

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

Modificação de Oleína para Obtenção de Espumas de Poliuretano

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Manoel Rodrigues da Silva

PORTO ALEGRE

2017

Modificação de Oleína para Obtenção de Espumas de Poliuretano

Manoel Rodrigues da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química

Área de Concentração: Pesquisa e
Desenvolvimento de processos

Orientadores:

Prof. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientador:

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

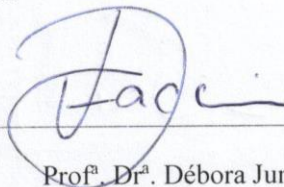
PORTO ALEGRE

2017

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

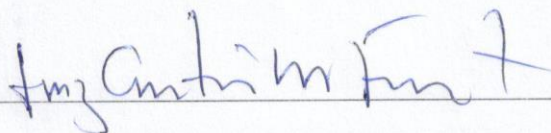
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Modificação de Oleína para Obtenção de Espumas de Poliuretano, elaborado por Manoel Rodrigues da Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:



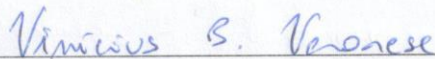
Prof.^a Dr.^a. Débora Jung Luvizetto Faccin

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – DEQUI



Prof. Dr. Luiz Antônio Mazzini Fontoura

Fundação de Ciência e Tecnologia - CIENTEC



Prof. Dr. Vinícius Bassanesi Veronese

Instituto Federal do Rio Grande do Sul - IFRS

DEDICATÓRIA

À minha mãe Maria José e meu pai Benedito, aos meus irmãos, aos demais familiares e amigos, em especial ao amigo eng. Químico José Alberto Jansen Jucá, por todo apoio e atenção, o que sem dúvida foi crucial para eu chegar até aqui. À minha futura esposa Diana Dias pelo carinho, amor, atenção e companheirismo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo.

Aos meus pais Benedito Ferreira e Maria José Rodrigues por sempre estarem ao meu lado, me apoiarem em todas as decisões e torcerem pelo meu sucesso.

Aos professores Nilo Cardozo, Mariliz Gutterres e César Petzhold pela orientação e atenção que me deram durante toda a realização desta pesquisa.

À minha futura esposa Diana Dias pelo companheirismo, amor, carinho e atenção em todos os momentos.

Ao grande amigo eng. químico José Alberto Jansen Jucá pelo incentivo e apoio antes e durante a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo financiamento da bolsa e a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP pelo financiamento desta pesquisa (edital MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013).

Ao Prof. Dr. Luiz Mazzini Fontoura da CIENTEC pelo apoio técnico.

As empresas Miracema-Nuodex, Vencorex-chemicals e Mercarol Comércio e Importação de Rolamentos Ltda. por ajudarem nesta pesquisa.

Aos amigos do Laboratório de Couro e Meio ambiente – LACOURO, do Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros – LATEP e do Laboratório de Síntese Orgânica e Polímeros pela ajuda antes, durante e após as realizações dos experimentos.

Aos amigos da empresa Jucá Consultoria.

A todos os membros do Departamento de Engenharia Química – DEQUI que ajudaram forma direta ou indireta durante a realização desta pesquisa.

RESUMO

Nos curtumes, as operações de ribeira geram quantidades elevadas de resíduos sólidos. Durante o tratamento das peles na ribeira, especificamente na etapa de pré-descarne é removido material adiposo que constitui a camada subcutânea da pele, esse resíduo é composto de gorduras e proteínas. Através dos processos de digestão/extração e *winterização*, é possível produzir oleína dos resíduos sólidos do pré-descarne. A oleína é um composto de triacilgliceróis formado por ácidos graxos insaturados com potencial para ser convertido a polióis e utilizado na manufatura de poliuretanos (PU), gerando uma alternativa para substituir os derivados de petróleo comumente utilizados nesse processo. Este trabalho tem como objetivo produzir polióis de oleína por glicerólise alcalina e, a partir dos polióis produzidos, preparar espumas flexíveis de poliuretano (EFPUs). Empregou-se um planejamento experimental fatorial completo 2^4 com 4 repetições no ponto central para otimizar a produção de polióis de oleína. As espumas EFPUs foram preparadas com razões molares NCO/OH de 1,1 e 1,2, usando-se poliisocianatos alifáticos lineares e cíclicos, água como agente de expansão e surfactante de silicone. O polioliol à base de oleína (PO2 - produzido na melhor condição de glicerólise alcalina estudada) apresentou índice de hidroxila elevado (acima de $300 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) e funcionalidade próxima a 3. A estabilidade térmica da espuma de poliuretano produzida foi maior que a estabilidade térmica do polioliol de oleína. A densidade, o alongamento na ruptura e a resiliência das espumas de PU foram dependentes da razão molar de NCO/OH. As microscopias de MEV das espumas de PU mostraram estruturas das células como polígono totalmente fechados, outros com aberturas e muitas paredes enrugadas. Os materiais extrativos das espumas de PU foram inferiores a 3%, indicando a formação de estrutura reticulada.

Palavras-chave: oleína; glicerólise alcalina; polioliol de oleína; espumas de poliuretano.

ABSTRACT

In the tanneries, the beamhouse generate high amounts of solid waste. During the treatment of skins in beamhouse, specifically in pre-fleshing stage is removed adipose material that constitutes the subcutaneous layer of the skin, this residue is composed of fats and proteins. Through the processes of digestion/extraction and winterization, it is possible to produce olein from the solid waste from the pre-fleshing. Olein is a triacylglycerol compound formed by unsaturated fatty acids that can be converted to polyols and used to manufacture polyurethane, an alternative to replace the petroleum derivatives, commonly employed in the process. This work aims to obtain polyol from olein through alkaline glycerolysis and, from the polyols produced, to produce flexible polyurethane foams (FPUFs). A 2^4 full factorial design with 4 repetitions at the central point was used to optimize the production of olein polyols. FPUFs were prepared with NCO/OH molar ratios of 1.1 and 1.2, linear and cyclic aliphatic polyisocyanates, water as blowing agent and silicone surfactant. The olein-based polyol (PO2 - produced in the best alkaline glycerolysis condition studied) showed high hydroxyl number (above $300 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) and functionality near to 3. Thermal stability of produced polyurethane foams was greater than thermal stability of olein polyol. Density, elongation at break and resilience of PU foams have been dependents of NCO/OH ratio. SEM microscopy of FPUFs show cells structures with polygon totally closed, others with openings and many wrinkled walls. Extractable materials of polyurethane foams was lower than 3% indicating that a crosslinked structure is formed.

