

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA SILVA BRAMBILLA

**OBTENÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANA DERIVADAS DE ÓLEO
DE SOJA FUNCIONALIZADO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTICHAMA**

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CAMILA SILVA BRAMBILLA

**OBTENÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANA DERIVADAS DE ÓLEO
DE SOJA FUNCIONALIZADO E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTICHAMA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

PORTO ALEGRE

2019

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Cesar Petzhold, pelos ensinamentos, pela atenção, pelas discussões e pelas oportunidades de crescimento. Com admiração e carinho, levo pra vida as lições de humildade e sabedoria.

Aos meus pais pelo amor incondicional, pelo suporte emocional e por possibilitarem as conquistas dos meus sonhos.

Às minhas companheiras de laboratório e amigas Capivaras, pela amizade, pelo apoio, as trocas de experiências e conhecimento.

Aos meus companheiros de Laboratório de Síntese e Polímeros (SINPOL), por dividirem a bancada e a rotina, e me ensinarem a compartilhar.

Aos meus amigos dentro e fora da química, por fazerem esse caminho mais fácil de ser trilhado, mais feliz e proveitoso. Juntos nos tornamos jovens adultos.

Aos meus melhores amigos, Carolina e Gustavo, por me manterem sã e forte por toda a graduação. Me orgulho de ter compartilhado das suas conquistas e agradeço por caminharem comigo. Esse trabalho não teria acontecido se não fosse por vocês.

À minha família, por estar presente no meu crescimento e na minha caminhada. Pela compreensão todas as vezes que me ausentei dos encontros por dedicação aos exaustivos compromissos universitários. Por estarem ao meu lado e me incentivarem. Por acreditarem em mim. Esse trabalho foi inspirado por vocês.

RESUMO

Os óleos vegetais são matérias-primas de grande potencial para substituição de insumos petroquímicos devido à estrutura carbônica rica em sítios reacionais, que permitem diversas modificações químicas a baixo custo de processamento e produção. Essa substituição de fonte potencialmente poluidora e tóxica por matéria-prima renovável e de baixo custo gera interesse industrial, pois além de ambientalmente amigável é também abundante no país. O óleo de soja tem sofrido desvalorização no mercado mundial, o que o leva à posição de insumo para derivação de produtos de maior valor agregado. As poliuretanas são polímeros altamente versáteis obtidas essencialmente pela reação de um diisocianato e um polioliol de origem petroquímica, sendo possível a substituição por polioliol vegetal. São de grande utilização na indústria e em diversas aplicações, porém carregam inerente risco de incêndio, liberando ainda vapores tóxicos. Para suprimir tal perigo, é acrescentado um retardante de chamas, aditivo que atrasa ou bloqueia a ignição. Conhecidos por alta eficiência no controle de chamas, os compostos halogenados, estão sendo dispensados e por vezes proibidos em diversos países devido sua toxicidade e capacidade de bioacumulação. Neste trabalho foi proposto uma mistura de polióis derivados de óleo de soja, modificados com trifenilfosfito e benzilamina para formulação de uma espuma poliuretana de origem vegetal com potencial antichamas. Ambos polióis foram sintetizados com 100% de abertura de epóxido. A massa molar foi de 1580 g/mol e 3150 g/mol e índice de OH de 121 e 86 mg KOH/g, respectivamente, para os polióis aminado e fosfonado. As poliuretanas obtidas foram caracterizadas quanto a sua flamabilidade (UL94 – aplicação ASTM D4986 - 18) e comparadas em ação antichamas com uma espuma formulada com óleo de mamona como controle. As espumas com óleo fosfonado apresentaram maior ação antichamas, sendo que a formulada com 100% de óleo fosfonado obteve grau UL94-HF2.

Palavras-chave: Óleo de soja epoxidado. Trifenilfosfito. Benzilamina. Espuma poliuretana de fonte renovável. Retardante de chamas.

ABSTRACT

Vegetable oils are feedstocks with great potential to replace petrochemical inputs due to its carbonic structure rich in reactive sites, that allow modifications with low processing and production costs. The displacement of a potentially polluting and toxic sources by a renewable and cheaper one, generates industrial interest since it is nontoxic and also abundant in Brazil. Soybean oil has been suffering devaluation at world market being considered a low added value raw material. Polyurethanes are highly versatile materials and largely used in the industries. Essentially, they are prepared by a reaction of a polyisocyanate and a petrochemical polyol, however it can be replaced by a biobased polyol. Besides very applicable, polyurethanes are also very flammable and releases toxic gases when burned. To suppress such danger effect, flame retardants are added to the formulations, acting as blocking or anti-spread additives. Known for high efficacy at fire control, halogenated compounds, rich in chlorine and bromine, are being banned or even forbidden by law in some countries due to its toxicity and bioaccumulation. In this work, epoxidized soybean oil was modified with triphenylphosphite (OSTF) and benzylamine (OSBA) obtaining bio-polyols for the formulation of a polyurethane rigid foam with potentially fire retardant properties. Both polyols were synthesized with full conversion (100% of epoxy opening), molar mass of 1580 and 3150 Da for OSBA and OSTF respectively and, OH number 121 and 86 mg KOH/g, respectively. Polyurethane foams were characterized by flammability UL94, a ASTM D4986 – 18 application, and compared with a PU foam based on castor oil. PU prepared with phosphonated polyol showed higher retardancy effect reaching a UL94-HF2 grade, for the formulation with 100% OSTF.

Keywords: Epoxidized soybean oil. Triphenylphosphite. Benzylamine. Biobased polyurethane foam. Fire retardant.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. ESTADO DA ARTE	8
2.1 Poliuretanas flexíveis e rígidas	8
2.2 Retardantes de chama	11
2.3 Substratos fosforados e aminados como retardante de chama	12
3 SITUAÇÃO ATUAL	12
4 OBJETIVOS	15
4.1 Objetivos Gerais	15
4.2 Objetivos Específicos	15
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	16
6 METODOLOGIA	17
6.1 Síntese do Poliálcool Fosforado	17
6.2 Síntese do Poliálcool Aminado	18
6.3 Formulação das Espumas Poliuretanas	18
7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	19
7.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN ¹ H	19
7.2 Cromatografia por Exclusão de Tamanho - SEC	20
7.3 Índice de Acidez - IA	20
7.4 Índice de Hidroxilas – IOH	21
7.5 Densidade	21
7.6 Teste de inflamabilidade	22
8 RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
8.1 Síntese dos Polióis	23
8.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	23
8.1.2 Cromatografia por exclusão de tamanho – SEC	26
8.1.3 Índices de Acidez e Hidroxilas	27
8.2 Formulação das Espumas	28
8.2.1 Densidade	28
8.2.2 Teste de inflamabilidade	29
9 RELAÇÃO DE CUSTOS	32
9. CONCLUSÃO	33
10. REFERÊNCIAS	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Formulação das espumas poliuretanas	19
Tabela 2: Massas molares dos óleos modificados e dispersidades.	27
Tabela 3: Índices de Acidez e Hidroxilas dos óleos modificados	27
Tabela 4: Densidades médias das poliuretanas sintetizadas	28
Tabela 5: Reagentes necessários e custos relacionados para a produção de 52 g de óleo de soja fosfonado.	32
Tabela 6: Reagentes necessários e custos para produção de 7,63 cm ³ de PU TF.	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de formação da uretana.	8
Figura 2: Mecanismo de reação entre ácido graxo e isocianato, liberando amida e CO ₂ .	9
Figura 3: Mecanismo de reação entre água e isocianato, formando amina e CO ₂ e, posteriormente, uréia.	9
Figura 4: Microestrutura morfológica de espuma poliuretana.	10
Figura 5: Isocianatos comerciais mais utilizados.	10
Figura 6: Retardante de chamas fosfonado desenvolvido por Liu et al.	12
Figura 7: Número total de patentes de retardantes de chama, em colunas, e de retardantes com aditivos fosfonados e aminados em linha.	13
Figura 8: Número de patentes por década para os termos de busca “ <i>polyurethane and flame retardant</i> ” em barras e filtrado para fosforados em linha.	14
Figura 9: DOPO, o agente retardante de chama da formulação patenteada pela ECUST.	15
Figura 10: Representação da estrutura do poliol modificado com trifetilfosfito, OSTF.	17
Figura 11: Síntese do poliol aminado, OSA.	17
Figura 12: Disposição do sistema para teste de inflamabilidade UL94.	22
Figura 13: Classificação do retardante de chama em resposta ao teste UL-94HBF.	23
Figura 14: Espectro de RMN ¹ H para o óleos de soja epoxidado comercial.	25
Figura 15: Espectros de RMN ¹ H dos polióis a) OSA e b) OSTF.	25
Figura 16: Cromatogramas SEC dos polióis sintetizados e do óleo de soja de partida.	27
Figura 17: Queima da PU OM a) ao retirar a chama na primeira marca, b) pingando em flamas e c) passando da marca final.	29
Figura 18: Queima da PU 50TF-A a) no início do contato, b) atingindo a marca de 2 cm e c) ao extinguir a chama.	30
Figura 19: Queima da PU 50TF-B a) na presença da chama, b) ao distanciar a chama e c) após segunda queima.	30
Figura 20: Queima da PU TF, a) ao primeiro contato com a fonte, b) ao atingir a primeira marca e c) ao extinguir a chama.	31
Figura 21: Queima da PU-25TF:25BA a) em contato com a chama e b) e c) extinguindo a chama no afastamento.	32

1. INTRODUÇÃO

A exploração de fontes renováveis como matéria prima tem conquistado cada vez mais mercado conforme o potencial de substituição de petroquímicos aumenta. Isso se deve à busca de alternativas para contornar problemas de toxicidade e dos subprodutos relacionados à extração e obtenção dos substratos de origem fóssil. O óleo de soja é uma dessas fontes renováveis de alto potencial em aplicação industrial devido sua disponibilidade, baixo custo de obtenção e estrutura propícia à modificações químicas visando a obtenção de materiais poliméricos.

Entre os polímeros mais explorados no emprego de óleo de soja como bio-substituto se encontram as poliuretanas, amplamente utilizadas em grande parte da indústria como a moveleira, automobilística, calçadista e de tintas. Sua importância industrial se dá devido à diversidade de aplicações, podendo ser utilizada em resinas e embalagens, desde base de tintas até calçados e estofados.

