizações dos filmes e espumas foram realizadas no Instituto de Química (IQ) também da UFRGS.

4.1 Materiais

O óleo de andiroba foi adquirido da empresa Amazon Oil (Ananindeua -Pará - Brazil) e utilizado sem nenhum tratamento adicional. Foi determinada a umidade do óleo através da secagem de amostras de 2 g a 105 °C por 24 h. O teor de água (%) foi estimado a partir da diferença entre a massa da amostra antes e depois da secagem.

A lipase de nome comercial *Novozym 435* (8000 PLU/g de acordo com o fabricante), foi doada pelo Prof.^o Rafael Rodrigues do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos (ICTA) da UFRGS e pela empresa LNF Latino America (Bento Gonçalves – Brazil). Os dois lotes recebidos foram misturados anteriormente ao uso.

O catalisador dibutil dilaurato de estanho, de nome comercial LIOCAT[®] 119, foi doado pela empresa Miracema-Nuodex (Campinas - Brazil).

O biureto de hexametileno de diisocianato (BHD), com nome comercial Tolonate[®] HDB 75 MX, foi fornecido pela Vencorex-Chemicals (Guarulhos-Brazil). No caso deste reagente, antes de sua utilização foi feita a determinação do teor de isocianato, que foi realizada conforme a norma ASTM D2572¹⁰². Em um erlenmeyer de 250 mL pesou-se aproximadamente 0,15 g de Tolonate[®] HDB 75 MX. Adicionou-se 25 mL de tolueno seco, colocou-se uma tampa e agitou-se manualmente. Em

seguida, adicionou-se 25 mL de *n*-dibutilamina e agitou-se novamente. Inseriu-se 100 mL de isopropanol, 5 gotas de indicador azul de bromofenol e titulou-se com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,1 N até coloração amarela. Uma amostra em branco foi realizada. O cálculo do índice de isocianato - NCO (%) - foi feito pela Equação 1.

$$\text{NCO (\%)} = \frac{[(B - V) \times N \times 0,0420]}{m} \times 100 \quad (1)$$

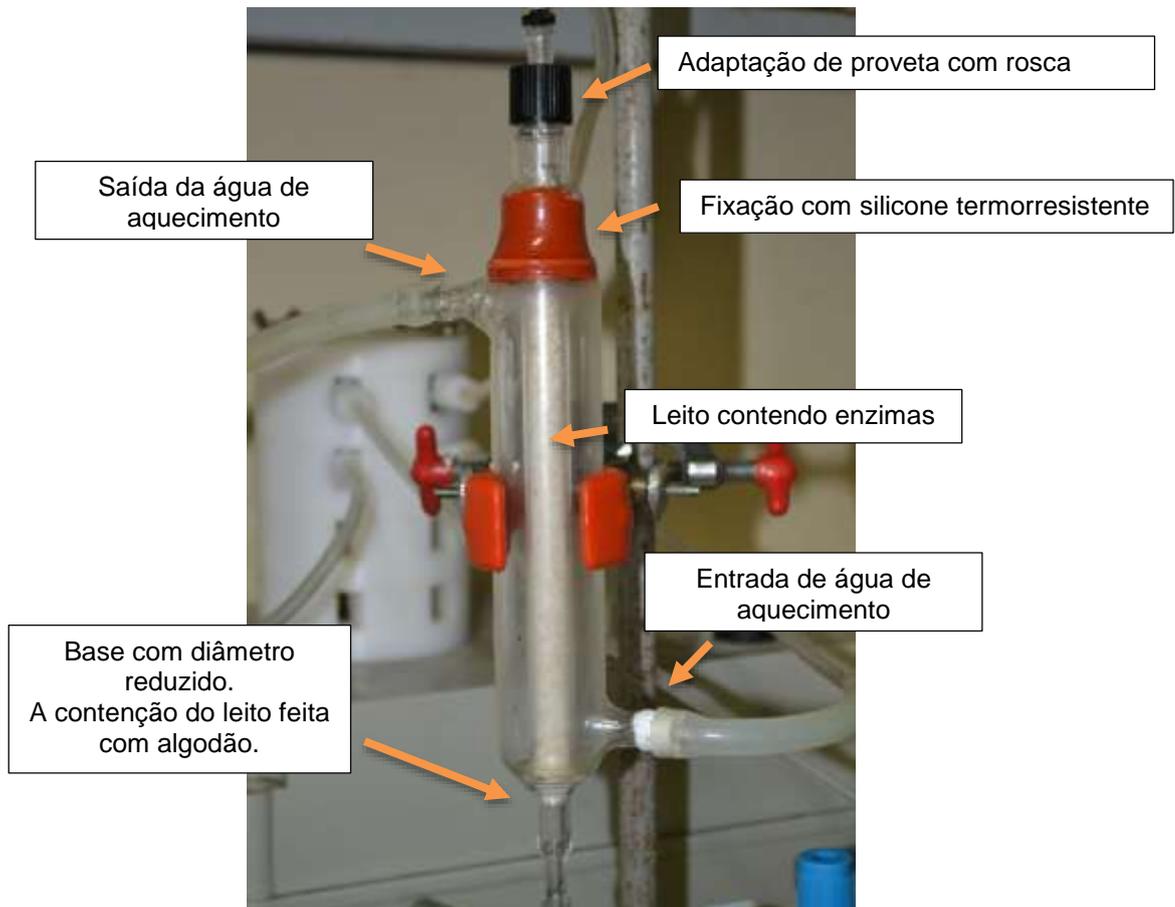
onde B é volume de HCl em mL gasto na titulação do branco, V o volume em mL gasto na titulação da amostra, N a normalidade do HCl, 0,0420 o miliequivalente grama do grupo NCO e m a massa da amostra.

Todos os demais reagentes utilizados possuíam grau analítico e não receberam tratamento adicional.

4.2 Glicerólise enzimática do óleo de andiroba

Para a etapa de síntese do polioliol foi confeccionado um reator em vidro de boro silicato do tipo coluna (ver Figura 16). Na parte superior do reator foi feita a adaptação de uma proveta com rosca, fixada com silicone termorresistente, para encaixe da mangueira de entrada da mistura reacional. Esta adaptação foi necessária, pois em testes preliminares verificou-se dificuldades de operação do reator, tais como inserção e retirada do leito enzimático, limpeza da coluna e remoção de ar presente no leito anteriormente à realização das reações. As dimensões utilizadas (1 cm de diâmetro × 15 cm de comprimento) foram adaptadas do trabalho de Barrios⁴⁴, objetivando a utilização de uma quantidade menor de enzima.

Figura 16 - Reator confeccionado para a etapa de síntese do poliol de andiroba



Inicialmente o reator foi preenchido com 4 g de enzima e preaquecido por 30 min. Utilizou-se algodão na base do reator como forma de contenção da enzima. Empregou-se como substratos óleo de andiroba e glicerol e *t*-butanol como solvente. Os experimentos foram realizados seguindo um planejamento fatorial 3^3 com triplicata no ponto central e duplicata nos pontos axiais, sendo os fatores avaliados a relação solvente/substrato (50, 100 e 150 %, volume/massa) e temperatura (40, 50 e 60 °C). A proporção óleo de andiroba/glicerol foi de 1:2 (mol/mol) para todos os experimentos. A mistura reacional (MR) foi previamente aquecida à mesma temperatura do reator, em um erlenmeyer de 300 mL, e bombeada (bomba peristáltica marca Provitec, modelo Polycanal 4DM/GA 7000, 30 rpm) na vazão de $6 \pm 1,7$ mL/min através do reator, de cima para baixo, e coletada na base em uma proveta graduada (ver Figura 17). Após completada sua passagem pelo reator, a MR era readicionada no reservatório de reagentes e iniciava-se um novo ciclo. Esse procedimento foi repetido por 10 vezes,

sendo que alíquotas de 1 mL foram retiradas após cada ciclo para a quantificação dos produtos da reação através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Ao fim da reação, a MR foi transferida para um balão de fundo redondo e rotaevaporada a 86 °C e -700 mmHg, para separação do solvente. O produto remanescente da separação foi denominado poliol de andiroba (POA).

Figura 17 - Aparato experimental utilizado na síntese do poliol



4.3 Caracterização do poliol de andiroba produzido

O POA produzido foi caracterizado por CLAE, índice de acidez (IA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

4.3.1 Cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE-DAD

As análises de CLAE-DAD foram realizadas em um equipamento da marca Agilent 1260 Infinity, equipado com coluna Zorbax Eclipse Plus C18, tamanho de partícula de 5 μm , dimensões 250 x 4,6 mm e detector de arranjo de diodos (DAD) em 205 nm. O volume injetado foi de 20 μl e a temperatura de 50 $^{\circ}\text{C}$.

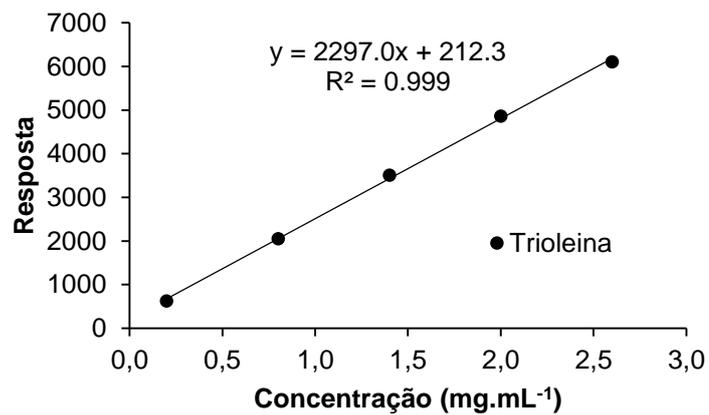
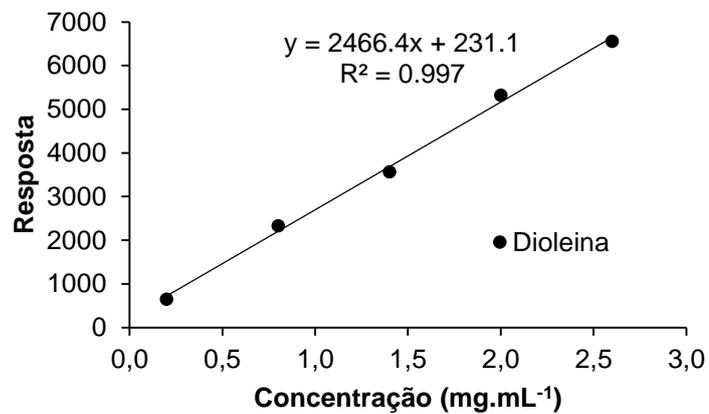
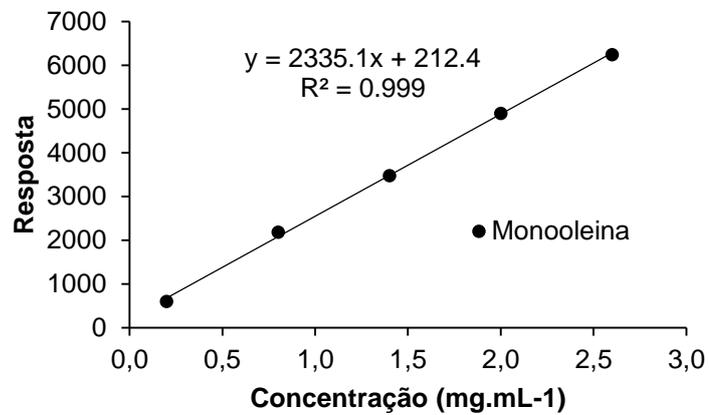
A fase móvel foi composta de um gradiente de isopropanol e metanol:água (90:10 vol/vol) conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Gradiente da fase móvel utilizado na análise de CLAE-DAD dos produtos da reação de glicerólise enzimática do óleo de andiroba

Tempo (min)	Isopropanol (%)	Metanol (%)	Água (%)
0	0	90	10
30	80	18	2
35	80	18	2
40	0	90	10
45	0	90	10

Curvas de calibração com padrões de monooleína, dioleína e trioleína (AccuStandart®) foram construídas nas concentrações de 0,2, 0,8, 1,4, 2,0 e 2,6 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. As curvas de calibração e as respectivas equações de regressão estão exibidas na Figura 18.