Keywords: Olein, Alkaline glycerolysis, Olein polyols, Flexible polyurethane foams.

SUMÁRIO

LISTAS DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVEATURAS	xii
INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO DA PESQUISA	14
1.2.1 Objetivos específicos	15
1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	15
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 ÓLEOS E GORDURAS	17
2.2 PROCESSAMENTO DE COURO	18
2.2.1 Produção da oleína	22
2.3 MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS	23
2.3.1 Glicerólise	24
2.3.2 Produção e utilização do glicerol	25
2.4 POLIURETANO	27
2.4.1 Polióis	27
2.4.2 Isocianatos	29
2.4.3 Espumas de poliuretano	31
2.4.4 Estudos que envolvem a produção de espumas de poliuretano	33
2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1.1 Caracterização da oleína	36
3.2 SINTESE DE POLIOL DE OLEÍNA	38
3.2.1 Caracterização do poliol de oleína	39
3.3 PREPARO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO	40
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE PU PRODUZIDAS	42
3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	43
RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA OLEÍNA E DO POLIOL DE OLEÍNA	45
4.1.1 Composição da oleína	45
4.1.2 Determinação das melhores condições para síntese do poliol de oleína	46
4.1.3 Caracterização do poliol PO2 e comparação com a oleína	48
4.2 ESPUMAS DE POLIURETANO	52
4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DAS EFPU _s	58

CONCLUSÕES	62
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE.....	71
ANEXO	75

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Formação dos triacilgliceróis.....	17
Figura 2: Etapas do processamento de couro.	19
Figura 3: Componentes removidos da pele durante as operações de ribeira.....	20
Figura 4: Resíduos sólidos gerados no pré-descarne (carneças).....	21
Figura 5: Estrutura química da oleína	22
Figura 6: Fluxograma de produção da oleína.....	22
Figura 7: Modificações de compostos de triacilgliceróis.	24
Figura 8: Reação de glicerólise.	24
Figura 9: Reações reversíveis que ocorrem na glicerólise.	25
Figura 10: Reação de formação de poliuretano.....	27
Figura 11: Reações básicas de isocianato com diferentes reagentes.....	29
Figura 12: Ressonâncias do isocianato.....	30
Figura 13: Mecanismo de reação de formação de poliuretano.....	30
Figura 14: Isocianatos: a) HDB; b) HDT.....	31
Figura 15: Formação do trimero e biureto de isocianato.	31
Figura 16: Mecanismo da reação de formação de poliuretano na presença de um catalisador metálico.	33
Figura 17: Esquema do aparato utilizado nas reações de glicerólise alcalina.....	38
Figura 18: Curvas de calibração dos padrões de mono, di e trioleína.....	40
Figura 19: Moldagem das espumas feitas com HDT (a); aspectos visuais das espumas EFPU1 (b); e EFPU2 após armazenamento (c).....	42
Figura 20: Ensaio mecânicos de: (a) resistência a tração; (b) resistência ao rasgamento; (c) resiliência.	43
Figura 21: Cromatografia de permeação em gel da oleína e do poliol PO2.	51
Figura 22: Cromatogramas de HPLC da oleína e do PO2	52
Figura 23: Microscopias ópticas das espumas de poliuretano com razão NCO/OH de 1,2 e sem agitação mecânica: a) EPU1; b) EPU2; c) EPU3; d) EPU4.	53
Figura 24: Microscopias ópticas das espumas de poliuretano com agitação mecânica de 2500 rpm por 45 segundos: a) EPU5; b) EPU6.	54
Figura 25: Espumas de PU com HDT após a cura (a); Espuma de PU com HDT 3 horas após a cura (b); Espumas de PU com HDB 3 dias após a cura (c).....	55
Figura 26: Aspecto visual das espumas de PU feitas com: (a) HDT; (b) HDB após a manufatura.....	56
Figura 27: Fissuras formadas nas bases das EFPUs produzidas.	56
Figura 28: FTIR das amostras de oleína, poliol PO2, das espumas EFPU1 e EFPU3.....	57
Figura 29: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para a oleína, poliol PO2, glicerol, EFPU1 e EFPU2.	58
Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura da EFPU1 (a, c, e) e EFPU2 (b, d, f).....	59
Figura 31: Distribuição de área de células medidas para EFPU1 e EFPU2.....	60
Figura 32: Espectros de RMN de H1: (a) da oleína; (b) dos materiais extraíveis das EFPUs. ..	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento experimental fatorial $2^4 + 4C$ usado na produção de polióis de oleína.	38
Tabela 2: Pré-testes de preparo das espumas EPUs.	41
Tabela 3: Formulação das espumas de PU.	41
Tabela 4: Massa molar média da oleína determinada por análise de HPLC.	45
Tabela 5: Ácidos graxos presentes na oleína.	46
Tabela 6: Rendimentos dos polióis de oleína (PO) obtidos nos experimentos glicerólise alcalina.	47
Tabela 7: ANOVA dos rendimentos de MAG, DAG e TAG na produção de polióis de oleína.	48
Tabela 8: Rendimento de MAG, DAG, TAG e AGL da produção do PO2.	48
Tabela 9: Massa molar média do poliól de oleína 2 (PO2).	49
Tabela 10: Propriedades da oleína e do PO2.	50
Tabela 11: Parâmetros de GPC para a oleína e o PO2.	52
Tabela 12: Índice de isocianato.	53
Tabela 13: Parâmetros cream time, gel time, free rise time e tack-free time para as espumas produzidas.	54
Tabela 14: Propriedades físicas e mecânicas das EFPU.	59
Tabela 15: Material extraíveis das EFPU.	61
Tabela 16: Efeitos principais para o rendimento de MAG na produção de polióis de oleína.	71
Tabela 17: Efeitos principais para o rendimento de DAG na produção de polióis de oleína.	71
Tabela 18: Efeitos principais para o rendimento de TAG na produção de polióis de oleína.	72
Tabela 19: Efeitos principais para o rendimento de AGL na produção de polióis de oleína.	72
Tabela 20: ANOVA para o rendimento de MAG na produção de polióis de oleína.	73
Tabela 21: ANOVA para o rendimento de DAG na produção de polióis de oleína.	73
Tabela 22: ANOVA para o rendimento de TAG na produção de polióis de oleína.	74
Tabela 23: ANOVA para o rendimento de AGL na produção de polióis de oleína.	74