Um estudo de mercado indica que cerca de 60% de sua aplicação ocorre em produtos de espumas rígidas e flexíveis, como móveis, revestimentos, isolamentos térmico e acústico,¹ e as espumas rígidas de poliuretano tem seu foco de mercado no revestimento, já que o gás retido em suas células possui baixa condutividade térmica e promove ação isolante. Entretanto, a maioria desses produtos possui grande potencial de inflamabilidade, já que é composta de hidrocarbonetos, combustível, e uma parte aerada, comburente. Entretanto, tal propriedade é industrialmente coibida através da adição de agentes retardantes de chama.

Um componente pode ser chamado retardante de chama quando promove a auto-extinção da chama, inibe a ignição ou dificulta a propagação do incêndio. Esse tipo de aditivo confere segurança na utilização em componentes eletrônicos e também na utilização em ambientes, como salas acústicas, sendo a forma mais fácil de cumprir as normas de segurança contra incêndio.²

Diferentes caminhos têm sido buscados para a substituição dos retardantes de chama desde que os compostos halogenados tiveram sua toxicidade questionada e foram proibidos em muitos países. Os aditivos clorados e bromados têm ótima eficiência quando adicionados à base poliuretana de resinas e espumas, porém, são comprovadamente

disruptivos endócrinos, isto é, prejudicam o balanço hormonal e ainda são bioacumulativos, ficando disponíveis como resíduo no ambiente por anos.³

Como alternativa, compostos fosforados e aminados têm sido estudados com o propósito de diminuir o perigo biológico exercido, desde que se mantenha a capacidade da supressão de incêndio. Há registros de compostos fosforados estudados como antichamas que, posteriormente, foram confirmados como inibidores de corrosão, como é o caso do óleo de soja fosforado obtido pela adição de ácido fosfórico no anel oxirânico.⁴ Além do efeito positivo para ambos propósitos, compostos aminados e fosfonados foram comprovados como sinérgicos no efeito de resistência à corrosão.

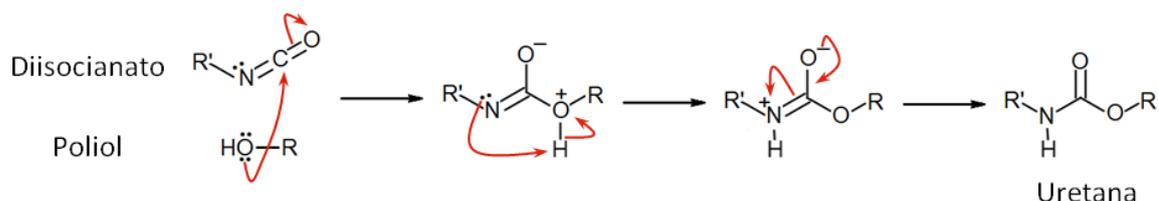
Neste trabalho, foi realizada a síntese de polióis de óleo de soja, modificados com trifenilfosfito e benzilamina para estudo do efeito conjunto como retardante de chama em formulação de espuma poliuretana rígida para aplicação em revestimentos com alto risco de incêndio.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 Poliuretanas flexíveis e rígidas

Enquanto a função poliuretana é resultado da reação entre um diisocianato e uma hidroxila de polioliol (Figura 1), uma espuma de poliuretana (PU) envolve outros componentes. Para que se formem, as células da poliuretana necessitam de um agente nucleante, e para que expandam, dependem da liberação de gases. A formulação geral de uma espuma poliuretânica ainda engloba extensores de cadeia, catalisador, surfactante e a própria escolha do isocianato.

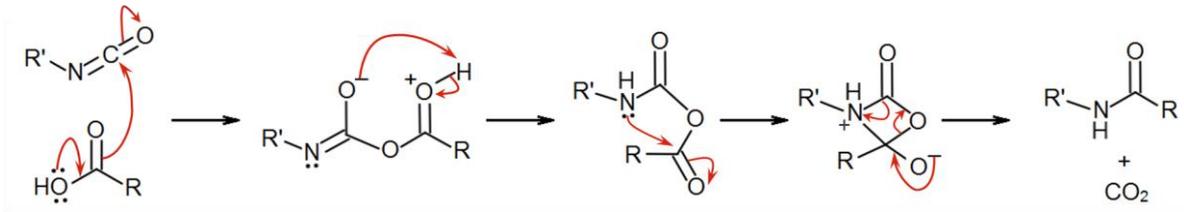
Figura 1: Mecanismo de formação da uretana.



FONTE: A Autora (2019).

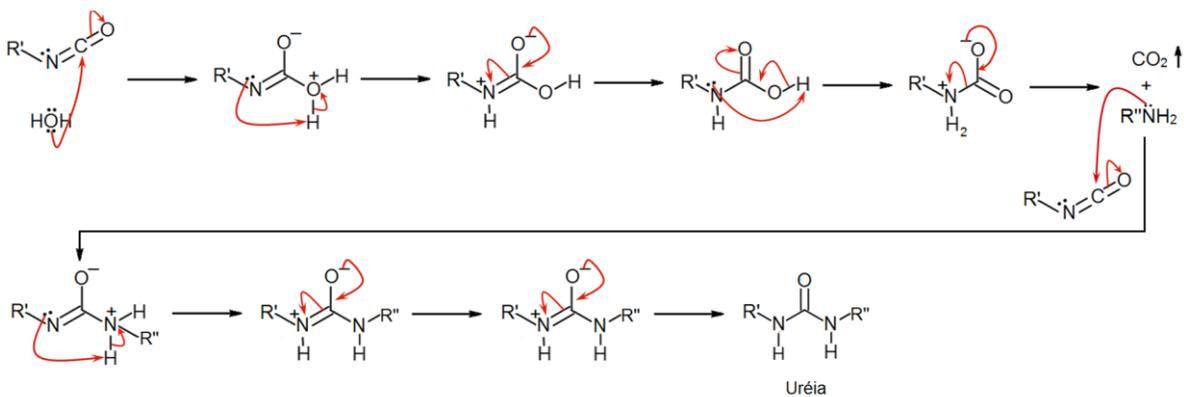
Diversas reações estão envolvidas na formação da espuma PU, dando origem ao polímero, às ligações cruzadas e ao crescimento da espuma. O crescimento ocorre através da liberação de gases, como o pentano adicionado e o CO_2 proveniente da reação do isocianato com a água e com os ácidos graxos livres (Figura 2). A amina formada pela reação com a água reage rapidamente com o isocianato, resultando em uréia como descrito na Figura 3.

Figura 2: Mecanismo de reação entre ácido graxo e isocianato, liberando amida e CO_2 .



FONTE: A Autora (2019).

Figura 3: Mecanismo de reação entre água e isocianato, formando amina e CO_2 e, posteriormente, uréia.



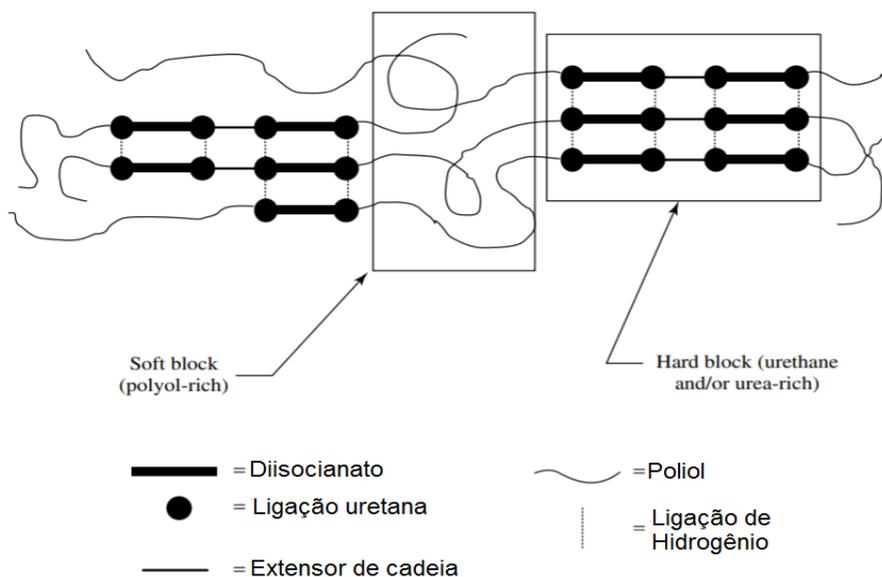
FONTE: A Autora (2019).

Em sua microestrutura morfológica, a espuma poliuretana possui domínios rígidos, constituído normalmente pelo bloco uretânico e domínios flexíveis, composto pelo componente polioliol, Figura 4, dependendo se apresentam cadeia flexível ou não.⁵

Existem diversos isocianatos comerciais, todos no mínimo bifuncionais, sendo os mais comuns o TDI, mistura dos isômeros 2,4 e 2,6-tolueno diisocianato, o MDI (difenílmetano diisocianato) e o HDI (hexametileno diisocianato), apresentados na Figura

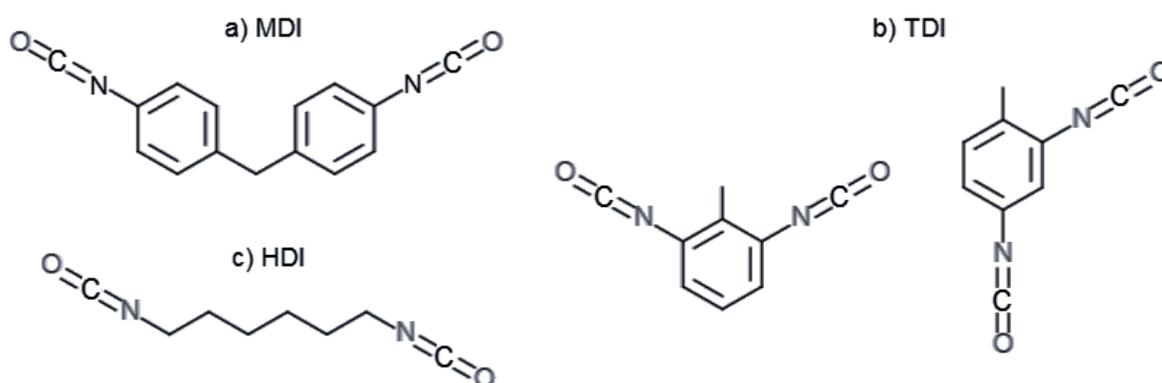
5. Devido a problemas de toxicidade e volatilidade, para espumas rígidas, o isocianato mais utilizado é o MDI.