Figura 18 - Curvas de calibração dos padrões de mono, di e trioleína obtidos nas concentrações de 0,2, 0,8, 1,4, 2,0 e 2,6 mg.mL⁻¹



4.3.2 Índice de acidez - IA

Em um erlenmeyer de 125 mL pesou-se aproximadamente 500 mg de amostra e adicionou-se 25 mL de solução éter/álcool etílico (2:1 vol/vol). Agitou-se para

solubilização, porém em algumas amostras foi necessário leve aquecimento, que foi realizado em chapa aquecedora a 40°C. Adicionou-se uma gota de fenolftaleína (1 %) e titulou-se até coloração rósea com solução alcoólica de KOH de 0,03 N previamente padronizada com biftalato de potássio. O cálculo do IA foi realizado pela Equação 2 e o percentual de ácidos graxos livres (AGL) pela Equação 3.

$$\text{IA (mg KOH. g}^{-1}\text{)} = \frac{(V - V_B) \cdot N \cdot 56,1}{m_{\text{óleo}}} \quad (2)$$

$$\text{AGL (\%)} = \frac{(V - V_B) \cdot N \cdot 28,05}{m_{\text{óleo}}} \quad (3)$$

Nas Equações 2 e 3, V é o volume em mL de solução KOH gasto na titulação, V_B o volume em mL gasto na titulação do branco, N a normalidade da solução e $m_{\text{óleo}}$ a quantidade da amostra de óleo em gramas.

4.3.3 Determinação do índice de hidroxilas (IOH) e da funcionalidade média do poliol de andiroba

O índice de hidroxilas do poliol de andiroba foi determinado conforme a AOCS – Cd 13 60¹⁰³. Em um erlenmeyer de 500 mL pesou-se aproximadamente 2,5 g de amostra de POA. Adicionou-se 5 mL de solução piridina/anidrido acético (3:1 vol/vol) e, em seguida, mais 20 mL de excesso de piridina. Deixou-se 24 h em repouso no interior de uma capela. Após, adicionou-se 10 mL de água deionizada para hidrólise do excesso de anidrido acético e mais 10 mL de piridina para completar a solubilização e deixou-se por mais 30 min em repouso. Adicionou-se 25 mL de n-butanol, 2 mL de fenolftaleína e titulou-se com solução de KOH 0,5 M até coloração rósea. Este experimento foi realizado em duplicata, sendo que para cada amostra foi feito um branco. O cálculo do IOH foi feito com a Equação 4.

$$\text{IOH} = \frac{(V_b - V_g) \cdot N \cdot 56,1}{m_{\text{amostra}}} + \text{IA} \quad (4)$$

onde V_b é o volume em mL gasto na titulação do branco, V_g o volume em mL gasto da solução titulante, N a normalidade da solução titulante, m_{amostra} a massa da amostra de óleo, e IA o índice de acidez (Equação 1).

Determinou-se a funcionalidade média ($\bar{F}_{(OH)}$) com a Equação 5:

$$\bar{F}_{(OH)} = \frac{\bar{M}_n \times IOH}{56100} \quad (5)$$

onde \bar{M}_n é a massa molar média em número. As massas molares utilizadas basearam-se em glicerídeos do ácido oleico, por ser o componente majoritário do óleo de andiroba, e foram 354,09, 616,07, 879,55 e 280,50 g.mol⁻¹ para MAG, DAG, TAG e AGL, respectivamente.

4.3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em espectrofotômetro de absorção molecular na região do infravermelho FTIR/NIR/MIR Frontier Perkin Elmer, em reflexão total atenuada (UATR), utilizando intervalo de número de onda de 4000 a 700 cm⁻¹, 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

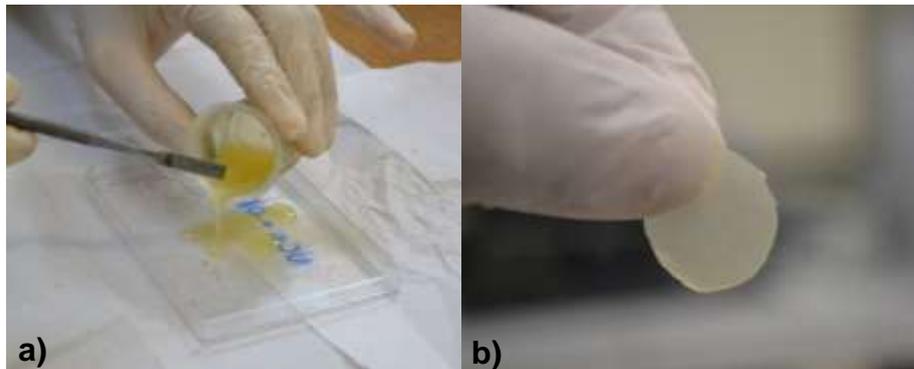
4.4 Síntese do poliuretano

4.4.1 Síntese dos filmes de PU

O POA foi mantido em vácuo por 4 h a 40 °C antes da polimerização. Os filmes de PU foram preparados em um béquer de plástico, misturando-se polioli, isocianato e catalisador DBLT (quantidade 0,05 % sobre a massa de polioli) nas razões NCO/OH de 0,8 (PU-0,8) e 1,0 (PU-1). A reação foi conduzida a 60 °C sob agitação manual por

10 s seguida de derramamento sobre uma placa, conforme mostra a Figura 19. Para cura, deixou-se em estufa na temperatura de 60 °C por 24 h.

Figura 19 - a) Mistura de polioli e isocianato sendo derramada sobre placa e b) filme de PU curado

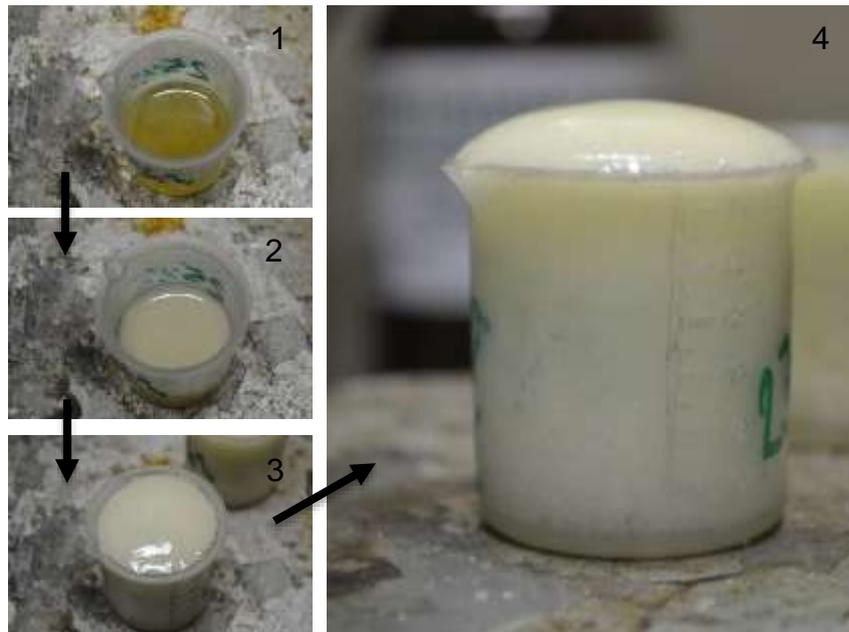


Após a cura, os corpos de prova (CPs) foram cortados com uma lâmina conforme a caracterização a ser realizada.

4.4.2 Síntese de espumas PU

As espumas foram preparadas através de processo em batelada (“*one-shot*”) em um béquer de plástico adicionando-se polioli, isocianato, água (2 % sobre a massa de polioli) e catalisador DBLT (0,05 % sobre a massa de polioli) em razão NCO/OH=1. O polioli consistiu na combinação de POA e glicerol nas proporções de 0 % (PU-1-0), 25 % (PU-1-25) e 50 % (PU-1-50) a quantidade de glicerol em relação ao peso equivalente em hidroxilas. A reação foi conduzida a 60 °C sob agitação manual, seguida de cura em estufa a 60 °C por 24 h. O procedimento pode ser visualizado na Figura 20.

Figura 20 - Exemplo da formação da espuma



4. 5 Caracterização do PU

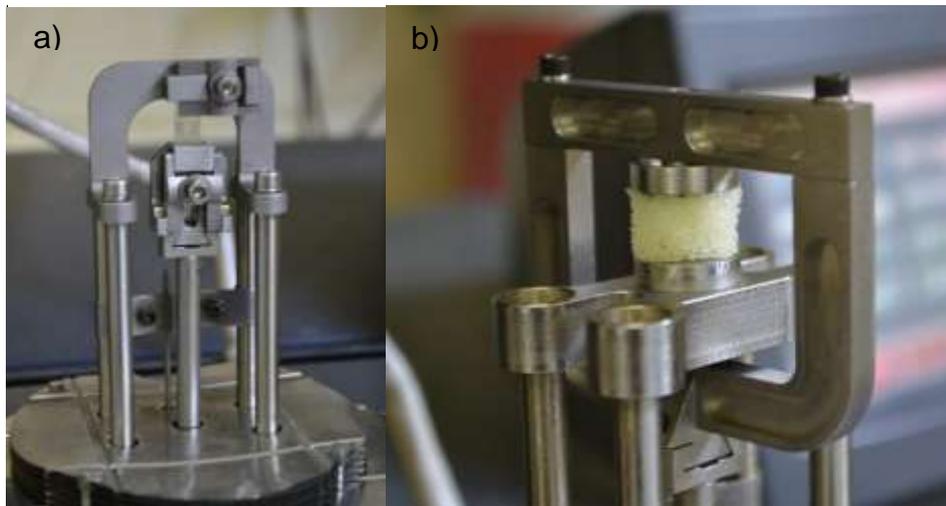
Os PUs produzidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise gravimétrica, ensaios de tração, determinação de ângulo de contato e perfilometria.

As medidas de FTIR foram realizadas conforme procedimento descrito na seção 4.3.4.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento SDT Q600 da TA Instruments, utilizando atmosfera de nitrogênio de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e faixa de temperatura de 25 a 800 °C.