LISTA DE ABREVEATURAS

TAG – Triacilglicerol

DAG -Diacilglicerol

MAG – Monoacilglicerol

AG – Ácido graxo

AGL – Ácido graxo livre

Gli – Glicerol

MM – Massa molar

PU – Poliuretano

GPC – Cromatografia de permeação de gel (Inglês: *Gel Permeation Chromatography*)

HPLC – Cromatografia em fase líquida de alta eficiência (Inglês: *High performance liquid chromatography*)

CG – Cromatografia a gás

RMN de H¹ – Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

PO – Poliol de oleína

PO2 – Poliol de oleína produzido (nas condições do Experimento 2, **Tabela 6**) para síntese de PU

EPU – Espumas de poliuretano

EFPU – Espumas flexíveis de poliuretano

TGA – Análise termogravimétrica (Inglês: *Thermogravimetric analysis*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

ANOVA – Análise de variância

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A indústria de couro representa uma importante atividade econômica desenvolvida ao redor do mundo, sendo que o Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de couro. Entretanto, esse segmento industrial é também conhecido como um potencial gerador de resíduos sólidos e efluentes. Basicamente, isso se deve à característica da matéria-prima (pele *in natura* ou salgada) que pode conter gorduras, sal, pêlos, proteínas não colagenosas, entre outros componentes, que devem ser removidos no decorrer de seu processamento.

Devido à complexidade do processo, a produção do couro divide-se em três partes: as operações de ribeira em que ocorre a limpeza e preparação da pele para o curtimento; o curtimento no qual ocorre estabilização da pele, transformando-a em couro; e as operações de acabamento que atribuem características finais ao couro de acordo com a sua aplicação (vestuário, estofamento, calçados, entre outras).

A geração de resíduos sólidos é mais acentuada nas etapas iniciais do processamento de couro, ou seja, nas operações de ribeira. Por exemplo, na etapa de pré-descarne remove-se restos de hipoderme (carnaça) da região subcutânea da pele, e esses resíduos sólidos representam em média 20 % em massa da pele. As carnaças possuem elevado teor de gorduras (cerca de 35% em massa) e muitas vezes são utilizadas para a produção de oleína, que é um composto de triacilgliceróis de baixo ponto de fusão, coloração amarelada, formado por ácidos graxos insaturados que têm como componente majoritário o ácido oleico.

O processo de produção da oleína é bastante simples e envolve, basicamente, a digestão da carnaça, seguida da extração do sebo bovino, e por último a *winterização*, onde ocorre a homogeneização, cristalização e a separação de fases, tendo como produtos a oleína e a estearina. A oleína pode servir de insumo para outras indústrias de processamento; estudos recentes relatam sua utilização para a produção de óleo de engraxe de couro (PRIEBE; GUTTERRES, 2012a; SANTOS; GUTTERRES, 2007). Além disso, por se tratar de triacilgliceróis, a oleína pode ser modificada, tal como os óleos vegetais, para a produção de polióis que podem ser utilizados na produção de poliuretanos.

Existem diversas técnicas de modificação de óleos e gorduras empregadas em nível industrial. A glicerólise, uma destas técnicas, é uma reação de transesterificação específica que converte triacilgliceróis em uma mistura de monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Esses produtos reacionais são utilizados como surfactantes e emulsificantes na produção de alimentos, cosméticos e fármacos. Além disso, os monoacilgliceróis e diacilgliceróis apresentam grupos hidroxilas (OH) reativos que podem ser utilizados na produção de poliuretanos (PU).

Os poliuretanos representam uma larga classe de polímeros que são sintetizados a partir da reação de diol ou poliol e um diisocianato ou poliisocianato. Dependendo das proporções dos reagentes, tipos de poliol ou isocianato, catalisador e condições de reação, podem ser produzidos vários tipos de polímeros úteis, tais como as espumas rígidas ou flexíveis, termoplásticos, elastômeros, revestimentos e adesivos.

No processamento de couro, mas especificamente em etapas de acabamento, as dispersões de poliuretano são amplamente utilizadas, pois têm boa aderência e apresentam boas propriedades a temperaturas altas e baixas, alta resistência à tração, boa elasticidade, facilidade de reticulação e alta resistência à abrasão. Assim, podem conferir ao couro diversas propriedades, tais como resistência química elevada a solventes e à água, boa resistência à abrasão, brilho, maciez, entre outras.

Outro produto a base de poliuretano comercialmente apreciado são as espumas que são bastante versáteis e têm aplicações em vários segmentos industriais, como aeroespacial, cosméticos, móveis, revestimentos, etc.