Figura 4: Microestrutura morfológica de espuma poliuretana.



FONTE: Rogers (2003).

Figura 5: Isocianatos comerciais mais utilizados.



FONTE: A Autora (2019).

Polióis de alta massa molar e baixa funcionalidade são utilizados na obtenção de elastômeros e espumas flexíveis enquanto polióis de cadeia curta (250-1000 Da) e alta funcionalidade (3-12) são responsáveis pela obtenção de espumas rígidas.

2.2 Retardantes de chama

A adição de um retardante de chama em polímeros de revestimento é de grande importância, pois sua utilização pode aumentar em 10 vezes o tempo de fuga em caso de incêndio.⁶ Desde 1970, produtos industriais têm sido enriquecidos com aditivos antichamas, usualmente divididos em compostos halogenados, fosfonados, aminados, metálicos ou borados.⁷

Apesar de alta eficiência e baixo custo, alguns retardantes de chamas halogenados foram restringidos e até proibidos, como na União Europeia em 2008 e EUA e Canadá em 2013, por terem sido comprovados como disruptivos endócrinos, carcinogênicos e afetarem funções neurológicas, entre outros efeitos danosos à saúde.³ No Brasil, ainda não há uma legislação específica em relação aos retardantes de chama, apenas um Projeto de Lei, arquivado em 2011 (PLS 173/2009),⁸ que impõe limites máximos de 0,1% de retardantes de chama bromados, chumbo, mercúrio ou cromo hexavalente em componentes de informática comercializados no país.⁹

O funcionamento desses componentes depende de sua natureza e pode agir física ou quimicamente sobre a combustão. Os retardantes com ação física agem de duas maneiras: absorvendo a energia térmica da chama através de sua decomposição endotérmica e liberando gases inertes (CO_2 , NH_3 , H_2O) que diluem o gás comburente da superfície de queima (O_2), limitando a possibilidade de ignição. Ainda, alguns aditivos formam uma proteção sólida ou gasosa onde a combustão ocorre, limitando o transporte de massa combustível para a chama.

O efeito retardante de ação química ocorre na fase gasosa ou condensada. Na fase condensada, os aditivos quebram a cadeia polimérica, afastando o polímero da zona de ação da chama. Também atuam formando uma camada vítrea carbonizada que sendo não inflamável se torna uma barreira física contra a ação da chama. Na fase gasosa, o mecanismo radicalar livre da combustão é inibido pela liberação de radicais livres de baixa energia pelo retardante de chama em sua decomposição térmica.¹⁰

Os retardantes a base de fósforo atuam das duas maneiras: quando queimados, formam uma espécie de polímero de ácido fosfórico, formando uma camada resistente ao

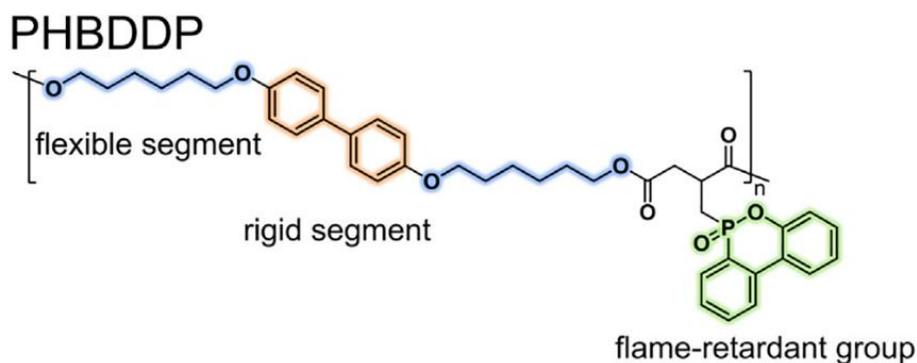
fogo sobre a superfície, impedindo o contato da chama com a cadeia carbônica combustível e abafando a liberação do oxigênio.

Os retardantes nitrogenados inibem a pirólise através da reticulação. Ainda, liberam gases inertes de nitrogênio diluindo o oxigênio comburente, limitando o incêndio.²

2.3 Substratos fosforados e aminados como retardante de chama

Liu et al. desenvolveram um retardante de chama fosforado contendo grupos aromáticos e cadeia de poliéster para resinas epoxídicas, o PBHDDP. A estrutura do aditivo, Figura 6, tem elementos semelhantes à cadeia poliuretânica do óleo epoxidado fosfonado, já que possui parcela extensora, aromática, rígida e fosfonada. O aditivo além de aumentar a resistência à chama em mais de 20%, ainda conferiu melhora nas propriedades mecânicas da resina.¹¹

Figura 6: Retardante de chamas fosfonado desenvolvido por Liu et al.



FONTE: Liu et al. (2020).

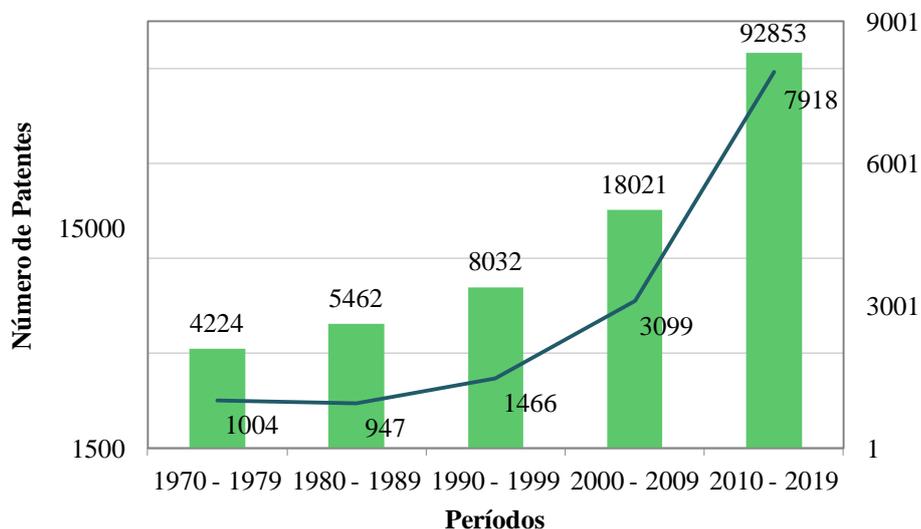
Zhu et al. obtiveram um retardante de chamas de origem vegetal fosforado e aminado, utilizando o ácido fítico encontrado em plantas. O componente foi utilizado em resinas epoxídicas e também apresentou supressão de fumaça.¹²

3 SITUAÇÃO ATUAL

É constante a atualização nas pesquisas sobre retardantes de chama não-halogenados, mostrando que essa ciência ainda está em desenvolvimento e novos componentes são continuamente estudados. Além disso, as pesquisas de toxicidade dos aditivos não-halogenados ainda estão precoces, inconclusivas, visto que é necessário acompanhamento dos casos por diversos anos. Na Figura 7 estão apresentados, em barras, o número de patentes relacionadas a retardantes de chama desde o ano 1970, quando estes foram introduzidos industrialmente e, em linha, o número de patentes de retardantes de chama fosforados e aminados. Tais dados foram obtidos através de pesquisa na base de dados *Derwent Innovations Index*SM, através do portal Capes, utilizando os termos “*fire retardant or flame retardant*” como palavras-chave e refinando a pesquisa com os termos “*phospho* and/or amin**”.

O gradual abandono aos retardantes de chama halogenados gerou reflexo na pesquisa a aditivos fosforados e aminados, com um aumento de 155% na produção de patentes desse tipo na última década.

Figura 7: Número total de patentes de retardantes de chama, em colunas, e de retardantes com aditivos fosforados e aminados em linha.

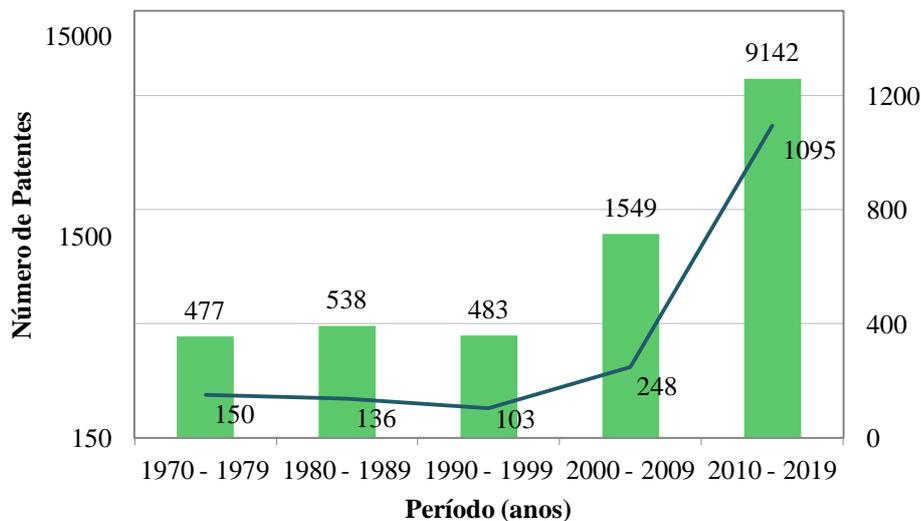


FONTE: *Derwent Innovations Index*SM (2019).

Para a pesquisa mais específica de retardantes de chama para poliuretanas, os números encontrados descritos na Figura 8 foram obtidos utilizando os termos “*flame retardant and polyurethane*” como título de pesquisa na base de dados *Derwent*

Innovations IndexSM, no dia 21 de novembro de 2019, na base Web of Science do portal de periódicos CAPES. Neste gráfico, a linha representa o número de patentes para busca refinada por “*phospho**”. O número de patentes de poliuretana com retardante de chamas também aumenta com o passar dos anos, porém o salto da última década chega a quase 490%, enquanto no refino para fosforados, o aumento é de 341%.

Figura 8: Número de patentes por década para os termos de busca “*polyurethane and flame retardant*” em barras e filtrado para fosforados em linha.

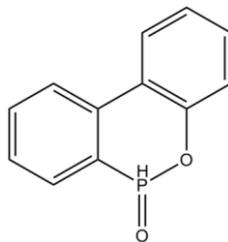


FONTE: Derwent Innovations IndexSM (2019).