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento TA *instruments* Q800, utilizando os dispositivos adequados para tração (filmes) e compressão (espumas), conforme Figura 21. Foram utilizados um total de 7 corpos de prova (CPs) para cada ensaio. Os CPs para tração foram de dimensões aproximadas de 30 × 6,38 × 0,5 mm e de compressão cilindros com 13 mm de diâmetro × 10 mm de altura. Para ambos, inicialmente, programou-se ensaio na velocidade de 1 N/min. O fim do ensaio se deu com o rompimento, para os filmes, ou deformação de 50 %, para as espumas. Os resultados foram processados no software TA *universal analysis* V4.5A.

Figura 21 - Dispositivos utilizados para ensaios de tração de filmes (a) e compressão das espumas (b)



O ângulo de contato estático dos filmes foi determinado em um equipamento Drop shape analyzer Krüss DSA4. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente depositando-se 3 μ l de água destilada sobre os filmes. As medidas foram feitas pelo menos 4 vezes.

A perfilometria da superfície dos filmes produzidos foi determinada em um equipamento BRUKER Contour GT, utilizando área de medida de 1259,4 mm \times 944,6 mm, velocidade de leitura de 3x, magnificência de 1x e ampliação de 5x.

4.6 Tratamento estatístico dos dados

O tratamento dos dados estatísticos foi feito no software Statistica 13, utilizando a Análise de Variância (ANOVA) com o nível de confiança de 95 %.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

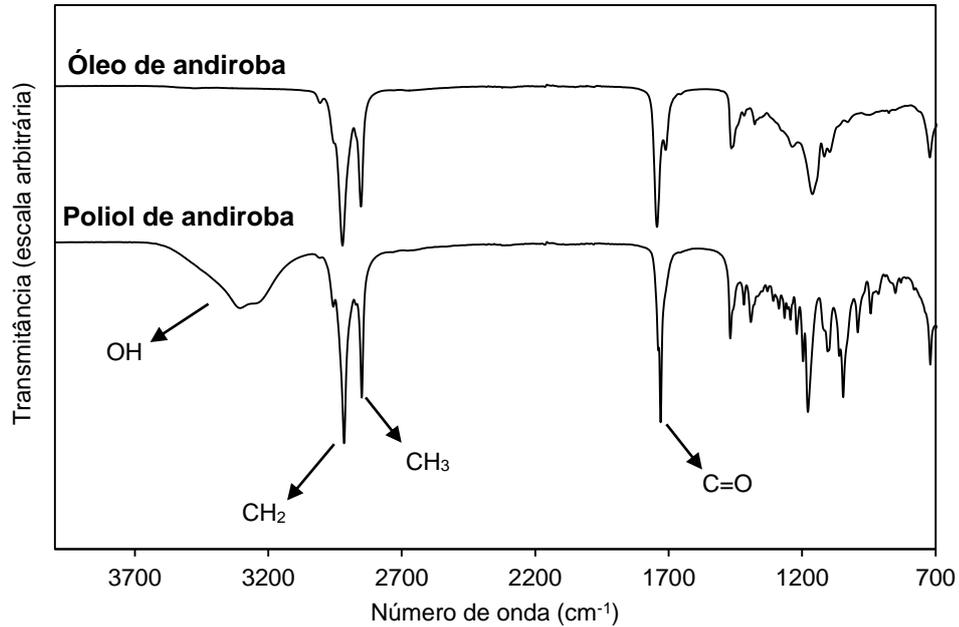
5.1 Glicerólise enzimática do óleo de andiroba

O POA obtido apresentou coloração amarelo claro (ver Figura 22) e odor semelhante ao óleo de andiroba.

Figura 22 - POA sintetizado na reação enzimática



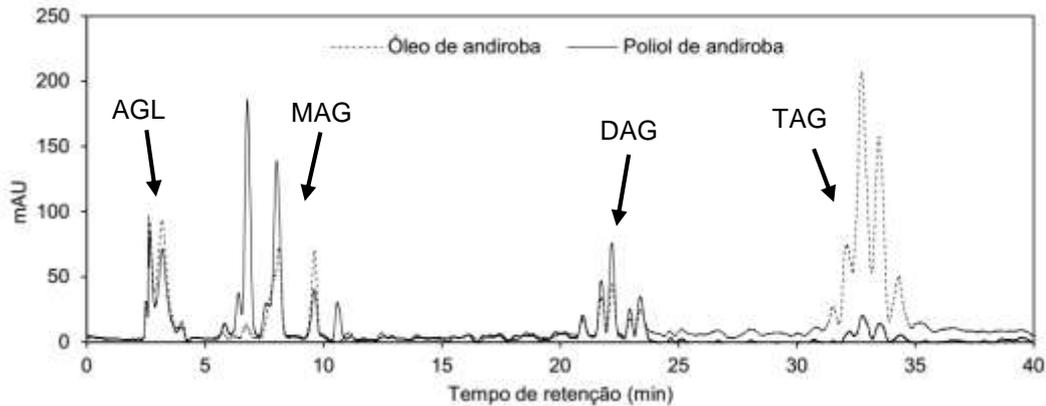
Na Figura 23 podem ser visualizados os espectros de IR do óleo de andiroba e do POA. Observam-se bandas relativas ao estiramento C=O (indicando esterificação) dos ácidos carboxílicos a 1705 cm^{-1} . As bandas em 2917 e 2850 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações assimétricas e simétricas de CH_2 e CH_3 , respectivamente, de cadeias de ácidos graxos do óleo de andiroba¹⁰⁴. A elevação da quantidade de hidroxilas resultante da formação de MAG e DAG da reação de glicerólise é evidenciada pela banda em $3230\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ referente à OH.

Figura 23 - Espectros de IR do óleo de andiroba e do POA

Para a quantificação dos produtos da reação por cromatografia líquida foram empregados padrões de mono, di e trioleína. Esses padrões foram considerados adequados devido ao fato do ácido oleico ser o componente majoritário do óleo de andiroba.

Os tempos de retenção observados para os padrões de monooleína, dioleína e trioleína foram 8,07, 23,44 e 33,64 min, respectivamente. O cálculo dos produtos da reação baseou-se na faixa de 5 a 10 min para os MAGs, 20 a 24 min para os DAGs e 31 a 35 min para os TAGs. Um cromatograma exemplo pode ser visualizado na Figura 24.

Figura 24 - Cromatogramas do óleo de andiroba e da primeira reação de glicerólise enzimática realizada em 50°C e 100 % de solvente



É possível observar no cromatograma da Figura 24 os picos característicos do produto da reação. Nota-se o decréscimo do pico de TAG e crescimento do referente à MAG e DAG, produtos da reação. As ordens de eluição observadas estão de acordo com as encontrados na literatura^{105,44}. A região de 0 a 5 min foi atribuída aos AGLs⁴⁴, porém eles não foram determinados por padrões devido à sobreposição dos picos. Os AGLs foram determinados através da Equação 3.

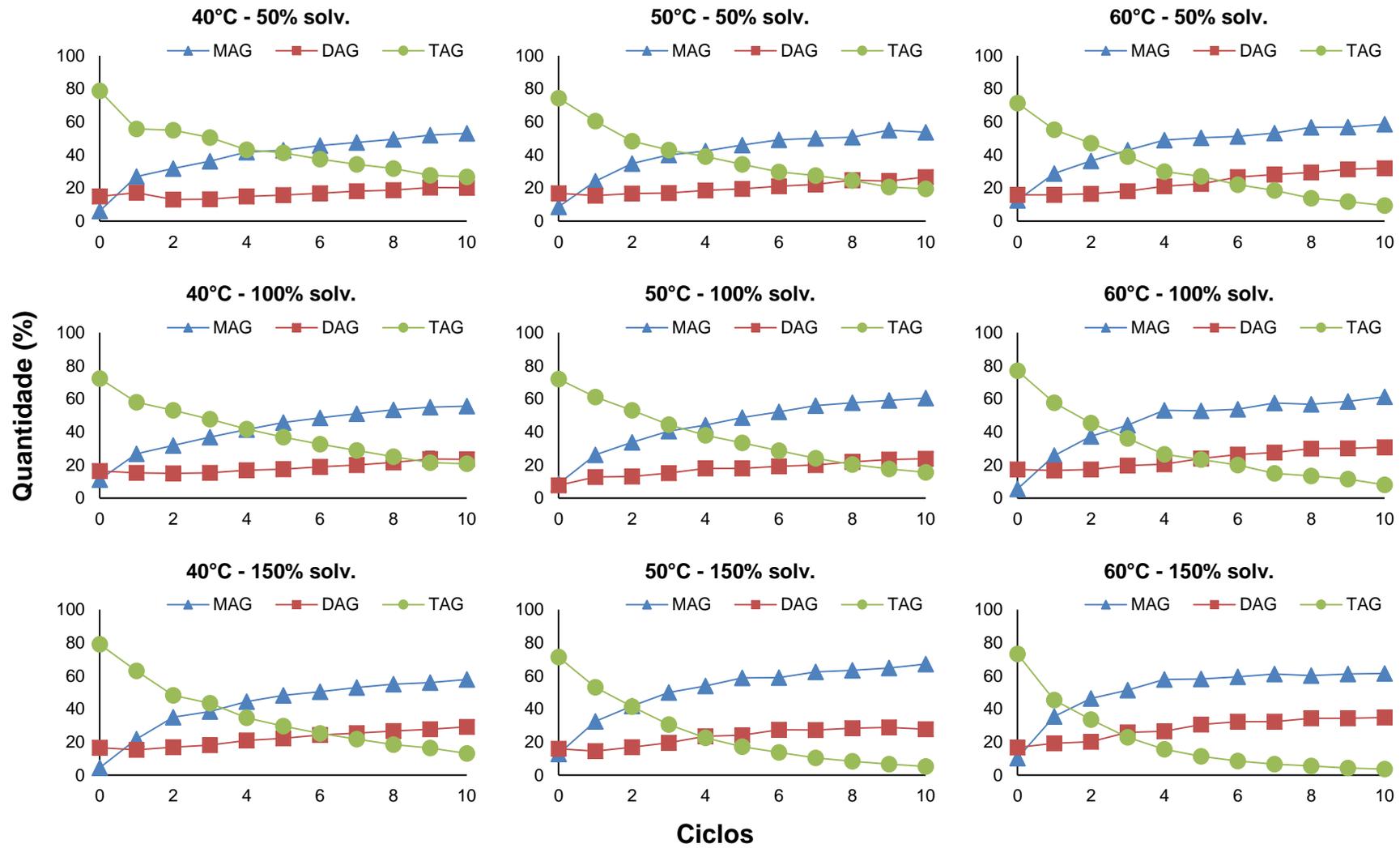
O progresso da reação é mostrado na Figura 25 e os resultados da quantificação dos glicerídeos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado da análise de CLAE dos produtos da glicerólise do óleo de andiroba após 10 ciclos de reação

Sol./subst. (vol/massa %)	Temp. (°C)	MAG (%)	DAG (%)	DAG/MAG (%)	TAG (%)	AGL (%)
50	40	53	20	38	27	0,78±0,00
50	50	53	27	50	19	0,71±0,10
50	60	58	32	55	9	0,80±0,05
100	40	54±1	24±1	43±4	22±0	0,47±0,02
100	50	58±2	29±3	50±9	13±2	0,68±0,04
100	60	63±3	24±1	39±0	12±4	0,82±0,01
150	40	57	22	39	20	0,71±0,00
150	50	66	28	41	5	0,80±0,01
150	60	61	35	57	4	0,28±0,00

*Os valores estão expressos em base livre de GLL, pois não foi possível a quantificação do mesmo devido ao tipo de detector (UV) utilizado na análise de CLAE.