Nesse contexto, a oleína representa uma matéria-prima com potencial para a produção de poliuretano, podendo dar origem a dispersões que para uso no acabamento de couro e/ou espumas rígidas ou flexíveis que possuem amplas aplicações. Desta maneira, a oleína pode ser convertida em um produto de maior valor agregado, o que eleva o interesse comercial sobre esse subproduto do curtume.

1.1 OBJETIVO DA PESQUISA

Esse trabalho tem como objetivo a avaliação da obtenção de polióis de oleína através da glicerólise alcalina e sua utilização para a manufatura de espumas flexíveis de poliuretano.

1.2.1 Objetivos específicos

- Determinar os constituintes da oleína obtida de curtume, utilizando as técnicas de determinação de índice de acidez, do teor de umidade, da viscosidade, cromatografia a gás, cromatografia em fase líquida de alta eficiência e ressonância magnética nuclear;
- Otimizar a produção de polióis de oleína (PO) por glicerólise alcalina utilizando um planejamento experimental fatorial completo 2^4 com 4 repetições no ponto central;
- Avaliar a influência da quantidade de agente de expansão e de surfactante sobre o tamanho e distribuição das células das espumas de poliuretano (EPU) produzidas com polióis à base de oleína obtidos por glicerólise alcalina;
- Determinar as características morfológicas, físicas, químicas e mecânicas das espumas de poliuretano produzidas, através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier, análise termogravimétrica, determinação de densidade, resiliência, resistência a tração e resistência ao rasgo;
- Avaliar a reticulação das espumas de poliuretano produzidas através da quantificação/identificação de seus materiais extraíveis;

1.1 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Além deste capítulo de Introdução, esta dissertação de mestrado está estruturada com base na seguinte divisão de capítulos:

Capítulo II – Revisão bibliográfica: neste capítulo é fornecida uma base teórica dos temas abordados nesse trabalho e pesquisas recentes que envolvem a área de estudo.

Capítulo III – Procedimento Experimental: neste capítulo descreve-se a metodologia seguida no decorrer do estudo para a obtenção dos resultados.

Capítulo IV – Resultados e discussão: neste capítulo apresentam-se e discutem-se os principais resultados obtidos no desenvolvimento da pesquisa. O capítulo está estruturado em três seções distintas que envolvem: a caracterização da oleína e dos polióis de oleína obtidos por glicerólise alcalina; a produção das espumas de

poliuretano; e as análises das propriedades físicas, químicas e mecânicas das espumas de poliuretano obtidas.

Capítulo V – Conclusões: neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas e as considerações finais para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

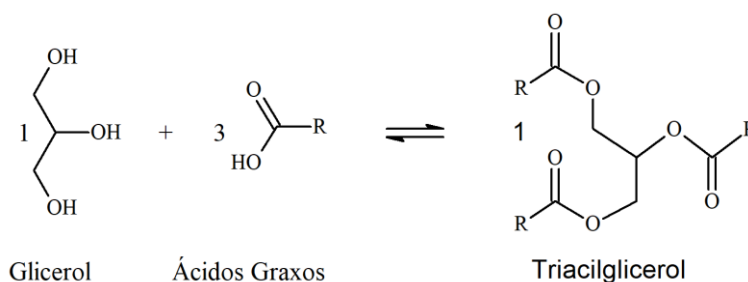
Neste capítulo serão abordados conceitos fundamentais e a revisão bibliográfica sobre: óleos vegetais e gorduras animais; a geração de resíduos sólidos de curtumes, especificamente na etapa de pré-descarne e a produção da oleína desses resíduos sólidos; os aspectos importantes sobre a produção de polióis; as reações usadas para modificação de óleos, dando destaque à reação de glicerólise e, por fim, a manufatura e aplicações das espumas de poliuretano.

2.1 ÓLEOS E GORDURAS

Óleos e gorduras diferem-se entre si pelo seu ponto de fusão, óleos são líquidos a temperatura ambiente, enquanto que as gorduras são sólidas. Dependendo da origem, óleos e gorduras podem ser classificados como vegetal ou animal.

Os triacilgliceróis (TAG; também chamados de triglicerídeos) são os componentes majoritários de óleos e gorduras vegetais/animais, constituindo cerca de 98 a 99 % em massa de sua composição. Quimicamente, os triacilgliceróis são ésteres de ácidos graxos ligados a glicerol (1,2,3-propanotriol, este também conhecido como glicerina), cuja reação química de formação é mostrada na **Figura 1**. Tipicamente, os triacilgliceróis de óleos e de gorduras contêm ácidos graxos diferentes em sua estrutura molecular, que podem ser saturados ou insaturados. Cada ácido graxo tem propriedades físicas e químicas características, que determinam as propriedades correspondentes dos óleos e gorduras (KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, 2005).

Figura 1: Formação dos triacilgliceróis.



Os componentes minoritários dos óleos e gorduras (1 a 2 %) incluem traços de monoacilgliceróis (MAG; também chamados de monoglicerídeos) e diacilgliceróis (DAG; também chamados de diglicerídeos), ácidos graxos livres (AGL), fosfolípidios, cerídeos, constituintes insaponificáveis, clorofila e os produtos de alterações (reações) químicas (JORGE, 2009).

Do ponto de vista biológico, os óleos e gorduras são importantes para o organismo humano, pois desempenham funções energéticas, estruturais e hormonais. Energeticamente são fontes concentradas de energia que provem 9 kcal.g^{-1} , aproximadamente o dobro das calorias providas por proteínas e carboidratos. Estruturalmente são componentes normais das membranas celulares, organelas e reservas energéticas. Metabolicamente, são necessários em diversas funções que envolvem reações enzimáticas, transmissão de impulsos nervosos, armazenamento de memória e síntese de hormônios. E além de prover ácidos graxos essenciais para o organismo, promovem o transporte das vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K), carotenóides e esteróides através da membrana celular (JORGE, 2009).