Entre as mais citadas da década na pesquisa dos termos “*polyurethane and flame retardant*”, refinada por “*phospho**”, se encontram a patente CN101831168-A¹³ de 2010 e a patente WO2012067841-A2¹⁴ de 2012. A primeira, da empresa chinesa Shanghai Collodin Material Sci&Technology Dev Co Ltd, relata a obtenção de uma espuma rígida de poliuretana para isolamento com poliálcool fosforado como retardante de chamas. A espuma descrita é considerada de “alto poder retardante”, porém, o poliálcool fosforado também é rico em cloro e bromo, o que foge da proposta verde. Já a patente WO2012067841-A2, que na verdade é composta por uma série de 13 patentes da DOW Global Technologies LLC, relata a obtenção de uma espuma poliuretana para revestimento de motor automobilístico com composição semelhante à citada anteriormente, o retardante de chama dessa PU é não-halogenado mas composto por fósforo vermelho.

Já a OCN103833947-A¹⁵, patente de 2014 da universidade ECUST – East China University of Science and Technology, cita um retardante de chama à base de fósforo, livre de halogênios, com funcionalidade e massa molar especificados para produção de espuma rígida de poliuretana. O agente anti-chama é o DOPO, 9,10-dihidro-9-oxa-10-óxido-10-fosfafenantreno representado na Figura 9, empregado, também, como um agente antioxidante.

Figura 9: DOPO, o agente retardante de chama da formulação patenteada pela ECUST.



FONTE: A Autora (2019).

Com base nesse levantamento, pode-se afirmar que a presente proposta é inovadora, pois não se encontrou nenhuma patente referente ao emprego de um polioli vegetal fosfonado e/ou aminado como retardante de chama em espumas rígidas de PU.

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivos Gerais

O objetivo deste projeto tecnológico é a obtenção de uma espuma poliuretana rígida utilizando substrato retardante de chama de origem renovável e avaliar o efeito sinérgico das espécies fosfonada e aminada.

4.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar a partir do óleo de soja epoxidado polióis com potencial ação retardante de chamas através de abertura com trifetilfosfito e benzilamina;
- Formular espuma poliuretana rígida de origem renovável utilizando esses polióis;

- Validar as espumas produzidas quanto à capacidade antichamas;
- Verificar a ação combinada dos polióis na ação retardante.

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Em uma sociedade que busca cada vez mais meios de substituir as fontes fósseis a fim de diminuir a poluição e toxicidade envolvidas nos processos de obtenção de polímeros, a utilização de materiais de origem vegetal é a alternativa mais viável.

O mercado do óleo de soja está em queda e com o aumento das exportações de farelo de soja, utilizada em ração animal, o óleo se aproxima de um subproduto da extração.¹⁶ Enquanto o preço de exportação cai, o óleo de soja que possui estabilidade oxidativa defasada devido alto índice de insaturação, acaba degradando antes de ser vendido ou consumido. Além de ser abundante no país e um produto de baixa exportação, o óleo de soja se torna matéria prima desejável para obtenção de produtos que aumentem seu valor agregado e ainda mais interessante se o produto tiver algum retorno à sociedade.

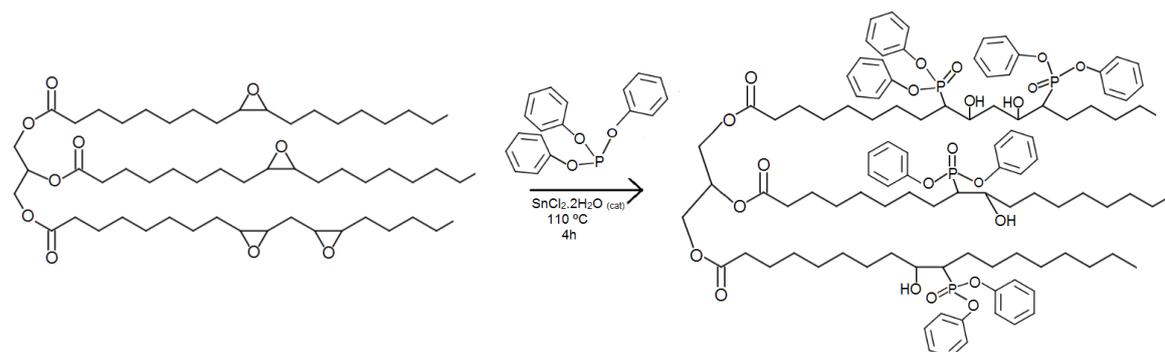
O óleo de soja pode ser utilizado como matéria prima para diversos produtos e as espumas poliuretanas têm um grande mercado. O óleo de soja epoxidado já é um produto comercializado e utilizado como plastificante de PVC, mas ainda um produto de baixo valor agregado.

Para obtenção do poliol fosfonado (OSTF) foi utilizado o método de abertura de epóxido sob catálise ácida, onde o óleo de soja epoxidado sofre inserção do trifenilfosfito (TFF),¹⁷ formando um poliol fosfonado. A reação ocorre sob proporção molar de 1:1,2:0,1 em epóxidos/TFF/SnCl₂.2H₂O, visando inserção do trifenilfosfito em todos os epóxidos, como representado na Figura 10.

O preparo do poliol aminado (OSA) utilizou método pré-estabelecido, reagindo o óleo de soja epoxidado com a benzilamina sob catálise ácida,¹⁸ utilizando a proporção molar de 2:1 em benzilamina/epóxido sob atmosfera inerte. A reação é representada na Figura 11.

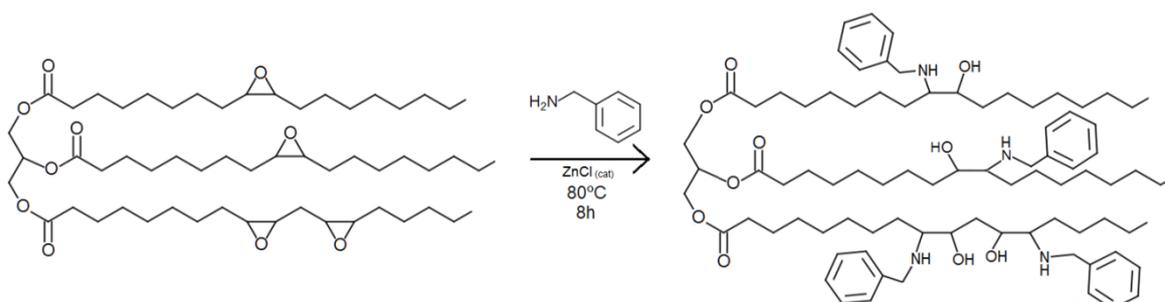
Esses polióis serão, então, empregados na preparação de espumas rígidas de poliuretanas e avaliada a sua ação como retardante de chama.

Figura 10: Representação da estrutura do polioli modificado com trifenilfosfito, OSTF.



FONTE: A Autora (2019).

Figura 11: Síntese do polioli aminado, OSA.



FONTE: A Autora (2019).

6 METODOLOGIA

6.1 Síntese do Polioli Fosfonado

Em um balão bitubulado 500 mL foram pesado 32,5g de óleo de soja epoxidado [SOYFLEX] e levado à agitação mecânica de 360 RPM e banho de aquecimento a 80°C .

Em um béquer de 50 mL foi pesado 48,3 g de TFF [TCI] e 3,302 g de catalisador, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Sigma Aldrich] e a mistura foi adicionada ao balão reacional sobre o óleo após o sistema atingir a temperatura programada. A temperatura foi então elevada a 110 °C e mantida durante as 4h no sistema reacional.

Ao término da reação, a mistura reacional foi solubilizada em 100 mL de clorofórmio e levada a funil de separação para purificação e extração do polioli fosfonado. Para isso se utilizou 50 mL de solução 0,02 M de NaOH, 50 mL de solução saturada de NaCl e 50 mL de água deionizada, caracterizando uma extração líquido-líquido. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi vertida em um béquer com sulfato de sódio anidro. Após 24h, o produto é filtrado e levado ao evaporador rotatório e sistema a vácuo, por 16h, para remoção total do solvente. Esse polioli foi denominado de OSTF.

6.2 Síntese do Polioli Aminado

Em um balão bitubulado foram pesado 40 g do óleo de soja epoxidado, adicionado ao sistema de condensação e aquecimento e purgado com nitrogênio por 1 hora. Também sob atmosfera inerte foi adicionado ao balão 17 mL de benzilamina, 3,03g de ZnCl_2 e um agitador magnético. A reação ocorreu sob agitação magnética por 8h, a 100° C.

Ao final da reação, a mistura reacional à temperatura ambiente foi solubilizada em 100 mL de clorofórmio, filtrada para retirar o catalisador e transferida para funil de separação, onde ocorreu a extração com solução saturada de NaCl e água deionizada. Uma fase intermediária emulsionada se formou e foi novamente extraída com clorofórmio e solução saturada de NaCl. A fase orgânica final foi vertida em béquer com sulfato de sódio e magnésio anidros, onde ficou por 48h e então foi filtrada novamente e levada a evaporador rotatório e sistema a vácuo. Esse produto foi denominado OSA.

6.3 Formulação das Espumas Poliuretanas

Utilizando como base as formulações de espuma poliuretana rígida para polióis vegetais otimizadas anteriormente, e adaptando empiricamente à melhor reação de cura, as espumas deste trabalho foram obtidas pela mistura dos polióis com uma série de aditivos, além do MDI.¹⁹ O catalisador de amina, o surfactante e o agente de expansão foram todos pesados diretamente sobre o polioli e misturados. O isocianato foi pesado em seguida

misturado vigorosamente por aproximadamente 1 min e, então, a mistura foi vertida nos moldes.

Para comparação da eficiência antichama, as espumas foram formuladas variando a quantidade de polioliol fosfonado em uma base poliuretana de óleo de mamona, em 0, 50% e 100% de polioliol fosfonado. O óleo de mamona é utilizado como controle da poliuretana, visto que já possui hidroxilas em sua composição. Também foi feita uma espuma para estudar o efeito sinérgico dos agentes aminado e fosfonado, com 50% OM e 25% de cada polioliol aminado. Todas as formulações se encontram na tabela 1.