Figura 25 - Progresso das reações de glicerólise enzimática do óleo de andiroba



Observa-se pelos resultados que os MAGs são os componentes majoritários nos produtos da glicerólise enzimática, porém quantidades expressivas de DAGs também foram obtidas. As menores quantidades de TAG no produto final foram obtidas para maiores temperaturas e percentuais de relação solvente/substrato.

A Tabela 8 exibe a análise de variância (ANOVA) dos fatores significativos das variáveis estudadas. A tabela completa está disponível no anexo 1.

Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados experimentais da glicerólise enzimática do óleo de andiroba

Variável	Fatores significativos	Efeito	SQ	gl	MQ	F	p
MAG	(1)Solvente % (L)	6,956	72,579	1	72,579	14,769	0,01841
	1Q por 2Q	-3,669	40,385	1	40,385	8,218	0,04562
DAG	(2)Temperatura (L)	6,627	79,039	1	79,039	7,949	0,04786
TAG	(1)Solvente % (L)	-8,906	118,987	1	118,987	17,399	0,01402
	(2) Temperatura (L)	-11,103	221,905	1	221,905	32,449	0,00469
	Temperatura (Q)	-7,849	154,717	1	154,717	22,624	0,00893
AGL	(1)Solvente % (L)	-0,166	0,083	1	0,083	26,223	0,00063
	Temperatura (Q)	0,090	0,032	1	0,032	10,137	0,01111
	1L por 2L	-0,223	0,099	1	0,099	31,353	0,00034
	1L por 2Q	0,191	0,097	1	0,097	30,610	0,00037
	1Q por 2L	0,283	0,214	1	0,214	67,500	0,00002

*Q=Quadrático; L=Linear; SQ=Soma quadrática; gl=graus de liberdade; MQ=media quadrática; F= valou de F e p=probabilidade.

O efeito positivo do percentual de solvente sobre a quantidade de MAG e conversão de TAG sugere que o aumento de *t*-butanol promove a solubilização do glicerol e, portanto, pode diminuir a tendência a formação de camada isolante na superfície do catalisador, conforme proposto por Duan *et al.*⁶¹ na esterificação do ácido oleico com glicerol.

O efeito da temperatura se mostrou complexo, como pode ser verificado pela significância dos efeitos lineares e quadráticos da temperatura, tanto de primeira ordem como em interações, nas concentrações das quatro espécies de interesse. Isso pode ser atribuído ao fato que a temperatura pode afetar a reação de diferentes maneiras, principalmente pela influência na atividade enzimática^{57,61} e na viscosidade do sistema reacional⁵⁸. Além disso, o efeito da temperatura na viscosidade do sistema pode ser dependente do percentual de solvente, uma vez que este último define a

viscosidade inicial da mistura reativa, justificando os efeitos de interação significativos da Tabela 8.

Foi observada redução da concentração de AGL com relação ao seu valor inicial ($0,88 \pm 0,05$ % e $1,81 \pm 0,1$ mg KOH.g⁻¹) em todas as reações. Esta é uma característica importante da lipase, que além de hidrolisar, possui a capacidade de esterificação. A redução dos percentuais de AGL ocorre basicamente através da migração do AGL para o GLI, formando MAG e DAG. O decréscimo de AGL foi um resultado esperado, pois a reação foi realizada sem adição de água, considerando apenas a umidade dos reagentes, o que desfavorece a reação de hidrólise do TAG. A Tabela 9 exibe a estimativa do teor de água dos constituintes da reação. Apesar dos baixos teores de água observados na Tabela 9, os resultados sugerem que a umidade dos reagentes foi suficiente para formar a camada de água essencial na enzima, similarmente ao que foi descrito por Feltes¹⁰⁶ na obtenção de emulsificantes por rota enzimática empregando a Novozym 435.

Tabela 9 – Estimativa do teor de água dos constituintes da reação

Amostra	Teor de água
Óleo de andiroba	0,18 %*
t-butanol	0,50 %**
Glicerol P.A.	0,50 %**

*média de três determinações

** valores fornecidos pelo fabricante

Considerando o objetivo do trabalho, que é utilizar o POA para a síntese de PU, é desejável um elevado percentual de MAG em função dos dois grupos hidroxila disponíveis para polimerizar. Com relação ao DAG ocorre o contrário, devido o mesmo ser monofuncional e atuar como agente terminador de cadeia, reduzindo a massa molar do polímero e conseqüentemente as propriedades mecânicas. A presença de TAG também é prejudicial, já que este não possui funcionalidade e apresenta tamanho de cadeia maior, o que causa problemas de transferência de massa durante a reação de polimerização. Assim, considerando o maior percentual de MAG e menor de DAG e TAG, o POA obtido nas condições de 50°C e 150 % de solvente foi escolhido para a síntese dos PUs. Para aumentar o IOH e, conseqüentemente a funcionalidade, misturas deste polioliol com GLI nas proporções de 25 (polioliol PL-25) e 50 % (polioliol PL-50) com relação ao peso específico das hidroxilas foram também utilizadas. A Tabela

10 exibe os resultados do IOH e de funcionalidade média para o POA utilizado, suas misturas com glicerol (PL-25 e PL-50) e para o glicerol.

Tabela 10 - Caracterização dos polióis utilizados na síntese dos PUs

Poliol	IA (mg KOH.g ⁻¹)	IOH (mg KOH.g ⁻¹)	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	$\bar{F}_{(OH)}$
POA	1,64±0,02	172±1	452,70	1,23
GLI	-	1818±10	92,11	2,98
PL-25	ND ¹	551,4	362,55	1,77
PL-50	ND	973,6	272,40	2,18

1 - Não determinado, IA: Índice de acidez; IOH: Índice de hidroxilas; \bar{M}_n : Massa molar média em número, $\bar{F}_{(OH)}$:funcionalidade.

A funcionalidade do POA foi considerada baixa, visto que para a polimerização é ideal que esta seja pelo menos 2. O IOH obtido para o POA foi superior ao do óleo de mamona (163 mg KOH.g⁻¹)⁹⁴ e do óleo de palma (164 mg KOH.g⁻¹) transesterificado pelo método alcalino⁹⁶, porém a funcionalidade foi inferior. A baixa funcionalidade pode ser explicada pelo fato do POA constituir uma mistura de MAG, DAG, TAG e GLI, no qual DAG e TAG contribuem de maneira significativa para o decréscimo da funcionalidade.

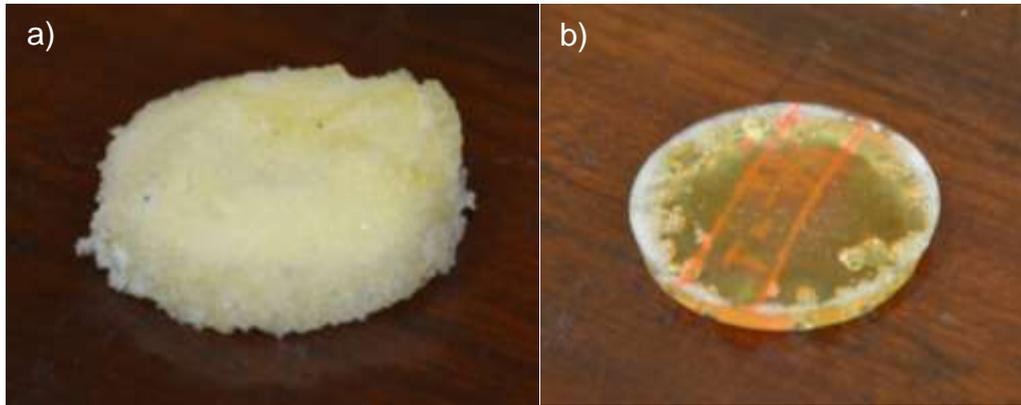
5.2 Síntese e caracterização dos poliuretanos

Em testes preliminares na produção de espumas empregando apenas POA e GLI (PU-1-0), obteve-se um material heterogêneo e sem poros interconectados (Figura 26a). Além disso, o material apresentou-se oleoso e pegajoso. Esse resultado foi atribuído à baixa funcionalidade do POA associado à presença de TAGs não reagidos. Apenas nas reações executadas com polióis resultantes da combinação do POA com GLI (PL-25 e PL-50) foram obtidas espumas.

Na produção dos filmes encontrou-se dificuldades na preparação devido à formação de bolhas (Figura 26b), as quais provocavam o rasgamento durante o processo de desmoldagem. Verificou-se que o tempo de agitação manual antes do derramamento nas placas-molde deveria ser suficiente apenas para homogeneização

dos componentes, pois agitação vigorosa promovia maior contato com a umidade do ar e conseqüentemente formação de bolhas.

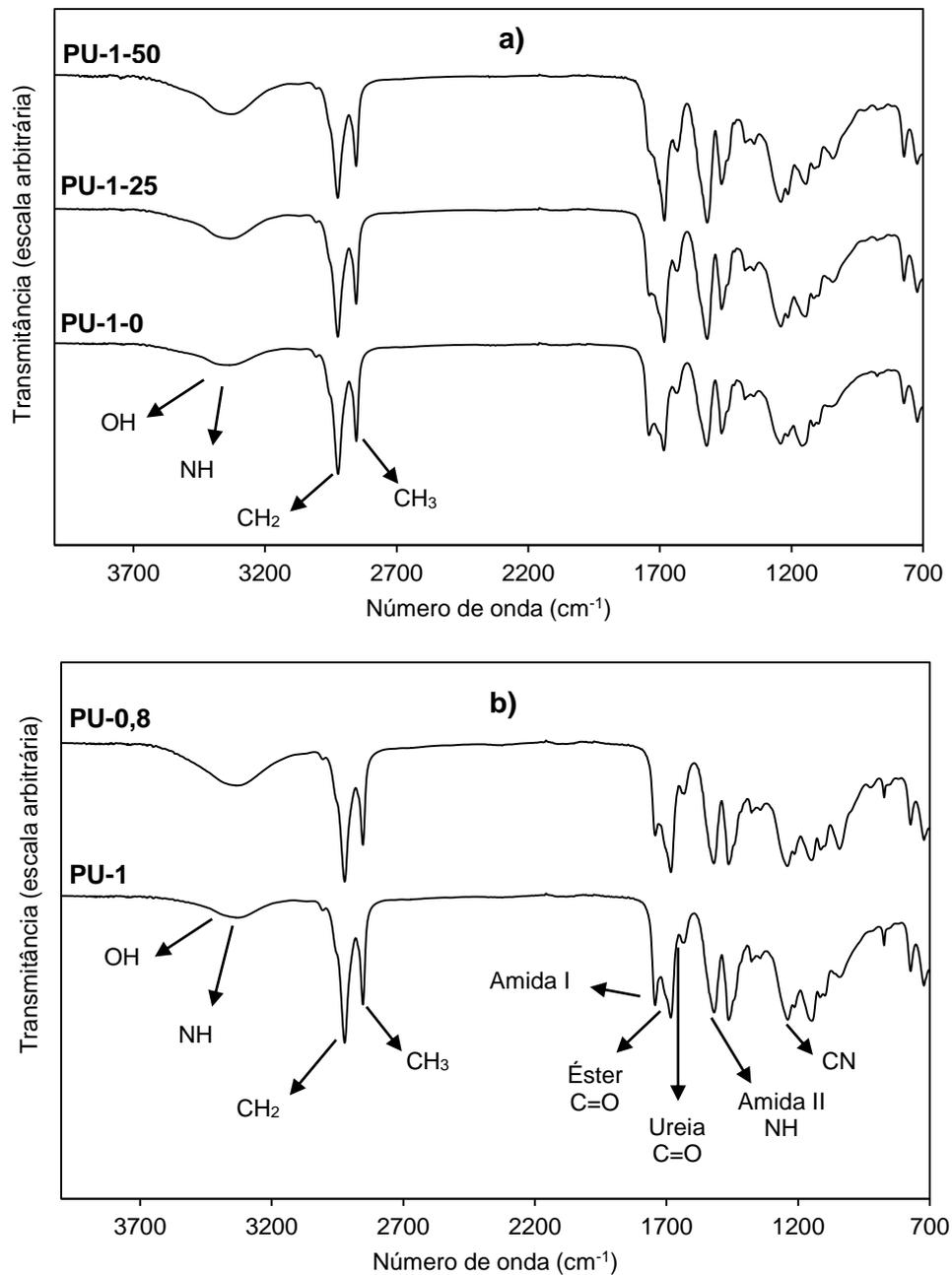
Figura 26 – Espuma PU-0 e exemplo de filme com bolhas