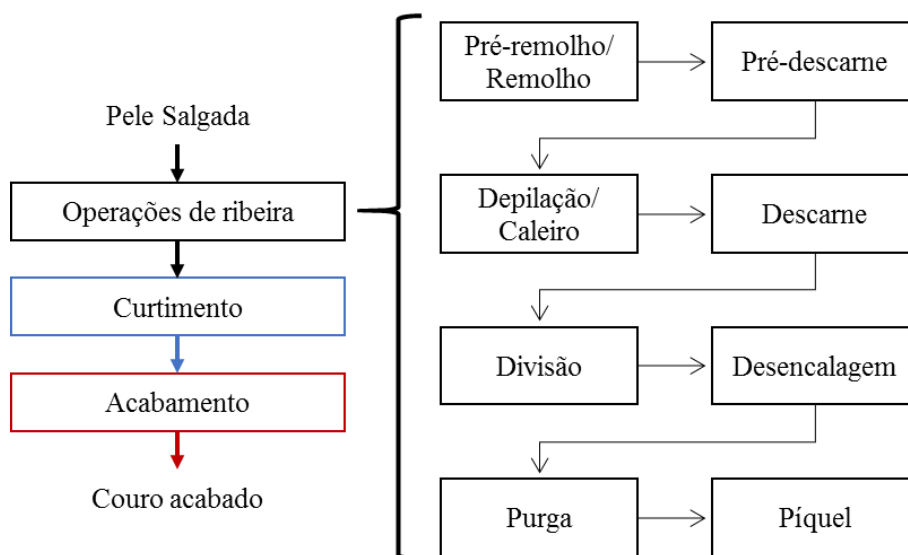
Tecnologicamente, os óleos e gorduras são frequentemente usados como matérias primas em diversos processos industriais que envolvem a produção de cosméticos, produtos de higiene, limpeza, biocombustível, ração animal e poliuretanos. Nas últimas décadas, estudos em oleoquímica têm avançado principalmente em direção ao uso de óleos e gorduras animais/vegetais como potencial substituto das matérias primas de origem fóssil. As principais vantagens relacionadas ao uso dessas matérias primas devem-se ao caráter renovável, baixo custo, a diversidade e a sua elevada disponibilidade, sem contar que os processos químicos e operações unitárias relacionados às suas transformações são bastante difundidos e, em sua maioria, de baixa complexidade (ALAM et al., 2014; LAMERS et al., 2011; SHARMIN et al., 2015).

2.2 PROCESSAMENTO DE COURO

O processamento de couro é altamente rentável e representou cerca de 1,2 % do PIB da indústria de transformação do Brasil em 2014. O Brasil é um dos maiores produtores e exportadores de couro no mundo, além de possuir o segundo maior rebanho bovino para abate. A região sul do país possui o maior número de curtumes em atividade, cerca de 52%, segundo a ABQTIC (2017).

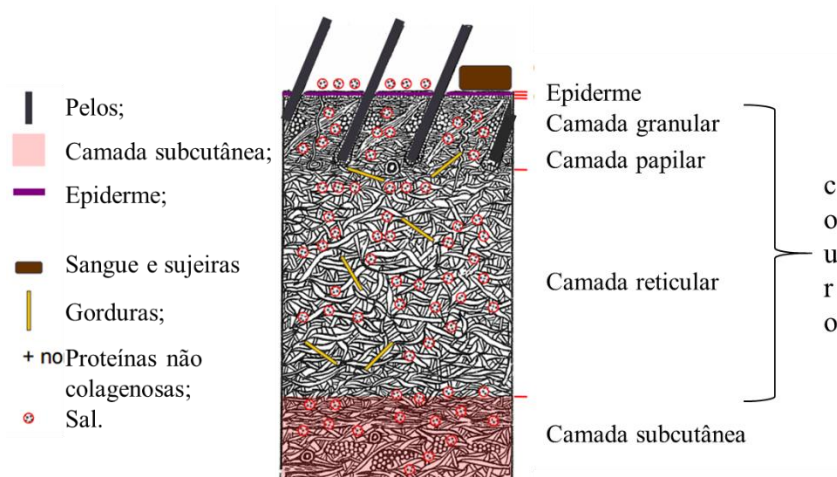
Usualmente, a transformação de pele (salgada ou *in natura*) em couro acabado envolve uma série de processos químicos e operações mecânicas, que se dividem em três etapas distintas: operações de ribeira, curtimento e acabamento, conforme mostra o fluxograma da **Figura 2**.

Figura 2: Etapas do processamento de couro.



Nas operações de ribeira, que compreendem a fase inicial do processo, ocorre a limpeza e preparação da pele para o curtimento. Em geral, grandes quantidades de resíduos sólidos são produzidas nas operações de ribeira, isso está relacionado principalmente à característica da matéria-prima, que é constituída de epiderme, pêlos, camada subcutânea, proteínas não colagenosas, sal, gorduras, sangue e sujeiras, como mostra a **Figura 3**. Após a remoção desses constituintes, restam somente as camadas granular e reticular da derme, de fibras colagenosas livres de material interfibrilar, que constituem a matriz do couro (AQUIM, 2004; GUTTERRES; MELLA, 2015; PRIEBE; GUTTERRES, 2012b).

Figura 3: Componentes removidos da pele durante as operações de ribeira.



As etapas de pré-remolho e remolho têm como função principal hidratar a pele, além de remover sujeiras, sal e sangue ali presentes. Na etapa de pré-descarne utiliza-se uma máquina descarnadeira para eliminação prévia dos materiais aderidos ao carnal, como o tecido adiposo (a camada subcutânea da pele). Entre as vantagens da realização pré-descarne estão: facilidade de manuseio e penetração mais rápida e uniforme dos produtos químicos nas etapas de depilação/caleiro. Além disso, nessa etapa obtém-se uma maior valorização dos subprodutos sebo e proteína da hipoderme, visto que antes dessa etapa não ocorre utilização de agentes químicos que modifiquem as gorduras.