Tabela 1: Formulação das espumas poliuretanas

Substância	Função	PU OM	PU 50TF-A	PU 50TF-B	PU TF	PU 25TF-25BA
Silicone	Surfactante	0,5	0,8	0,41	0,42	0,92
H₂O	Ag. Expansão	0,24	0,27	0,24	0,14	0,39
DABCO 33LV	Catalisador	0,27	0,2	0,13	0,13	0,19
Pentano	Ag. Expansão	1,2	1,56	1,21	1,21	2,4
MDI	Isocianato	15	16,33	12,55	9,5	17
OM	Polioliol	10	6,3	6,5	-	8,6
OSTF	Polioliol fosfonado	-	6,83	6,76	18,5	4,3
OSA	Polioliol aminado	-	-	-	-	4,3

*todos os valores da tabela se referem à unidade em gramas.

7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

7.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio – RMN ¹H

Os polióis obtidos, assim como o OSE de partida foram caracterizados através de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, em equipamento *Bruker BioSpin*, 400MHz. Uma amostra de 3mg do óleo de soja epoxidado, assim como dos polióis sintetizados, foram solubilizadas em 1,5 mL de clorofórmio deuterado (CDCl₃) e trimetilsilano (TMS) como padrão interno.

O cálculo de mols de TFF empregados na reação de abertura, foi determinado pela Equação 3 que define o número de oxiranas do óleo de soja epoxidado comercial onde,

após normalizados, o número de hidrogênios epoxídicos corresponde ao dobro do número de epóxidos.²⁰

Equação 3: Cálculo do número de epóxidos em óleo vegetal

$$\% \text{ Número de epóxidos} = \frac{C/2}{B/4} \times 100$$

Onde:

C é a área do sinal entre 2,7 e 3,3 ppm, referente a hidrogênios metínicos dos epóxidos;

ND é o número de duplas iniciais e

B é o sinal correspondente aos 4 hidrogênios de -CH₂ do glicerol, sendo B/4 um fator de normalização.

7.2 Cromatografia por Exclusão de Tamanho - SEC

A massa molar média de cada óleo foi determinada através de cromatografia por exclusão de tamanho em equipamento *Viscotek GPCMax V2001* e detector *Viscotek TDA 302*, utilizando tetrahidrofurano (THF) como fase móvel e calibração de poliestireno. As amostras de aproximadamente 10 mg foram solubilizadas em 2 ml de THF, filtradas através de poros de 0,22 µm e então injetadas à vazão de 1 ml/min a 45°C.

7.3 Índice de Acidez - IA

Para mensurar a quantidade de ácidos graxos livres presentes nos polióis sintetizados, o Índice de Acidez foi determinado utilizando-se o método oficial AOCS Official Method Cd3^a-63. Baseada em uma titulação ácido-base, o índice de acidez, calculado pela Equação 1, é definido como a massa de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1g de amostra solubilizada em éter etílico e álcool etílico.

Equação 1: Índice de Acidez por titulometria

$$IA \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{Vg \cdot M \cdot 56,1}{m}$$

Onde:

Vg = Volume de solução de NaOH gasto na amostra;

M = Molaridade da solução de NaOH determinada por padrão primário;

m = Massa da amostra analisada.

Para esta análise, cerca de 2 g de amostra foram solubilizadas em 25 ml de solução de éter etílico e álcool etílico (2:1), utilizando solução etanólica de fenolftaleína como indicador. Titulou-se com solução padronizada de NaOH 0,06 M em triplicata.

7.4 Índice de Hidroxilas – IOH

Definido como a massa de KOH necessária para neutralizar o ácido formado na acetilação dos grupos hidroxila presentes em 1 g de amostra, o índice de hidroxilas foi determinado através da adaptação de um método titulométrico AOCS Official Method Tx 1^a-66, onde a base utilizada na reação de acetilação é o imidazol ao invés da piridina.²¹

Para esta análise, aproximadamente 3 g de amostra de cada poliol foi solubilizada em 25 ml de N,N-Dimetilformamida (DMF) e 5 ml de solução acetilante e levada a aquecimento com refluxo por 1 h. Após esse tempo, foram adicionados 10 ml de H₂O deionizada, mantido o refluxo por mais 10 min e então desligado o aquecimento. Com o sistema já arrefecido, 15 ml de isopropanol foram adicionados pelo condensador e então titulado com KOH etanólico padronizado a 0,7 M. O mesmo procedimento é feito para o branco. O valor do índice de hidroxilas é calculado pela Equação 2:

$$IOH \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{(Vb - Va) \cdot M \cdot 56,1}{m} \quad (2)$$

Onde:

Vb = Volume de solução de KOH gasto no branco;

Va = Volume de solução de KOH gasto na amostra;

M = Molaridade da solução de KOH etanólico;

m = Massa de amostra titulada;

7.5 Densidade

A densidade média das espumas caracteriza a homogeneidade de crescimento das mesmas e foi medida através de corpos de prova de áreas distintas das espumas: no cerne, próximo à borda inferior e próximo à borda superior. As medidas dimensionais foram tomadas com micrômetro digital *Mitutoyo 293-240-30* e a massa pesada em balança analítica.

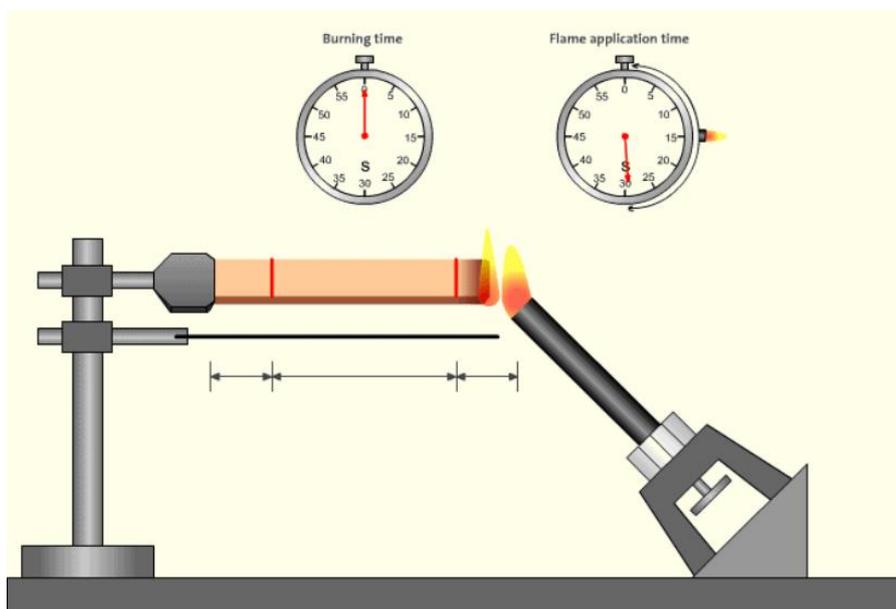
7.6 Teste de flamabilidade

O teste de flamabilidade foi feito através de uma adaptação do método UL94 (Underwriters Laboratories test standard UL 94), que é utilizado para determinar a flamabilidade relativa de compostos poliméricos em espuma. Esse método é utilizado como *standard* na indústria, sendo uma aplicação do método oficial ASTM D4986 – 18.²²

Para executar o teste, os corpos de prova devem ser suspensos horizontalmente por uma extremidade, marcados a 1,5 cm e 7,53 cm do início. A chama é posicionada a 45°, como mostra a Figura 12, fica em contato com a espuma por 30 segundos e então é monitorado o tempo que a chama leva para queimar da primeira até a segunda marca.²³

O material será considerado retardante de chamas caso se enquadre em alguma das classificações do quadro na Figura 13, sendo o HF-1 o grau mais alto para compostos em espuma.²⁴

Figura 12: Disposição do sistema para teste de inflamabilidade UL94.



FONTE: ULTTC

Figura 13: Classificação do retardante de chama em resposta ao teste UL-94HBF.

HF-1	Persistência da chama ≤ 2 s. Persistência do brilho ≤ 30 s. Sem gotejamento.
HF-2	Persistência da chama ≤ 3 s. Persistência do brilho ≤ 30 s. Gotas permitidas.
HBF	Taxa de combustão limite de 40 mm/min.

FONTE: ULTTC.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

8.1 Síntese dos Polióis

Para determinar as massas utilizadas nas reações de abertura do óleo de soja epoxidado e posteriormente da formação da poliuretana, é necessário conhecimento das quantidades numéricas de oxiranas e hidroxilas, respectivamente. A proporção estequiométrica poderá ser seguida adequadamente e a conversão dos reagentes discutida através de caracterizações dos reagentes e produtos.

8.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

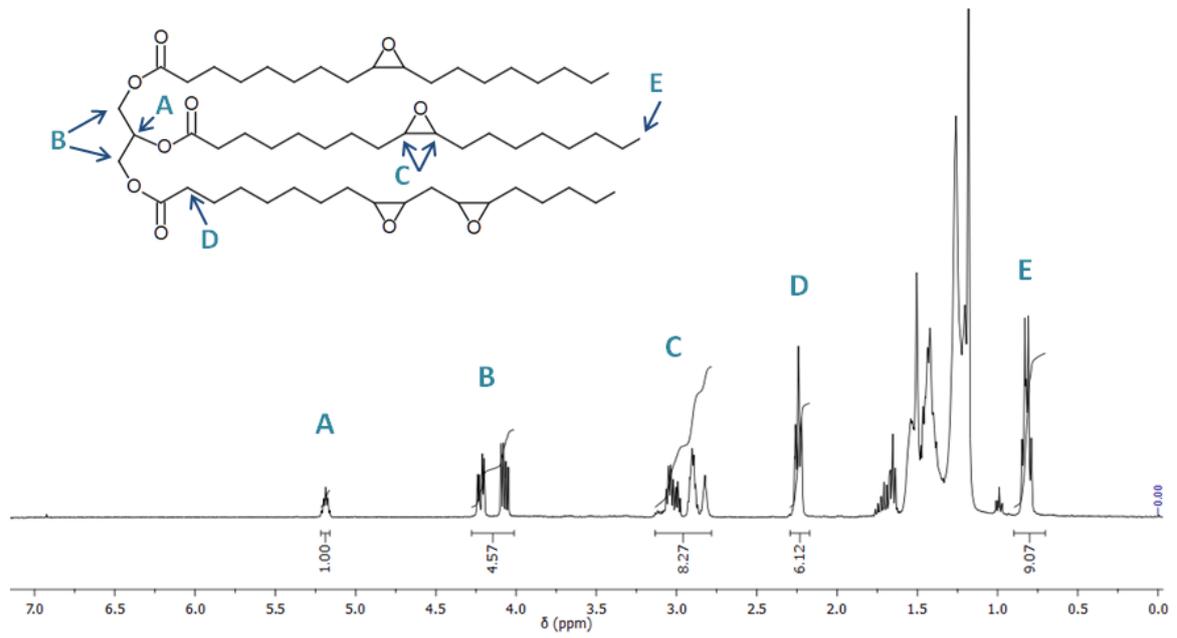
Os espectros de RMN ^1H foram utilizados para determinação das conversões reacionais através dos sinais referentes aos hidrogênios oxirânicos. Para tanto, foram analisados o óleo de partida, OSE comercial, e os dois polióis derivados, OSTF e OSA. Os espectros dos óleos analisados se encontram nas Figuras 14 e 15.