5.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Na Figura 27 são exibidos os espectros dos filmes e espumas de PU produzidos. Em todos os espectros é possível identificar grupos característicos do PU. A larga banda em $3700-3300\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída à sobreposição de vibrações de deformação axial de $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$ provenientes de hidroxilas do polioliol não reagido e amida do PU^{5,107}. É possível verificar que tanto nos espectros dos filmes quanto nos das espumas a intensidade deste pico é maior para composições com maior quantidade de polioliol. As bandas em 2923 e 2854 cm^{-1} também são referentes a vibrações assimétricas e simétricas de CH_2 e CH_3 , respectivamente, das cadeias de ácidos graxos do óleo vegetal¹⁰⁴. Na região de 1633 a 1740 cm^{-1} são identificadas 3 bandas associadas à Amida I, carbonilas do éster do polioliol e ureia, respectivamente^{84,107,108}. Em 1520 cm^{-1} observa-se a banda de deformação angular de amida II, que também evidencia a formação de PU¹⁰⁷. Os estiramentos em 1463 cm^{-1} foram atribuídos à ligação C-N de grupos uretano. A inexistência de estiramentos na região de 2274 a 2100 cm^{-1} indica a ausência de isocianato⁵.

Figura 27 - Espectros de IV das espumas (a) PU-1-0, PU-1-25 e PU-1- 50 e dos filmes (b) PU-08 e PU-1



5.2.2 Análise termogravimétrica

A Figura 28 exibe as curvas de perda de massa (TG) e da sua primeira derivada (DTG) para os filmes e espumas. As temperaturas do pico da DTG (T_{max}) e os percentuais de perda de massa (Δm) são exibidos na Tabela 11.

Figura 28 - Gráfico de TG e DTG em atmosfera de N₂ dos filmes de PU nas razões NCO/OH 0,8 e 1,0 e das espumas PU-1-0, PU-1-25 e PU-1-50

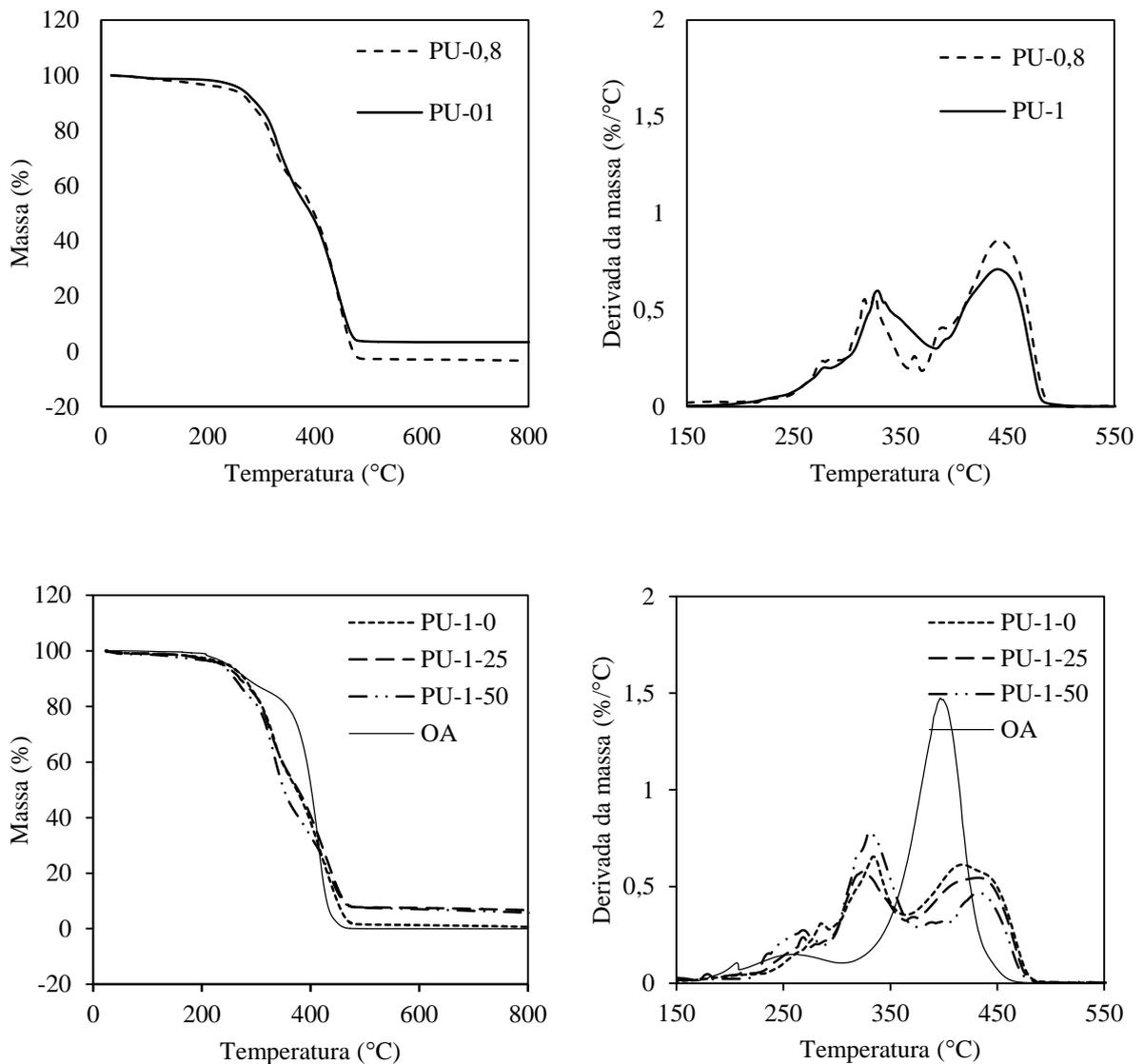


Tabela 11 - Valores de perda de massa e temperaturas do pico da DTG dos eventos térmicos

Amostra	Estágios de perda de massa							Resíduo (%)
	1 ^a		2 ^o		3 ^o		4 ^o	
	Δm (%)	T _{max} (°C)	Δm (%)	T _{max} (°C)	Δm (%)	T _{max} (°C)	Δm (%)	
PU-0,8	4,11	274,09	10,53	324,75	25,98	441,21	62,06	-
PU-1	1,24	278,16	8,01	328,64	37,87	440,38	49,36	3,37
PU-1-0	3,84	284,95	10,19	333,91	32,08	417,29	52,47	0,63
PU-1-25	4,16	263,20	7,91	324,65	33,61	432,41	46,63	6,64
PU-1-50	3,63	267,68	12,95	331,08	42,96	434,62	32,80	5,73

1 – Resíduo calculado a 600°C.

O primeiro intervalo de perda de massa ocorreu até aproximadamente 230 °C e foi atribuído a evaporação da umidade entre outros componentes voláteis, como *t*-butanol residual e xileno derivado do BHD utilizado.

O segundo (~220 – 300 °C) e terceiro (~300-380 °C) intervalos de perda de massa foram atribuídos a degradação das ligações uretano e ureia, conforme faixas de temperatura encontradas na literatura para esse processo de perda de massa^{5,77,104,109,110}. Os dois picos de perda de massa na região de ~220-380 °C foram mais evidentes nas espumas. Observa-se na Tabela 11 que a T_{max} diminui com o aumento da proporção de GLI no polioliol, indicando menor estabilidade dos grupos uretano/ureia formados com os grupos hidroxila do GLI. Nos filmes, os percentuais de perda de massa podem ser correlacionados com as quantidades de grupos funcionais dos PUs. A composição PU-1 apresentou perda de massa ($\Delta m_{2^\circ} + \Delta m_{3^\circ} = 45,88\%$) superior à PU-0,8 ($\Delta m_{2^\circ} + \Delta m_{3^\circ} = 36,51\%$), o que se deve a maior quantidade de grupos isocianato disponíveis para formar ligações uretano.

O quarto intervalo de perda de massa, acima de ~360 °C, foi atribuído a decomposição das ligações éster do polioliol, de acordo com referências encontradas na literatura^{5,77,104,109,110}. Nas espumas, nota-se que composições com maior quantidade de polioliol apresentaram maior percentual de perda de massa neste intervalo (PU-1-0 > PU-1-25 > PU-1-50). Infere-se que essas perdas de massa estejam relacionadas com a presença da parcela não reativa do polioliol. Nos filmes, verifica-se comportamento semelhante, como pode ser observado pelo maior valor de Δm_{4° da PU-0,8 com relação à PU-1.

5.2.3 Ângulo de contato estático

A Figura 29 exibe as imagens do ensaio para determinação do ângulo de contato estático dos filmes de PU com a água e a Tabela 12 apresenta os valores de ângulo de contato obtidos. O menor valor de ângulo de contato da composição PU-0,8 está relacionado ao excesso de polioliol, que possui grupos hidrofílicos na superfície, como carbonilas e hidroxilas. Comportamento semelhante de redução da molhabilidade de PUs para maiores razões NCO/OH foi relatado por Rajput *et al.*¹⁰⁴.

Materiais hidrofílicos são mais susceptíveis a biodegradação, além de que podem ser biocompatíveis.