A etapa de depilação/caleiro tem a função de remover a epiderme juntamente com pêlos, lã e outros materiais queratinosos da pele, através da ação de agentes químicos combinados. Usualmente, emprega-se o sistema cal sulfeto (cal e sulfeto de sódio). A etapa de descarne também é realizada em uma máquina descarnadeira, na qual é retirado o tecido subcutâneo remanescente do pré-descarne. Essa etapa é facultativa e, frequentemente, opta-se por realizar somente o pré-descarne. Isto se deve a que os resíduos sólidos gerados no descarne se encontram impregnados pelos aditivos químicos usados na depilação/caleiro, o que reduz a qualidade dos subprodutos produzidos a partir desse resíduo.

A divisão tem função de realizar o corte da pele em duas camadas paralelas à superfície, de modo a deixá-la com espessura homogênea; assim separa-se a flor (parte externa da pele e de maior interesse ao curtimento) do carnal ou raspa. Na descalcagem, a pele passa por processo de remoção do cal e ajuste do pH para a purga. Na purga ocorre o afrouxamento das fibras de colágeno, bem como a remoção de sujeiras e traços de epiderme ainda presentes na pele. A etapa de piquelagem (piquel) é

realizada para desidratar e acidificar a pele, e cessar a atividade enzimática (BERTOLDI et al., 2017).

O curtimento tem como função primordial atribuir à pele estabilidade química, térmica e mecânica, transformando-a em couro. Para tal são usados curtentes minerais (principalmente os sais de cromo trivalente), curtentes orgânicos (taninos vegetais e/ou sintéticos) biocidas e reguladores de pH.

No acabamento são dadas as características finais ao couro, essas características incluem o melhoramento de suas propriedades químicas e físico-mecânicas, maciez, toque, cor, impermeabilidade, entre outras. As etapas envolvidas no acabamento do couro dependem exclusivamente da aplicação pretendida, entre as quais se destacam vestuário, estofamento e calçados (PRIEBE, 2016).

Particularmente, os resíduos sólidos gerados no pré-descarne (carnaças), representados na **Figura 4**, representam em média 20% em massa da pele salgada (ou seja, 0,2 kg por kg de pele salgada) e são constituídos de 50% de proteínas, 35% de gorduras e 15% de minerais em base seca (SANTOS; GUTTERRES, 2007).

Figura 4: Resíduos sólidos gerados no pré-descarne (carnaças).



Fonte: Adaptado de Santos & Gutterres (2007).

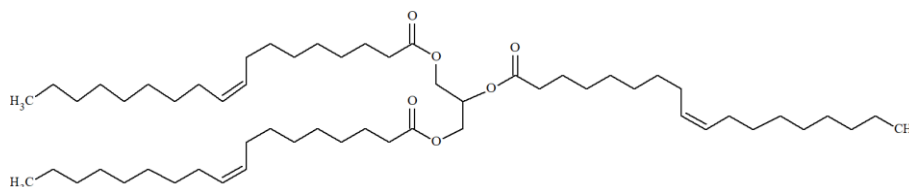
Priebe & Gutterres (2012b) avaliaram o uso dos resíduos sólidos do pré-descarne com teor de gordura superior a 31% para a produção de oleína por *winterização*. A oleína obtida apresentou quantidades de ácidos graxos insaturados superiores a 78%, destacando-se a presença do ácido oleico (acima de 68%). Os mesmos autores (2012a) também avaliaram o uso da cromatografia a gás como ferramenta de análise no controle da qualidade da oleína produzida de sebo bovino extraído de resíduos sólidos de curtume e obtiveram oleína com teor de ácidos graxos insaturados superior a 75% e ácido oleico acima de 55%. A cromatografia a gás mostrou-se uma ferramenta da

quantificação eficiente, o que possibilitou o controle da produção de oleína por *winterização*, visto que a cromatografia a gás foi capaz quantificar e identificar com precisão os ácidos graxos saturados/insaturados e as impurezas presentes no material analisado.

2.2.1 Produção da oleína

A oleína (também chamada de trioleato de glicerila ou trioleína, $C_{57}H_{104}O_6$) é um composto de triacilgliceróis de ácido oleico (**Figura 5**), que constitui um líquido incolor a amarelado, com baixo ponto de fusão, oleoso e insolúvel em água. A oleína pode ser encontrada naturalmente em óleos vegetais.

Figura 5: Estrutura química da oleína



A produção da oleína é feita a partir dos resíduos sólidos (carnaças) do pré-descarne, conforme o fluxograma apresentado na **Figura 6**. A oleína produzida por esse processo é líquida a temperatura ambiente, apresenta coloração amarelada e possui ácidos graxos insaturados, tendo como componente majoritário o ácido oleico (PRIEBE; GUTTERRES, 2012b).

Figura 6: Fluxograma de produção da oleína.



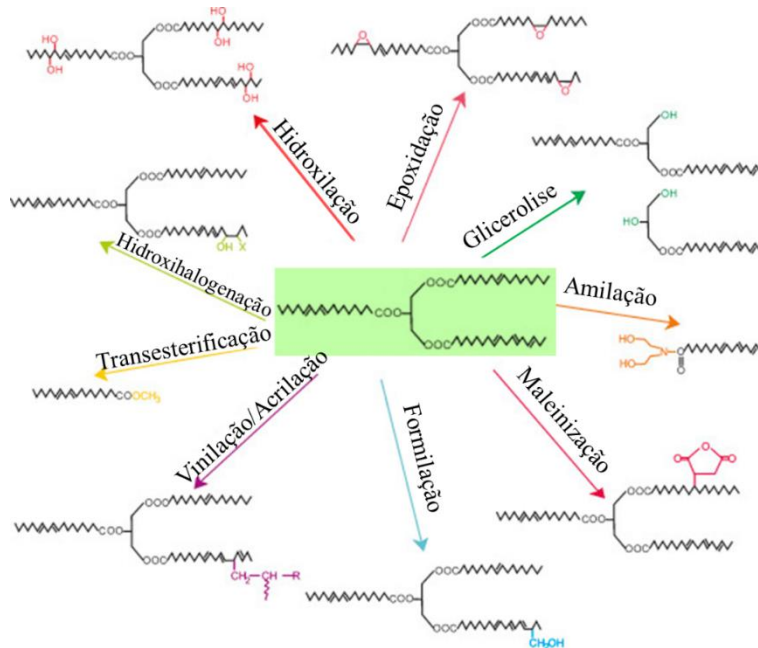
Fonte: Adaptado de Priebe (2012a).