Na Figura 14 se encontram destacados alguns sinais característicos: os sinais de A a D correspondem aos sítios reacionais do óleo de soja epoxidado. No óleo de soja refinado, o sinal entre 5,2-5,3 ppm diz respeito aos hidrogênios de ligação dupla carbono-carbono e ao hidrogênio metínico do glicerol. No óleo epoxidado utilizado, esse sinal não apresenta a porção correspondente aos hidrogênios da insaturação. Entre 4-4,5 ppm se encontra o duplo quadruplo referente aos hidrogênios de CH_2 do glicerol. Esse sinal é utilizado para normalizar os demais, já que a região não apresenta sobreposição de outros picos. O multipletto ao redor de 3 ppm diz respeito aos hidrogênios oxirânicos, em formato característico. O OSE utilizado possui 3,77 epóxidos por triacilglicerol. Os sinais de D correspondem aos hidrogênios de carbono alfa-carbonílico, e sua integral normalizada pelo valor de B, juntamente com a do multipletto entre 0,75 -1 ppm (E), indica que o óleo está majoritariamente na forma de triéster. Um triacilglicerol terá 6 hidrogênios alfa ($3 \times -\text{CH}_2$) e 9 hidrogênios terminais ($3 \times -\text{CH}_3$), valor próximo à integral normalizada de D e E, 5,4 e 7,9, respectivamente.

Na Figura 15, os espectros dos polióis modificados apresentam ausência do multipletto C, indicando total consumo dos epóxidos. Os sinais entre 3,5 - 4 ppm são referentes aos hidrogênios dos carbonos vizinhos ao grupo OH, que resultam da reação de abertura de anel e/ou formação de mono, di e triésteres, sobreposição que impede a determinação da seletividade.

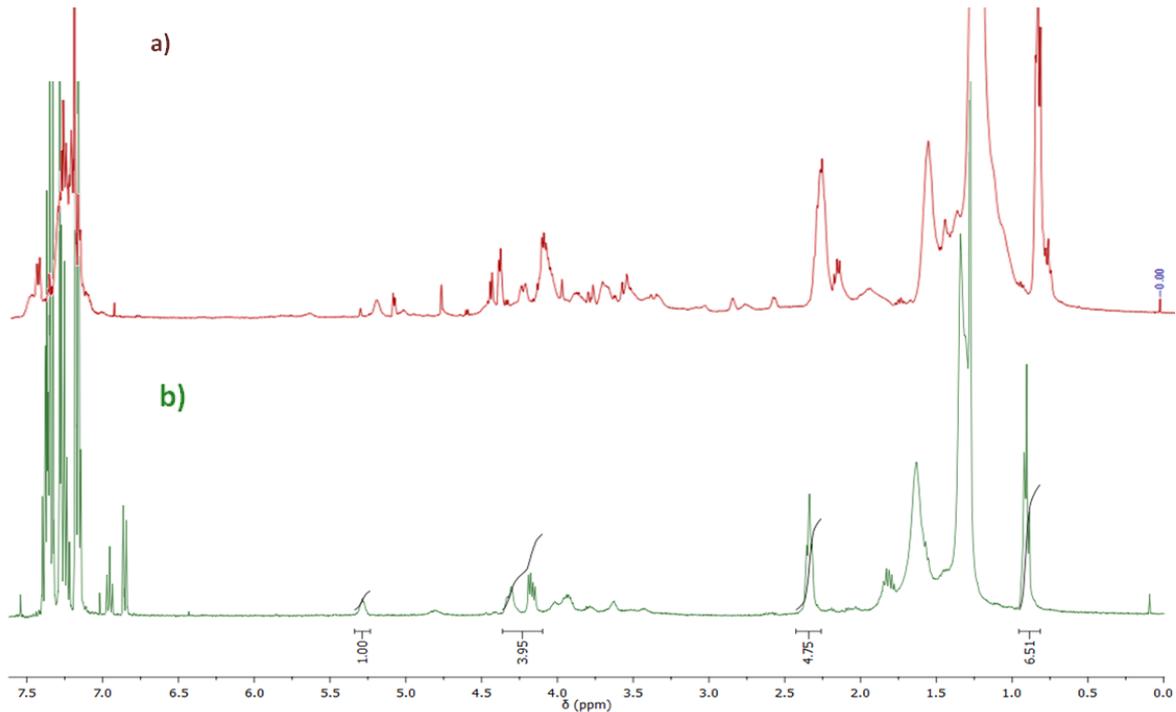
A liberação de subprodutos na abertura de epóxidos e a dificuldade de purificação dos polióis finais são outros fatores que impossibilitam o cálculo da seletividade de abertura por integração. Os hidrogênios aromáticos do trifenilfosfito e da benzilamina, sinais entre 6,7 - 7,2 ppm, são sobrepostos aos sinais aromáticos da benzilamina não reagida e do fenol liberado pelo trifenilfosfito, ambos difíceis de serem totalmente extraídos do produto final.

Figura 14: Espectro de RMN ^1H para o óleos de soja epoxidado comercial.



FONTE: A Autora (2019).

Figura 15: Espectros de RMN ^1H dos polióis a) OSA e b) OSTF.



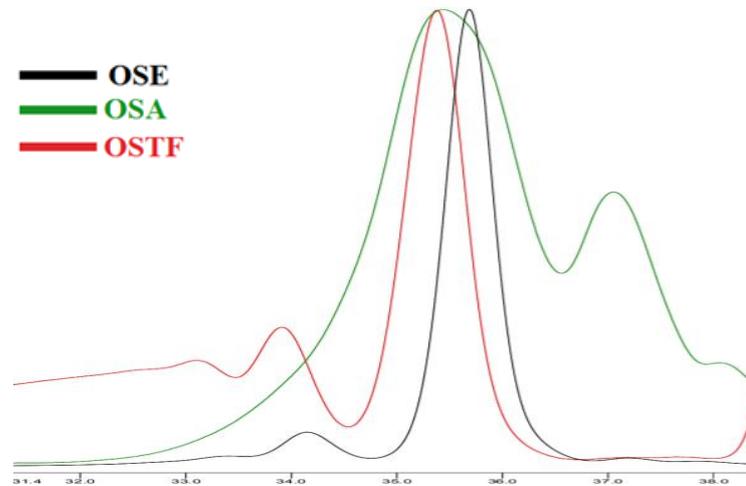
FONTE: A Autora (2019).

8.1.2 Cromatografia por exclusão de tamanho – SEC

O cromatograma do óleo de soja epoxidado (Figura 16) apresenta um sinal principal a 35,6 mL e um sinal de menor intensidade a 34,1 mL, indicando a presença de frações com diferentes massas molares 1628 g/mol e 3218 g/mol, respectivamente. Os polióis modificados OSTF e OSA também apresentaram perfil bimodal, como pode ser visto na Figura 16 pela sobreposição dos cromatogramas. Ambos polióis apresentam um deslocamento do sinal principal para menores volumes de eluição, indicando um aumento de massa, 1825 e 1877 g/mol, resultante da inserção dos grupos aminados e fosfonados.

Para poliol OSA observa-se também duas frações mássicas em maior volume de retenção (menor massa molar) o que pode ser indício de uma amidação do triglicerídeo. O excesso de benzilamina no meio reacional pode ter levado à substituição do glicerol na carbonila, diminuindo sua massa.²⁵

O poliol OSTF, ao contrário, apresenta uma fração mássica de menor volume de retenção, com um perfil alargado característico de polímeros de alta dispersidade. A polimerização pode ocorrer devido à alta temperatura em meio ácido, onde o ataque nucleofílico da hidroxila ao carbono oxirânico é facilitado intra e intermolecular levando a formação de poliéteres.

Figura 16: Cromatogramas SEC dos polióis sintetizados e do óleo de soja de partida.

FONTE: A Autora (2019).

Na Tabela 2 se encontram os valores de M_p , a dispersidade M_w/M_n de cada óleo, determinadas considerando a integração dos sinais do cromatograma separadamente.

Tabela 2: Massas molares dos óleos modificados e dispersidades.

Poliol	M_p 1 (Da)	M_w/M_n 1	M_p 2 (Da)	M_w/M_n 2
OSE	3128	1,007	1628	1,014
OSTF	3572	1,013	1877	1,020
OSA	1825	1,115	835	1,125

8.1.3 Índices de Acidez e Hidroxilas

Para a formulação das poliuretanas é necessário conhecimento dos índices de acidez (IA) e hidroxilas (IOH), pois ambos caracterizam hidroxilas que estão disponíveis para reação com o isocianato. A caracterização do poliol de controle, óleo de mamona, foi feita juntamente com os polióis sintetizados e os resultados se encontram na tabela 3.

Tabela 3: Índices de Acidez e Hidroxilas dos óleos modificados

Poliol	IA (mg KOH/g)	IOH (mg KOH/g)	IOH Total
OSTF	10,58±0,43	76,19±0,06	86,40
OSA	16,12±1,08	104,95±5,95	121,07
OM	-	160	160

O poliol de abertura por trifenilfosfito apresentou menor IOH do que o poliol da benzilamina, o que corrobora com a hipótese de eterificação das hidroxilas de abertura de anel com os grupos epóxidos, diminuindo o valor total. Por sua vez, o poliol OSA apresenta maior índice de acidez, ou seja, o que pode acontecer devido a reação de amidação.

8.2 Formulação das Espumas

As espumas formuladas utilizando os polióis modificados, assim como a espuma de controle com óleo de mamona, foram caracterizadas quando sua densidade, ou seja, massa de poliuretana entre bolhas de ar, e quanto ao efeito retardante de chama, pelo teste de flamabilidade.