Figura 29 - Determinação do ângulo de contato estático dos filmes de PU sintetizados nas razões NCO/OH de 0,8 (a) e 1 (b)



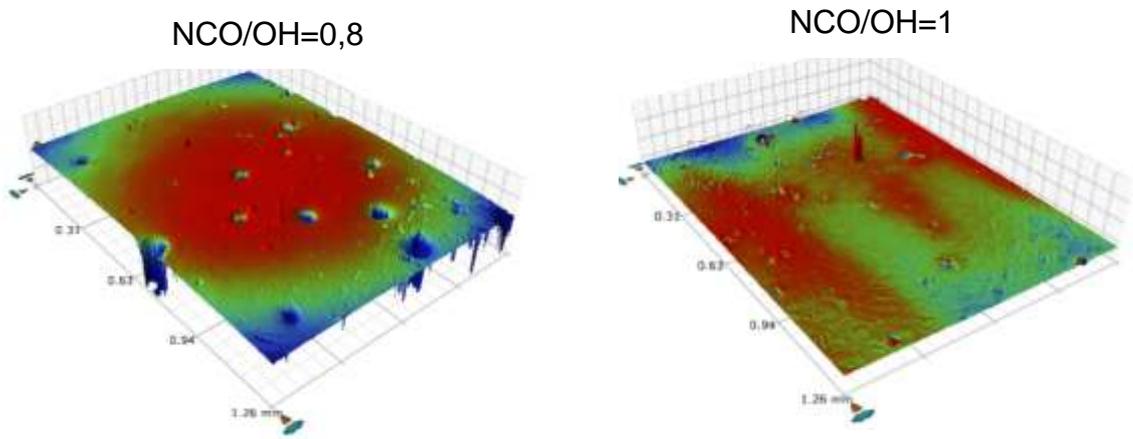
Tabela 12 - Valores de ângulo de contato para os filmes de PU

Composição	Ângulo de contato estático
PU-0,8	65,3±2,62 °
PU-1	77,2±0,45 °

5.2.4 Perfilometria da superfície dos filmes

Esta técnica foi utilizada para analisar a morfologia da superfície dos filmes. A Figura 30 exibe os resultados da perfilometria de superfície do material. É possível observar imperfeições na superfície de ambos os filmes de PU, porém na composição PU-0,8 ocorre de maneira mais acentuada. A presença de umidade no polioliol, ou até mesmo a umidade do ar, pode reagir com o isocianato dando origem as bolhas, de maneira semelhante ao que ocorre na síntese das espumas. As bolhas formadas durante a reação ficam aprisionadas em função da elevada viscosidade do meio, o que causa defeitos e descontinuidades no material. Esses defeitos contribuem para a queda na resistência mecânica, pois atuam como pontos de ruptura.

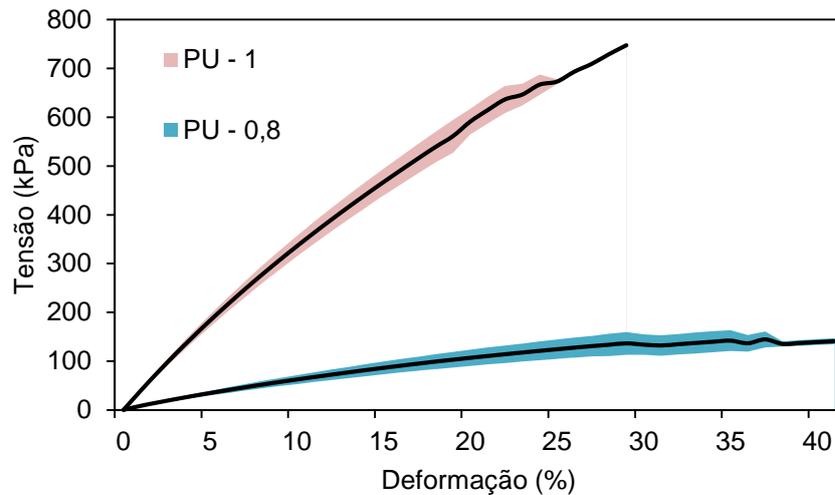
Figura 30 - Perfilometria da superfície dos filmes de PU sintetizados nas proporções NCO/OH de 0,8 e 1



5.2.5 Análise mecânica

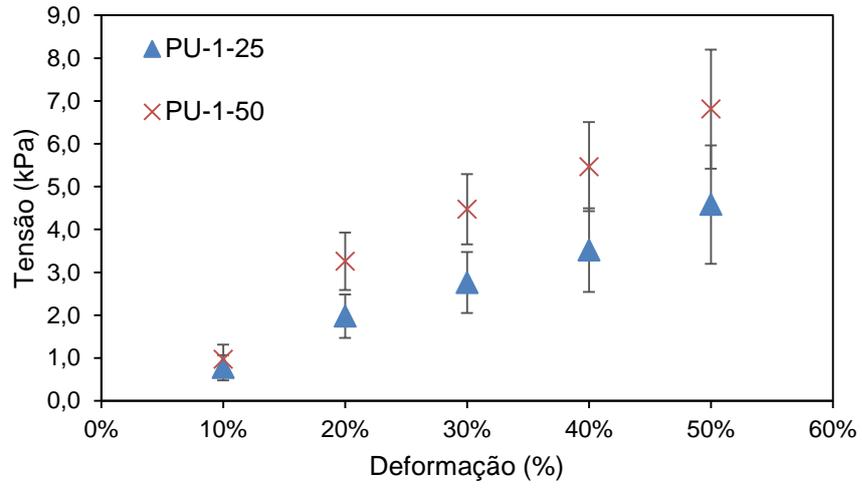
Com objetivo de conhecer as propriedades mecânicas dos PUs produzidos, realizou-se ensaio mecânico de resistência à tração, para os filmes, e à compressão, para as espumas. A Figura 31 exibe a curva tensão \times deformação do ensaio de tração dos filmes. As áreas coloridas em torno das curvas tensão deformação indicam os respectivos valores de desvio padrão das médias usadas para a construção das curvas. Os valores de resistência à tração foram superiores aos reportados por Farjardo *et al.*¹¹¹ (50~250 kPa) para filmes de poliuretano de poliálcool de óleo de milho e abaixo do obtido por Wang¹⁰⁹ (5000-8500 MPa) para filmes de poliuretano empregando poliálcool preparado a partir de lignina de palha de trigo, o que pode ser justificado pela maior funcionalidade do poliálcool nesse trabalho.

Figura 31 - Gráfico do ensaio de tração dos filmes de PU



Como pode ser observado na Figura 31, a PU-1 possuiu módulo de resistência à tração superior à PU-0,8. Em contrapartida, a PU-0,8 apresentou maior elasticidade que a PU-1. Isso pode ser justificado pela maior quantidade de ligações uretânicas formadas, ocasionando maior reticulação e rigidez da PU-1. Na composição PU-0,8, as longas cadeias dos MAGs do polioliol produzem estruturas mais flexíveis. Além disso, os defeitos de superfície observados na Figura 30 atuam como pontos de ruptura e contribuem para redução do módulo de resistência à tração da PU-0,8.

A Figura 32 apresenta o gráfico do ensaio de compressão das espumas de PU. A composição PU-1-0 não foi analisada, pois o material apresentou-se oleoso e sem resistência mecânica, conforme já abordado no início da Seção 5.2. As espumas PU-1-25 e PU-1-50 apresentaram baixo valor de resistência à compressão, caracterizando espumas altamente flexíveis. A elevada flexibilidade de PUs baseados em polióis de óleos vegetais pode ser atribuída à flexibilidade das cadeias de polioliol. No entanto, a composição PU-1-50, com maior quantidade de GLI, apresentou resistência a compressão superior a PU-1-25, e também valores de resistência à compressão semelhantes a outros reportados na literatura para outros tipos de PUs obtidos a partir de óleos vegetais, como espumas de PU baseadas em polióis de óleo de mamona, com tensão de compressão na faixa de 4,5~6,75 kPa¹¹⁰, e espumas de PU de polioliol de óleo de milho hidroxilado, com resistência de 0,5-2 kPa¹¹² para 10 % de compressão.

Figura 32 - Gráfico do ensaio de compressão das espumas PU-1-25 e PU-1-50

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada a reação de glicerólise do óleo de andiroba empregando a lipase suportada Novozym 435. Com o polioliol obtido foram sintetizados filmes e espumas de PU.

No estudo da glicerólise enzimática foram avaliados os fatores temperatura e quantidade de solvente no meio reacional. Verificou-se que ambos têm efeito positivo no consumo de TAG, porém o aumento da quantidade de solvente favoreceu a formação de MAG, enquanto o aumento de temperatura favoreceu a formação de DAG.

Verificou-se que o polioliol sintetizado nas condições de 50°C e 150 % de solvente foi o mais adequado para a síntese dos PUs, pois apresentou maior percentual de MAG e menor de DAG e TAG. Apesar das quantidades obtidas, ainda foi necessária a adição de GLI como agente reticulante na síntese das espumas.

Como confirmado por FTIR e análise termogravimétrica, foi possível obter PU, tanto na forma de filme como de espuma a partir do polioliol de andiroba produzido.

Os filmes de PU obtidos apresentaram caráter hidrofílico e defeitos de superfície devido à formação de bolhas durante o processo de formação. A resistência à tração dos filmes mostrou-se dependente da quantidade de polioliol, não sendo possível a obtenção de espumas sem a adição de glicerol.

A resistência mecânica das espumas produzidas foi baixa, devido à baixa funcionalidade do POA e a presença de DAG e TAG.

Por fim, este estudo demonstrou a viabilidade técnica de sintetizar um novo material empregando uma rota mais ambientalmente amigável. Salienta-se ainda a importância deste trabalho em virtude da investigação e utilização de espécies amazônicas para produção de novos materiais.

TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a esta pesquisa, sugere-se como estudos futuros:

- Realizar ensaios de citotoxicidade nos PUs;
- Realização de ensaios de biodegradação dos PUs;
- Estudar modelos cinéticos da reação de glicerólise enzimática, testando o efeito de maiores concentrações de glicerol;
- Desenvolvimento de sistema reacional de produção contínua com tanque para cristalização dos MAGs;
- Poderão ser testados métodos de purificação do POA de modo a remover a parcela prejudicial a reação de polimerização (TAG e DAG) e conseqüentemente a necessidade de adição de glicerol;
- Testar diferentes agentes de reticulação e extensores de cadeia para melhorar as propriedades mecânicas dos PUs.

REFERÊNCIAS

- 1 HEIJKANTS, R. G. J. C. et al. Polyurethane scaffold formation via a combination of salt leaching and thermally induced phase separation. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, v. 87, n. 4, p. 921–932, 2008.
- 2 DOUGLAS, T.; HAUGEN, H. J. Coating of polyurethane scaffolds with collagen: Comparison of coating and cross-linking techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 19, n. 7, p. 2713–2719, 2008.
- 3 SIN, D. et al. Polyurethane (PU) scaffolds prepared by solvent casting/particulate leaching (SCPL) combined with centrifugation. *Materials Science and Engineering C*, v. 30, n. 1, p. 78–85, 2010.
- 4 SONNENSCHNEIN, M. F. *Polyurethanes : Science, technology, markets, and trends*. Midland: Wiley, 2015.
- 5 DAS, B. et al. Sunflower oil based biodegradable hyperbranched polyurethane as a thin film material. *Industrial Crops and Products*, v. 44, p. 396–404, 2013.
- 6 ECHEVERRI, D. A.; Cardeño, F.; Rios, L. A. Glycerolysis of soybean oil with crude glycerol containing residual alkaline catalysts from biodiesel production. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 88, n. 4, p. 551-557, 2011.
- 7 CHETPATTANANONDH, P.; TONGURAI, C. Synthesis of high purity monoglycerides from crude glycerol and palm stearin. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, v. 30, n. 4, p. 515-521, 2008.
- 8 FAZENDA, J. M. R. *Tintas e vernizes: ciência e tecnologia*. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.
- 9 FREITAS, L. et al. Monoglicérides: Produção por via enzimática e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1514-1521, 2008
- 10 DAMSTRUP, M. L. et al. Process Development of Continuous Glycerolysis in an Immobilized Enzyme-Packed Reactor for Industrial Monoacylglycerol Production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p. 7786–7792, 2007.
- 11 ROMA, G. C. et al. Acta Tropica Effects of andiroba (*Carapa guianensis*) oil in ticks : Ultrastructural analysis of the synganglion of *Rhipicephalus sanguineus* (Latreille, 1806) (Acari :Ixodidae). *Acta Tropica*, v. 141, p. 7–15, 2015.
- 12 BATAGLION, G. A. et al. Comprehensive characterization of lipids from Amazonian vegetable oils by mass spectrometry techniques. *Food Research International*, v. 64, p. 472–481, 2014.
- 13 IHA, O. K. et al. Potential application of *Terminalia catappa* L . and *Carapa guianensis* oils for biofuel production : Physical-chemical properties of neat vegetable oils , their methyl-esters and bio-oils (hydrocarbons). *Industrial Crops & Products*, v.