No processo de produção (**Figura 6**), primeiramente, a carnaça passa pelo processo de digestão/extração em temperatura acima de 100 °C e sob agitação para separar o sebo bovino (termo geralmente usado para gordura bovina) dos resíduos proteicos e minerais. Após, ocorre a produção da oleína bruta através da *winterização*, um método físico de fracionamento dividido nas etapas de homogeneização, cristalização fracionada e separação de fases por filtração ou centrifugação, que busca separar os triacilgliceróis de elevado ponto de fusão (CUNHA; CREXI; PINTO, 2009). Nesse processo também ocorre separação da oleína bruta da estearina. Por fim, a oleína bruta é neutralizada para remover os ácidos graxos livres e seca para remover a umidade (PRIEBE; GUTTERRES, 2006, 2012b; SANTOS; GUTTERRES, 2007).

Esse subproduto pode servir de insumo para outras indústrias de processamento, tais como a indústria química para produção de óleo de engraxe de couro (PRIEBE; GUTTERRES, 2012a) e de biodiesel (MARTINS et al., 2011; MENEGUETTI; ZAN; MENEGUETTI, 2012; URIBE; ALBERCONI; TAVARES, 2014). Além disso, como a oleína tem composição química semelhante aos óleos vegetais, ela pode ser modificada e utilizada na produção de polímeros (DE CASTRO et al., 2004), tais como na produção de espuma de poliuretano (VERONESE et al., 2011; ZIELENIEWSKA et al., 2015) e biolubrificantes (MCNUTT; HE, 2015).

2.3 MODIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS

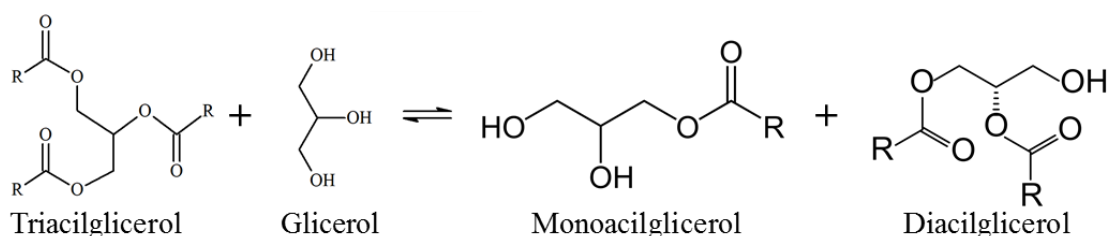
Existem várias técnicas de modificação de óleos e gorduras, conforme pode ser visto na **Figura 7**. Essas técnicas são aplicadas industrialmente para produção de alimentos, fármacos e polímeros (ALAM et al., 2014; SHARMIN et al., 2015). Dentre elas, a hidroxilação, a hidroxihalogenação, a formilação, a amilação e a glicerólise são utilizadas para introduzir grupos funcionais hidroxilas (OH) nos produtos de cada reação.

Figura 7: Modificações de compostos de triacilgliceróis.

Fonte: Adaptado de Sharmin et al. (2015).

2.3.1 Glicerólise

A glicerólise é uma reação de transesterificação específica para transformar triacilgliceróis em uma mistura de monoacilgliceróis e diacilgliceróis (**Figura 8**), industrialmente, esses produtos são utilizados como surfactantes e emulsificantes na produção de alimentos, cosméticos e fármacos (CHETPATTANANONDH; TONGURAI, 2008; NOUREDDINI; MEDIKONDURU, 1997; SHARMIN et al., 2015). Além disso, o produto desta reação possui grupos hidroxilas que podem ser utilizados em uma reação de polimerização, tal como a síntese de poliuretano ou resinas alquídicas (BARRIOS, 2008; SHARMA; CHAURASIA; DALAI, 2013).

Figura 8: Reação de glicerólise.

Na reação reversível de glicerólise mostrada na **Figura 9a**; a relação molar

estequiométrica balanceada de triacilglicerol/glicerol ideal é 1:2, a partir da qual são formados 3 moles de monoacilglicerol. Como se trata de uma reação reversível que consiste de três etapas sucessivas e consecutivas (**Figura 9b, c, d**), além da formação de monoacilgliceróis como produto principal, ocorre a formação de diacilgliceróis como subprodutos e traços de triacilgliceróis não reagidos também são encontrados no estado de equilíbrio final. Devido à reversibilidade da reação, a presença de glicerol (Gli) em excesso da quantidade estequiométrica requerida favorece a formação de monoacilgliceróis (NOUREDDINI; HARKEY; GUTSMAN, 2004; SONNTAG, 1982).

Figura 9: Reações reversíveis que ocorrem na glicerólise.



Nessa reação usam-se temperaturas entre 200 a 260 °C para reduzir a viscosidade da mistura, aumentar a solubilidade de reagentes e melhorar o processo de difusão entre eles, reduzindo assim as limitações de transferência de massa. Além disso, elevadas temperaturas aumentam a mobilidade molecular dos reagentes e catalisadores na mistura reacional, favorecendo as interações entre eles. Isto aumenta, por exemplo, a solubilidade do glicerol na fase oleosa, que é cerca de 4% a temperatura ambiente (FEUGE; KRAEMER; BAILEY, 1945; TEMELLI; KING; LIST, 1996). Nesse tipo de reação, bases tal como NaOH, KOH e Ca(OH)₂ ou enzimas lipolíticas são frequentemente utilizadas como catalisadores (BARRIOS, 2008; FAZENDA, 2005; SILVA, 2017).