8.2.1 Densidade

Para cada espuma foi determinada a densidade em 3 corpos de prova retirados de diferentes partes do corpo da espuma. Na tabela 4 se encontram as densidades médias e o desvio padrão.

Tabela 4: Densidades médias das poliuretanas sintetizadas

Espuma	Densidade média (g/cm³)
PU OM	12,0 ± 4,8
PU 50TF-A*	10,4 ± 1,6
PU 50TF-B*	5,7 ± 0,6
PU TF	3,7 ± 0,4
PU 25TF:25BA	19,1 ± 3,5

Em uma mesma espuma, as diferentes localizações apresentaram densidades bastante variáveis. Foi observado que quanto mais próximo da base de crescimento, maior a densidade após a cura, característica que se dissipa ao longo do sentido de crescimento, ficando mais homogênea e aerada ao final.

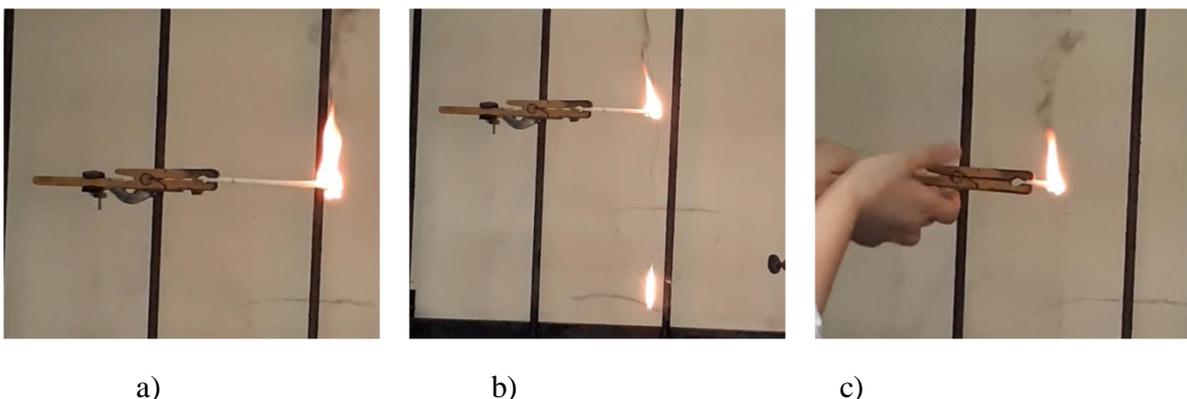
8.2.2 Teste de flamabilidade

Os corpos de prova das cinco espumas sintetizadas passaram pelo teste de UL94 – HB, em triplicata. Utilizando a chama de um bico de Bunsen portátil, o teste foi gravado em vídeo para controle mais preciso do tempo de queima.

A espuma formulada com óleo de mamona, PU OM, sem qualquer agente retardante de chama foi a primeira a ser analisada. Em média, a chama percorreu o intervalo de 6 cm em 24 s, gotejando em chamas no momento em que a mesma começa a se propagar, como pode ser visto na Figura 17-b.

Para obter o grau UL94-HBF, o menos rigoroso para espumas, é necessário que a chama se propague em taxa menor que 40 mm/min, equivalente a 0,6667 mm/s. A PU OM obteve em média 3,333 mm/s e ainda apresentou gotejamento em chamas. Assim, em nenhum grau pode ser considerada como retardante de chamas.

Figura 17: Queima da PU OM a) ao retirar a chama na primeira marca, b) pingando em flamas e c) passando da marca final.

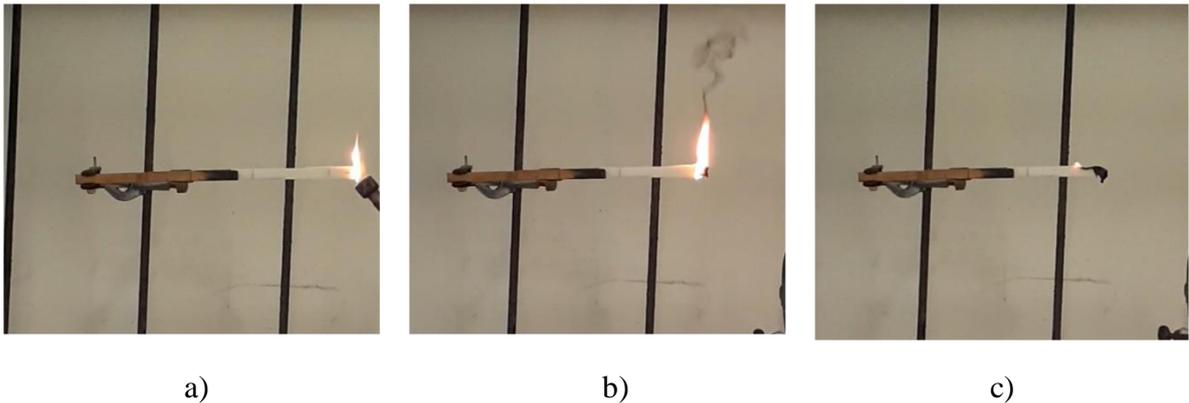


FONTE: A Autora (2019).

Nenhuma das duas formulações com 50% em massa de OSTF expandiu suficiente para se obter corpos de prova de 9 cm de comprimento, assim como a PU TF, porém as

marcas iniciais foram mantidas a 1,5 cm da extremidade a ser queimada. Nas Figuras 18 e 19 pode-se ver as etapas da queima de um exemplar de cada PU 50TF e como a falta de comprimento não foi empecilho para a conclusão do teste, ainda que a segunda formulação tenha queimado até a segunda marca.

Figura 18: Queima da PU 50TF-A a) no início do contato, b) atingindo a marca de 2 cm e c) ao extinguir a chama.

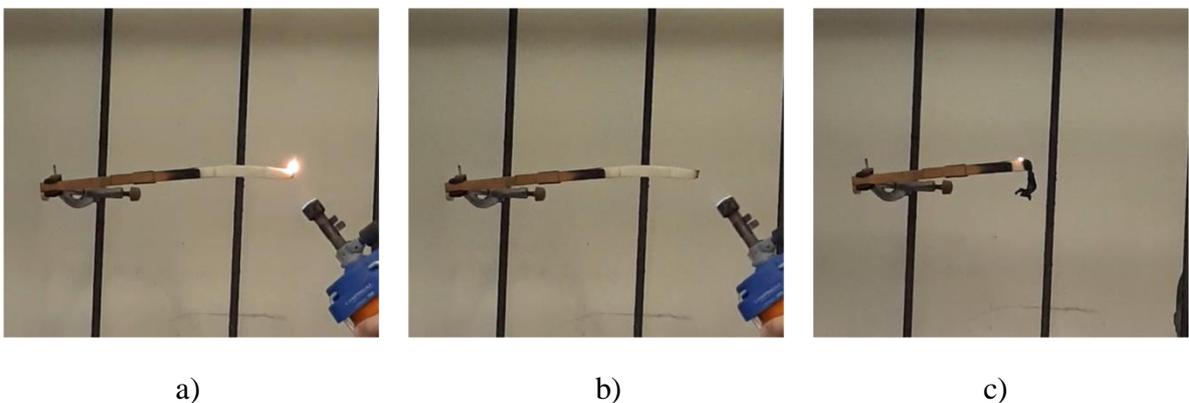


FONTE: A Autora (2019).

Os exemplares da PU 50TF-A percorreram em média 2 cm de queima em 61 s, resultando em 0,2459 mm/s. Como só houve extinção do fogo aos 61 s, não foi feita segunda aproximação de chama para atestar HF-2.

Os três exemplares da PU 50TF-B extinguiram a chama na primeira aproximação em menos de 3 s. Visando um grau mais alto de inibição de queima, foi aproximada novamente a chama e nessas circunstâncias as três amostras queimaram até o fim da segunda marca, com taxa média de 1,053 mm/s.

Figura 19: Queima da PU 50TF-B a) na presença da chama, b) ao distanciar a chama e c) após segunda queima.



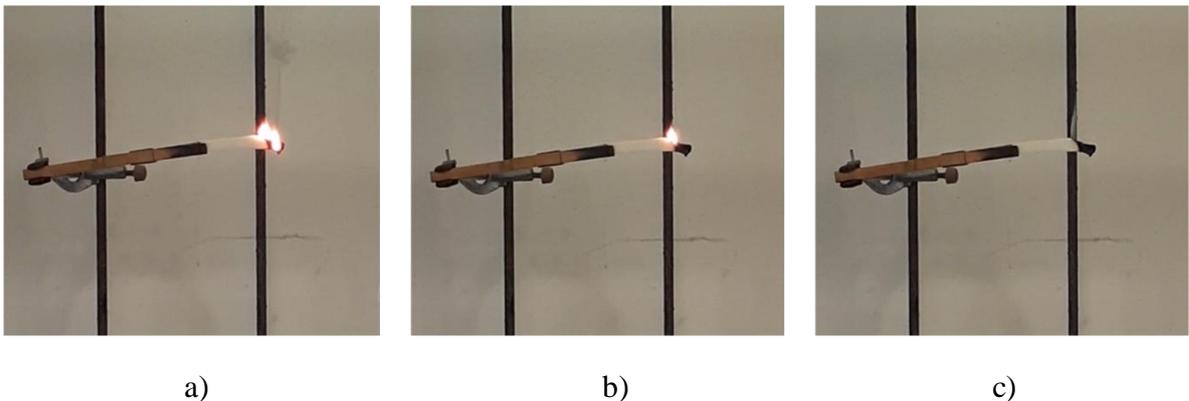
FONTE: A Autora (2019).

Com estruturas e textura de espuma muito diferentes, apenas a PU 50TF-A é caracterizada como retardante de chamas do tipo UL94-HBF, apesar de a PU 50TF-B com aproximadamente a metade da densidade da primeira, $5,672 \text{ g/cm}^3$, ter extinguido imediatamente a chama na primeira ignição.

Já as espumas com 100% de polioli fosfonado, as PU TF apresentadas na Figura 20, com densidade ainda menor, alcançaram nos três corpos de prova, a taxa de ignição máxima de $0,333 \text{ mm/s}$ na segunda ignição, e para duas das três repetições, tempo de extinção menor que 3 s.

Com baixa taxa de alastramento, baixo tempo de extinção e ausência de gotejamento, a PU TF recebeu a classificação HF-2.