52, p. 95–98, 2014.

14 JORGE, N. Química e Tecnologia de Óleos Vegetais. São Paulo: Cultura acadêmica, 2009.

15 SHARMIN, E. et al. Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: A review. *Industrial Crops and Products*, v. 76, p. 215–229, 2015.

16 FERRAZ, I.; CAMARGO, J. L.; SAMPAIO, P. Sementes e plântulas de andiroba (*Carapa guianensis* AUBL. e *Carapa procera* D. C.): aspectos botânicos, ecológicos e tecnológicos. *Acta amazonica*, v. 32, n. 4, p. 647–661, 2002.

17 Ferraz, I. D. K. Andiroba *Carapa guianensis* Aubl. Inf. Técnico Rede Sementes da Amaz, v.1, 2003.

18 RAPOSO, A. et al. Diversidade genética de populações de andiroba no baixo Acre. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 42, n. 9, p. 1291–1298, 2007.

19 MENDONÇA, A. P.; FERRAZ, I. Óleo de andiroba: processo tradicional da extração, uso e aspectos sociais no estado do Amazonas, Brasil. *Acta amazonica*, v. 37, n. 3, p. 353 – 364, 2007.

20 GONÇALVES, D. C. et al. Aspectos Mercadológicos dos Produtos não Madeireiros na Economia de Santarém-Pará, Brasil. *Floresta e Ambiente*, v. 19, n. 1, p. 9–16, 2012.

21 PINTO, A. et al. Boas práticas para manejo florestal e agroindustrial de produtos florestais não madeireiros: açaí, andiroba, babaçu, castanha-do-brasil, copaíba e unha-de-gato; 2010.

22 SILVA, J. M. M. et al. de. Germinação e crescimento de mudas de andiroba (*Carapa* sp) em função do tamanho da semente e tempo de imersão em água. *Revista Ciência Agronômica*, v. 35, n. 2, p. 366–370, 2004.

23 GOMES, H. S. R. Estrutura populacional e produção de andiroba em terra firme e várzea no sul do Amapá, Universidade Federal do Amapá, 2010.

24 ROSA, R. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Multimídia: Banco de Imagens. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-imagens/-/midia/897001/semente-de-andiroba>>. Acesso em: 08 set. 2016.

25 SANTOS, R. C. V. et al. Antimicrobial activity of Amazonian oils against *Paenibacillus* species. *Journal of Invertebrate Pathology*, v. 109, n. 3, p. 265–268, 2012.

26 PENIDO, C. et al. Antiinflammatory effects of natural tetranortriterpenoids isolated from *Carapa guianensis* Aublet on zymosan-induced arthritis in mice. *Inflammation Research*, v. 55, n. 11, p. 457–464, 2006.

27 _____. Inhibition of allergen-induced eosinophil recruitment by natural tetranortriterpenoids is mediated by the suppression of IL-5, CCL11/eotaxin and NFκB activation. *International Immunopharmacology*, v. 6, n. 2, p. 109–121, 2006.

- 28 FREIRE, D.; BRITO-FILHA, C. R.; CARVALHO-ZILSE, G. A. Efeito dos óleos vegetais de andiroba (*Carapa* sp.) e Copaíba (*Copaifera* sp.) sobre forídeo, pragas de colméias, (Diptera: Phoridae) na Amazônia Central. *Acta Amazonica*, v. 36, n. 3, p. 365–368, 2006.
- 29 MENDONÇA, F. A. C. et al. Activities of some Brazilian plants against larvae of the mosquito *Aedes aegypti*. *Fitoterapia*, v. 76, n. 7-8, p. 629–636, 2005.
- 30 Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. Proposta de Preços Mínimos: Safra 2015/2016, v. 2, 2015.
- 31 BRASIL, AMAZONAS. Decreto nº 25.044, de 1ª de junho de 2005. PROÍBE o licenciamento do corte, transporte e comercialização de madeira das espécies de andirobeiras e copaibeiras e dá outras providências. *Diário Oficial*, Manaus, AM, 01 jun. 2005, pg. 4.
- 32 BERACA. Programa de valorização da sociobiodiversidade. Disponível em: <<http://www.beraca.com/sustentabilidade.php>>. Acesso em: 02 jul. 2017.
- 33 Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE. Produção da Extração Vegetal e Silvicultura. Rio de Janeiro, v. 28, p 1-69, 2013.
- 34 _____. Produção da Extração Vegetal e Silvicultura. Rio de Janeiro, v. 29, p 1-56, 2014.
- 35 _____. Produção da Extração Vegetal e Silvicultura. Rio de Janeiro, v. 30, p 1-48, 2015.
- 36 NYARI, N. L. D. et al. In situ immobilization of *Candida antarctica* B lipase in polyurethane foam support. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 124, p. 52–61, 2016.
- 37 FISCHER, E. Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 27, n. 3, p. 2985–2993, 1894.
- 38 Koshland, D. E. Application of a theory of enzyme specificity to protein synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 44, p. 98–104, 1958.
- 39 NOMENCLATURE Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology. *Enzyme Nomenclature* <<http://www.chem.qmul.ac.uk/iubmb/enzyme/>>. Acesso em: 2 de jun. 2017.
- 40 JOSEPH, B.; RAMTEKE, P. W.; THOMAS, G. Cold active microbial lipases: Some hot issues and recent developments. *Biotechnology Advances*, v. 26, n. 5, p. 457–470, 2008.
- 41 SHARMA, R. et al. Production, purification, characterization, and Applications of Lipases. *Biotechnology advances*, v. 19, n. 8, p. 627–662, 2001.
- 42 COSTA, B. Z. Versatilidade Enzimática : Triagem , Promiscuidade e Inibição de Enzimas. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

- 43 KAPOOR, M.; GUPTA, M. N. Lipase promiscuity and its biochemical applications. *Process Biochemistry*, v. 47, n. 4, p. 555–569, 2012.
- 44 BARRIOS, S. B. Síntese de resinas alquídicas via catálise enzimática. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- 45 ODIAN, G. Principles of polymerization; John Wiley & Sons, 2004.
- 46 ALBUQUERQUE, M. et al. Aplicações de enzimas na síntese e na modificação de polímeros. *Química Nova*, v. 37, n. 4, p. 699–708, 2014.
- 47 Food and Drug Administration. Select Committee on GRAS Substances (SCOGS) Opinion: Glycerin and Glycerides. Disponível em: <<https://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/SCOGS/ucm260418.htm>>. Acesso em: 18 fev. 2017.
- 48 KRUGER, R. L. Produção de mono e diacilgliceróis a partir da glicerolise enzimática de óleo de oliva. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- 49 ISLAM, M. R.; BEG, M. D. H.; JAMARI, S. S. Alkyd based resin from non-drying oil. *Procedia Engineering (10th International Conference on Mechanical Engineering, ICME 2013 Alkyd)*, v. 90, p. 78–88, 2014.
- 50 FREITAS, L. et al. Packed-bed reactor running on babassu oil and glycerol to produce monoglycerides by enzymatic route using immobilized *Burkholderia cepacia* lipase. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 161, n. 1-8, p. 372–381, 2010.
- 51 Zhao, X. et al. Lipase-catalyzed process for biodiesel production: Enzyme immobilization, process simulation and optimization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 44, p. 182–197, 2015.
- 52 Novozymes. Immobilized lipase enzymes. Disponível em: <<http://www.novozymes.com/en/solutions/pharmaceuticals/biocatalysis/immobilized-lipase-enzymes>>. Acesso em: 11 mar. 2017.
- 53 AGUIEIRAS, E. C. G.; CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. D.; FREIRE, D. M. G. Current status and new developments of biodiesel production using fungal lipases. *Fuel*, v. 159, p. 52–67, 2015.
- 54 KUMARI, A. et al. Biotechnology for Biofuels Enzymatic transesterification of *Jatropha* oil. *Biotechnology for Biofuels*, v. 7, p. 1–7, 2009.
- 55 LERIN, L. et al. Successive cycles of utilization of novozym 435 in three different reaction systems. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 02, p. 181–188, 2011.
- 56 LUNA, C. et al. Production of a biodiesel-like biofuel without glycerol generation, by using Novozym 435, an immobilized *Candida antarctica* lipase. *Bioresources and Bioprocessing*, v. 1, n. 1, p. 11, 2014.
- 57 KUPERKAR, V. V. et al. Synthesis of isobutyl propionate using immobilized

lipase in a solvent free system: Optimization and kinetic studies. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 99, p. 143–149, 2014.

58 VALÉRIO, A. et al. Kinetics of solvent-free lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil in surfactant system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 18, p. 8350–8356, 2009.

59 LUQUE, S.; CERVERO, J. M. Novozym 435-catalyzed synthesis of fatty acid ethyl esters from soybean oil for biodiesel production. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 131–137, 2014.

60 FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 4.ed.; LTC: Rio de Janeiro, 2009.

61 DUAN, Z.; DU, W.; LIU, D. Novozym 435-catalyzed 1, 3-diacylglycerol preparation via esterification in t-butanol system. *Process Biochemistry*, v. 45, n. 12, p. 1923–1927, 2010.

62 SOLAESA, Á. G. et al. Kinetic study and kinetic parameters of lipase-catalyzed glycerolysis of sardine oil in a homogeneous medium. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, n. 4, p. 596–606, 2016.

63 YANG, T.; REBSDORF, M.; ENGELRUD, U.; Xu, X. Enzymatic Production of Monoacylglycerols Containing Polyunsaturated Fatty Acids through an Efficient Glycerolysis System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 53, n. 5, p. 1475–1481, mar. 2005.

64 KUMORO, A. C. Experimental and modeling studies of the reaction kinetics of alkaline-catalyzed used frying oil glycerolysis using isopropyl alcohol as a reaction solvent. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, v. 4, n. 8, p. 869–876, 2012.

65 DOSSAT, V.; COMBES, D.; MARTY, A. Lipase-catalysed transesterification of high oleic sunflower oil. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 30, n. 1, p. 90–94, 2002.

66 _____. Continuous enzymatic transesterification of high oleic sunflower oil in a packed bed reactor: Influence of the glycerol production. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 25, n. 3-5, p. 194–200, 1999.