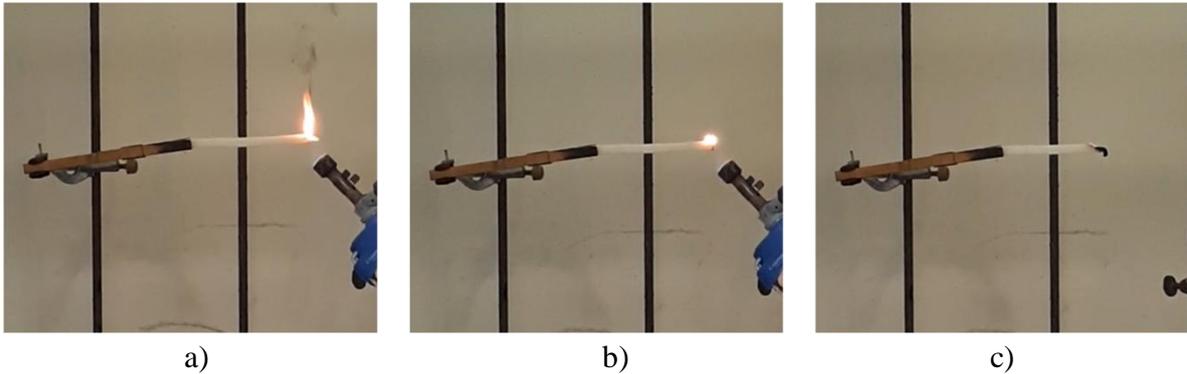
Figura 20: Queima da PU TF, a) ao primeiro contato com a fonte, b) ao atingir a primeira marca e c) ao extinguir a chama.



FONTE: A Autora (2019).

A espuma de polioli fosfonado e aminado obteve a maior densidade de todas as formulações, com comprimento de amostra suficiente para corpos de prova longos, como pode ser observado na Figura 21. Ao cessar da fonte de ignição extinguíram imediatamente a chama na triplicata, porém a segunda aproximação leva ao rápido alastramento linear, com taxa média de $2,92 \text{ mm/s}$. Assim, a PU obtida pela combinação dos óleos fosfonado e aminado não se enquadra nos padrões UL94.

Figura 21: Queima da PU-25TF:25BA a) em contato com a chama e b) e c) extinguindo a chama no afastamento.



FONTE: A Autora (2019).

9 RELAÇÃO DE CUSTOS

Para estipular os custos de obtenção da espuma poliuretana antichamas com 50% de OSTF desta proposta tecnológica, esta seção será dividida em duas partes: síntese do polioli e preparação da espuma. Considerando-se que para obter 7,6 cm³ da PU TF foram necessários 18,5 g de OSTF. Neste cálculo não estão inclusos materiais básicos de laboratório, como vidrarias e balões reacionais, bem como os equipamentos de aquecimento e purificação a baixa pressão.

Os cálculos de custos consideraram 100% de conversão reacional para obtenção de 52 g de polioli fosfonado, partindo de óleo de soja epoxidado comercial. Na Tabela 5 se encontram todos os reagentes utilizados para a síntese de 100 g de polioli.

A formulação das espumas poliuretanas leva um surfactante de silicone doado pela empresa Bettanin, sem que sua natureza seja totalmente especificada. Portanto, o custo da espuma PU TF, mostrado na Tabela 6, está defasado pelo valor do surfactante.

Tabela 5: Reagentes necessários e custos relacionados para a produção de 52 g de óleo de soja fosfonado.

Síntese OSTF	Preço por grama (R\$/g)	Preço para 52 g de OSTF (R\$)
OSE	0,005	0,179

Trifenilfosfito	0,396	17,424
SnCl₂·2H₂O	0,392	1,230
Sol NaOH 0,02 molar	0,040	2,000
Água deionizada	0,009	0,900
Clorofórmio	0,079	7,884
Sol NaCl 0,36 g/ml	0,028	1,395
TOTAL		31,01

Tabela 6: Reagentes necessários e custos para produção de 7,63 cm³ de PU TF.

Formulação espuma em gramas	Preço por grama (R\$/g)	Preço para 7,63 cm³ (R\$)
Silicone - doado pela Bettanin	-	-
Dabco 33LV	3,365	0,437
H₂O	0,009	0,001
Pentano	0,436	0,528
MDI	0,011	0,108
OS TF	0,620	11,474
TOTAL		12,55

Uma espuma rígida de poliuretano, com aditivo antichama pode ser encontrada no mercado por R\$ 0,061 por 7,63 cm³.

9. CONCLUSÃO

Foi formulada uma espuma poliuretana rígida a partir de fonte renovável, utilizando óleo de soja epoxidado como reagente primário da obtenção do polioli. As espumas com presença de polioli fosfonado apresentaram maior efeito retardante de chamas do que a espuma de controle, mesmo apresentando menor densidade (maior quantidade de ar

incluído nas células). A espuma com 100% de polioli fosfonado, PU TF, alcançou grau UL94-HF-2 em efeito retardante de chama.

A espuma formulada com polioli fosfonado e aminado não apresentou melhora na inibição do alastramento por efeito conjunto, apenas na autoextinção primária, logo não foi observado um efeito sinérgico.

Quanto ao custo de produção, a obtenção de 7,63 cm³ de espuma PU TF tem custo previsto de R\$ 12,55, valor acima do encontrado para poliuretanas petroquímicas antichamas, entretanto há de se ressaltar a importância da obtenção de materiais a partir de fontes renováveis, dentro do panorama da sustentabilidade, assim como o elaboração do óleo de soja, aumentando seu valor agregado.

10. REFERÊNCIAS

1. Polyurethane Market Size, Share, Global PU Industry Report 2019-2025. Disponível em <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>>. Acessado em 4 out. 2019.
2. Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chama – ABICHAMA. Retardantes de Chama. Disponível em: < <http://www.abichama.com.br/retardantes-de-chama/>> Acessado em 2 out. 2019.
3. SUGENG, E. J. S. et al. Toddler exposure to flame retardant chemicals: Magnitude, health concern and potential risk- or protective factors of exposure: Observational studies summarized in a systematic review. **Chemosphere** , v. 184, p. 820–831, 2017.
4. HEINEN, M.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Vegetable oil-based rigid polyurethanes and phosphorylated flame-retardants derived from epoxydized soybean oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, p. 76–86, 2014.
5. DODJE, J., ROGERS, M. E., LONG, T. E. **Polyurethanes and Polyureas: Synthetic Methods in Step-Growth Polymers**; John Wiley & Sons; EUA; 197-258; 2003

6. Chamas contidas: entrevista com Sylvio Moreira do Carmo Junior. **Revista Incêndio**. São Paulo. v. 158, out. 2018. Disponível em: <http://www.abichama.com.br/abichama_na_imprensa/chamas-contidas-entrevista-com-sylvio-moreira-do-carmo-junior/>. Acessado em 29 set. 2019.
7. National Institute of Environmental Health Sciences – Flame Retardants. Disponível em: <https://www.niehs.nih.gov/health/topics/agents/flame_retardants/index.cfm>. Acessado em 6 out. 2019.
8. BRASIL. Senado Federal. **Projeto de Lei do Senado nº 173**, de 2009. Estabelece prazo para que computadores, componentes de computadores e equipamentos de informática em geral, comercializados no Brasil, atendam a requisitos ambientais e de eficiência energética. Disponível em: <<https://www25.senado.leg.br/web/atividade/materias/-/materia/90884>>. Acesso em 18 out. 2019.
9. PIERONI, M. C.; LEONEL, J.; FILLMANN, G. Retardantes de Chama Bromados: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 317–326, 2017.
10. LAOUTID, F. et al. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 63, n. 3, p. 100–125, 2009.
11. LIU, X. et al. A novel phosphorus-containing semi-aromatic polyester toward flame retardancy and enhanced mechanical properties of epoxy resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, p. 122471, 2020.
12. ZHU, Z. M. et al. Synthesis of an effective bio-based flame-retardant curing agent and its application in epoxy resin: Curing behavior, thermal stability and flame retardancy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 167, p. 179–188, 2019.
13. SHANGHAI COLLOIDIN MATERIAL SCIENCE & TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO. **Polyurethane rigid foam exterior wall thermal insulation material with high flame retardancy and preparation method thereof**. CN101831168-A.

14. DOW GLOBAL TECHNOLOGIES. F. Michael Plaver e Jack E. Hetzner. **Flame resistant flexible polyurethane foam**. WO2012067841-A2.
15. ECUST. **Synthesis and application of reaction type halogen-free phosphorus-containing flame retardant for polyurethane**. OCN103833947-A.
16. COMEX STAT, portal para acesso gratuito às estatísticas de comércio exterior do Brasil. Disponível em: < <http://comexstat.mdic.gov.br/>>. Acessado em set. 2019.
17. HEINEN, M. **Síntese e caracterização de polióis vegetais fosforados com potencial ação retardante de chama em espumas de poliuretanos**. 2012. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2012.
18. MOURA, J. H. L. et al. Reinforcing anticorrosive properties of biobased organic coatings through chemical functionalization with amino and aromatic groups. **Progress in Organic Coatings**, v. 125, n. September, p. 372–383, 2018.
19. VERONESE, V. B. et al. Rigid Polyurethane Foam Based on Modified Vegetable Oil. **Journal of Applied Polymer Science**, , v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.
20. BRASIL, M. C. **Estudo Comparativo de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2000.
21. FERNANDES, E. et al. A methodology free of pyridine for measuring hydroxyl value in polymers and oils. **Polymer Testing**, v. 33, p. 16–20, 2014.
22. American Society for Testing and Materials (ASTM). **ASTM D4986**. 1998. Disponível em: <<https://www.astm.org/Standards/D4986.htm>>
23. Test Solutions: Flammability. Underwriters Laboratories. Disponível em: <<https://www.ultrc.com/en/solutions/test-methods/combustion-fire/flammability/flammability-ul-94-hbf.html>>. Acessado em set. 2019.

24. FORMULÁRIO PAF0031B-1008. Thermon Manufacturing Co., the heat tracing specialist. Disponível em: <<https://pt.thermon.com/img/thermon/PAF0031P-Testes-de-Inflamabilidade-Aplicacoes.pdf>>. Acessado em 29 set.2019.

25. MOURA, J. H. L. **Revestimentos poliméricos aminados de origem vegetal aplicados como proteção anticorrosiva**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, 2017.