67 WANG, S. et al. Enzyme Stability and Activity in Non-Aqueous Reaction Systems: A Mini Review. *Catalysts*, v. 6, n. 2, p. 32, 2016.

68 ZAKS, A; KLIBANOV, A. The effect of water on enzyme action in organic media. *The Journal of biological chemistry*, v. 263, n. 1, p. 8017–8021, 1988.

69 JONKER, M. I. T. Determining octanol - water partition coefficients for extremely hydrophobic chemicals by combining “slow stirring” and solid-phase microextraction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 6, p. 1371–1377, 2016.

70 DAMSTRUP, M. L. et al. Solvent optimization for efficient enzymatic

monoacylglycerol production based on a glycerolysis reaction. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 82, n. 8, p. 559–564, ago. 2005.

71 TOLLS, J. Slow-stirring method for determining the n-octanol/water partition coefficient (p_{ow}) for highly hydrophobic chemicals: Performance evaluation in a ring test. *Environmental Toxicology Chemistry*. 2003, 22 (5), 1051–1057.

72 *Handbook of chemistry and physics*, 84th ed.; Lide, D. R., Ed.; 2004.

73 LI, W.; DU, W.; LIU, D. *Rhizopus oryzae* IFO 4697 whole cell catalyzed methanolysis of crude and acidified rapeseed oils for biodiesel production in tert-butanol system. *Process Biochemistry*, v. 42, n. 11, p. 1481–1485, 2007.

74 CHEN, H. et al. Continuous Production of Lipase-Catalyzed Biodiesel in a Packed-Bed Reactor : Optimization and Enzyme Reuse Study. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. v. 2011, 2011.

75 VILAR, W. *Química e tecnologia de poliuretanos*, 3ªed.; 2004.

76 IONESCU, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*; Rapra Technology Limited, 2005.

77 SEPTEVANI, A. A. et al. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. *Industrial Crops and Products*, v. 66, p. 16–26, 2015.

78 ALLPORT, D. C.; GILBERT, D. S.; OUTTERSIDE, S. M. *MDI and TDI: Safety, Health and the Environment: A Source Book and Practical Guide*. John Wiley & Sons, 2003.

79 Polyurethane. Disponível em: <[http://polymerdatabase.com/polymer/classes/Polyurethane type.html](http://polymerdatabase.com/polymer/classes/Polyurethane%20type.html)>. Acesso em: 11 mar. 2017.

80 SHARMIN, E.; ZAFAR, F. *Polyurethane: An Introduction*. Intech, 2012. cap. 1, p. 3–16.

81 DATTA, J.; GŁOWIŃSKA, E. Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Industrial Crops and Products*, v. 61, p. 84–91, 2014.

82 OTT, M. G.; DILLER, W. F.; JOLLY, A. T. Respiratory effects of toluene diisocyanate in the workplace: a discussion of exposure-response relationships. *Critical Reviews in Toxicology*, v. 33, n. 1, p. 1–59, 2003.

83 MIKOCZY, Z. et al. Cancer incidence and mortality of isocyanate exposed workers from the Swedish polyurethane foam industry: updated findings 1959-98. *Occupational and Environmental Medicine*, v. 61, n. 5, p. 432–437, 2004.

84 BERNARDINI, J. et al. Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin. *European Polymer Journal*, v. 64, p. 147–156, 2015.

- 85 CASTRO, H. F. et al. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. *Química nova*, v. 27, n. 1, p. 146–156, 2004.
- 86 BASF. Lupranol BALANCE - Magic Oil for Phantastic Dreams on Foam Mattresses. Disponível em: <http://www.polyurethanes.basf.com/pu/solutions/en/content/group/innovation/Lupranol_BALANCE-Oel_vom_Wunderbaum_in_traumhaftem_Matratzenschaum>. Acesso em: 27 fev. de 2017.
- 87 CARGILL. Foams & Flooring. Disponível em: <<https://www.cargill.com/bioindustrial/foams-flooring>>. Acesso em: 27 fev. de 2017.
- 88 LUO, N et al. Natural Oil Polyol of High Reactivity for Rigid Polyurethanes. *BioBased Technologies*, 2007.
- 89 KONG, X. et al. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 9, p. 1151–1160, 2013.
- 90 FERRER, M. ; BABB, D.; RYAN, A. J. Characterization of polyurethane networks based on vegetable derived polyol. *Polymer*, v. 49, p. 3279–3287, 2008.
- 91 HOLSER, R. A. Transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters. *Industrial Crops and Products*, v. 7, p. 130–132, 2007. Short communication.
- 92 MONTEAVARO, L. L. et al. Synthesis and mechanical characterization. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 82, n. 5, p. 365–371, 2005.
- 93 OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 9, p. 1086–1091, 2006.
- 94 CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. *European Polymer Journal*, v. 85, p. 53–61, 2016.
- 95 KONG, X.; LIU, G.; CURTIS, J. M. Novel polyurethane produced from canola oil based poly(ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties. *European Polymer Journal*, v. 48, n. 12, p. 2097–2106, 2012.
- 96 ARNIZA, M. Z. et al. Synthesis of transesterified palm olein-based Polyol and rigid polyurethanes from this polyol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 92, n. 2, p. 243–255, 2015.
- 97 GARRISON, T. F.; KESSLER, M. R.; LAROCK, R. C. Effects of unsaturation and different ring-opening methods on the properties of vegetable oil-based polyurethane coatings. *Polymer*, v. 55, n. 4, p. 1004–1011, 2014.
- 98 VERONESE, B. et al. Rigid Polyurethane Foam Based on Modified Vegetable Oil. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 120, p. 530-537, 2010.

- 99 FU, C. et al. A fully bio-based waterborne polyurethane dispersion from vegetable oils: From synthesis of precursors by thiol-ene reaction to study of final material. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, n. 1, p. 53–60, 2014.
- 100 IONESCU, M. et al. Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. *European Polymer Journal*, v. 84, p. 736–749, 2016.
- 101 CAVALCANTE, G. H. R. et al. Viscosimetric Study of Andiroba Oil-based Polyols (*Carapa Guianensis* Aubl). *Revista Virtual de Química*, v. 8, n. 3, p. 926–944, 2016.
- 102 American Society for Testing and Materials. ASTM D 2572 – 97 (Reapproved 2003): Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers. West Conshohocken, 2003.
- 103 American Oil Chemists' Society. Official Methods and Recommended Practices of the AOCS: Hydroxyl value Cd 16-60, 2009.
- 104 RAJPUT, S. D. et al. Fatty acids based transparent polyurethane films and coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, n. 9, p. 1360–1368, 2014.
- 105 ALBA, K. D. Uma Alternativa para a glicerina oriunda da produção do biodiesel: Preparo de polióis e aplicação em adesivos poliuretânicos. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.
- 106 FELTES, M. M. C. Produção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis ricos em ácidos graxos ômega-3 a partir da glicerólise enzimática de óleo de peixe.
- 107 GOGOI, S.; BARUA, S.; KARAK, N. Biodegradable and thermostable synthetic hyperbranched poly(urethane-urea)s as advanced surface coating materials. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, n. 9, p. 1418–1427, 2014.
- 108 KRAITAPE, N.; THONGPIN, C. Influence of Recycled Polyurethane Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams. *Energy Procedia*, v. 89, p. 186–197, 2016.
- 109 WANG, Z. et al. Mechanical and thermal properties of polyurethane films from peroxy-acid wheat straw lignin. *BioResources*, v. 8, n. 3, p. 3833–3843, 2013.
- 110 UGARTE, L. et al. Flexible polyurethane foams based on 100 % renewably sourced polyols. *Industrial Crops & Products*, v. 62, p. 545–551, 2014.
- 111 Fajardo, F. L. J.; et al. Preparation and Characterization of Polyurethane Films Using Corn (*Zea mays* L.) Oil-based Polyol. *MATEC Web of Conferences*, v. 43, 2016.
- 112 Silva, S. A. da. Síntese e caracterização de poliuretano : espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis à base de óleo de milho e adesivos à base de óleo de rícino. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2014.

Anexo 1

Fator	Variável	Efeito	SQ	gl	MQ	F	p
(1)Solvente (L)	MAG	6.95599	72.5788	1	72.57877	14.76862	0.018412
	DAG	2.11674	6.7209	1	6.72088	0.675917	0.457178
	TAG	-8.9064	118.9865	1	118.9865	17.39917	0.014017
	AGL	-0.166312	0.082979	1	0.082979	26.22259	0.000627
Solvente (Q)	MAG	0.25661	0.2092	1	0.20916	0.04256	0.846630
	DAG	-1.62493	8.3871	1	8.38709	0.843488	0.410370
	TAG	1.3932	6.1656	1	6.1656	0.90158	0.396126
	AGL	-0.024884	0.002477	1	0.002477	0.78270	0.399336
(2) Temperatura (L)	MAG	4.49763	36.4116	1	36.41157	7.40917	0.052879
	DAG	6.62650	79.0389	1	79.03894	7.948923	0.047858
	TAG	-11.1032	221.9054	1	221.9054	32.44880	0.004693
	AGL	-0.020940	0.001316	1	0.001316	0.41572	0.535167
Temperatura (Q)	MAG	3.73866	35.1065	1	35.10646	7.14361	0.055646
	DAG	4.02038	40.5965	1	40.59651	4.082779	0.113422
	TAG	-7.8486	154.7171	1	154.7171	22.62399	0.008928
	AGL	0.089553	0.032079	1	0.032079	10.13742	0.011114
1L by 2L	MAG	1.65573	2.7414	1	2.74144	0.55784	0.496643
	DAG	2.99118	8.9472	1	8.94718	0.899816	0.396545
	TAG	-4.4242	19.5734	1	19.5734	2.86218	0.165943
	AGL	-0.222727	0.099214	1	0.099214	31.35335	0.000335
1L by 2Q	MAG	1.02237	1.3937	1	1.39366	0.28359	0.622568
	DAG	-4.73756	29.9260	1	29.92602	3.009651	0.157788
	TAG	3.5246	16.5638	1	16.5638	2.42209	0.194620
	AGL	0.190586	0.096861	1	0.096861	30.60972	0.000365
1Q by 2L	MAG	3.18372	20.2721	1	20.27214	4.12506	0.112082
	DAG	-4.28699	36.7566	1	36.75655	3.696596	0.126883
	TAG	0.8203	1.3456	1	1.3456	0.19677	0.680280
	AGL	0.283018	0.213598	1	0.213598	67.50042	0.000018
1Q by 2Q	MAG	-3.66902	40.3851	1	40.38512	8.21773	0.045622
	DAG	0.39814	0.4756	1	0.47556	0.047827	0.837594
	TAG	3.3099	32.8662	1	32.8662	4.80597	0.093457
	AGL	-0.039021	0.005414	1	0.005414	1.71083	0.223297
Erro	MAG	6.95599	19.6576	4	4.91439		
	DAG	2.11674	39.7734	4	9.94335		
	TAG	-8.9064	27.3545	4	6.8386		
	AGL	-0.166312	0.028480	9	0.003164		
Total	MAG		231.7958	12			
	DAG		235.0474	12			
	TAG		577.1041	12			
	AGL		0.562416	17			

*Efeitos significativos ($p < 0.05$); SQ= Soma quadrática; gl=graus de liberdade; MQ=media quadrática; F= valor de F e p=probabilidade.