2.3.2 Produção e utilização do glicerol

O glicerol é um álcool tri-hídroxílico que foi descoberto por Carl Wilhelm Scheele em 1779. O glicerol é um líquido higroscópico claro como a água, de sabor doce e viscoso à temperatura ambiente (KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, 2005).

O biodiesel é um biocombustível composto de ésteres de ácidos graxos produzido por transesterificação de triglicerídeos ou esterificação de ácidos graxos (DE

CASTRO ET AL., 2016). A produção de biodiesel gera cerca de 10% em massa de glicerol, uma vez que 1 tonelada de biodiesel produz cerca de 110 kg de glicerol bruto ou 100 kg de glicerol puro. A produção mundial de biodiesel aumentou cerca de 19 vezes entre 2000 e 2009 e, conseqüentemente, a produção de glicerol também aumentou nesse período. Devido ao baixo custo e à crescente disponibilidade de glicerol, vários estudos recentes visam desenvolver novas aplicações para este subproduto da indústria do biodiesel (BEHR et al., 2008; LAMERS et al., 2011).

Li et al. (2017) produziram carbonato de glicerol por catálise com diversos silicatos (silicato de potássio - K_2SiO_3 , metassilicato de sódio nona hidratado - $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, hidrato de trissilicato de magnésio - $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$, silicato de cálcio - $CaSiO_3$, silicato de alumínio - $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) calcinados a 500 °C por 2 h. O ponto ótimo de produção de carbonato de glicerol foi atingido com razão molar carbonato de dimetila/glicerol 4:1, temperatura de 75 °C, tempo de reação de 2,5 h, com catalisador de metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) dosado a 5% em massa. Na condição ótima, a produção de carbonato de glicerol foi 95,5%. O autor sugeriu que o uso de catalisador sólido de metassilicato de sódio é industrialmente atrativo para a produção de carbonato de glicerol, pois é facilmente separado do produto da reação por filtração, não é tóxico, tem atividade catalítica alta, é facilmente reutilizável e tem baixo custo. O carbonato de glicerol, por sua vez, pode ser usado no preparo de surfactantes.

Bartocci et al. (2017) estudaram o balanço de massa e energia da pirólise em batelada de *pellets* preparados com serragem e glicerol para uso como combustível. O autor constatou que nos balanços de massa e energia das reações de pirólise o aumento da percentagem de glicerol provocou redução na quantidade de resíduos sólidos gerados de 28 para 0%, enquanto que a quantidade de gás produzida aumentou de 34 para 86%. Assim, o autor concluiu que os *pellets* de serragem/glicerol podem ser um bom combustível para ser usado em plantas de cogeração.

Baldinelli et al. (2016) avaliaram a utilização de glicerol como combustível em uma planta piloto de oxidação sem chamas. Glicerol, oxigênio e ar foram adicionados no reator onde a mistura foi queimada em condições sem chamas. Os fumos de combustão de saída eram resfriados, depois eram enviados para a caldeira e em seguida reenviados para o reator. O autor reportou que as eficiências exergéticas e energéticas obtidas para o sistema foram 23 e 65 %, respectivamente, e que esses valores são semelhantes aos encontrados nos processos de combustão com combustíveis convencionais. Assim, ele concluiu que a glicerina pode ser utilizada para a produção de

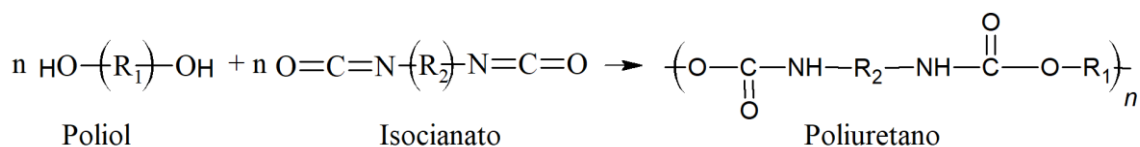
energia por meio de uma planta inovadora, com desempenho comparável aos combustíveis fósseis, evitando ainda a produção de poluentes e o risco de acidentes envolvendo explosões.

Gama et al. (2016) prepararam espumas de poliuretano utilizando glicerol bruto como polioli. Diferentes quantidades de surfactante, catalisador, agente de expansão e glicerol bruto foram adicionados num copo de polipropileno e foram agitados a 700 rpm por 10 s. Depois adicionaram-se diferentes quantidades de isocianato à mistura e agitou-se novamente, as espumas foram obtidas por expansão livre no copo em temperatura ambiente. A densidade das espumas variou de 31 a 52 kg.m⁻³, a compressão variou entre 18 a 22 kPa e a condutividade térmica foi abaixo de 0,051 W.m⁻¹.K⁻¹. Os autores concluíram que tanto a densidade como a condutividade térmica das espumas de poliuretano estavam associadas à quantidade do agente de expansão e do surfactante utilizados na manufatura das espumas. Além disso, eles afirmaram que as propriedades mecânicas estão essencialmente relacionadas ao teor de isocianato e de catalisador.

2.4 POLIURETANO

Os poliuretanos (PU) representam uma larga classe de polímeros que são formados, usualmente, a partir da reação de poliadição entre um (di ou poli) isocianato e um (di ou poli) álcool, conforme representado na **Figura 10** (ALAM et al., 2014; CHEN et al., 2014). Dependendo das proporções dos reagentes, tipos de polioli, isocianato, catalisador e condições de reação, podem ser produzidos vários tipos de poliuretanos úteis, tais como as espumas rígidas ou flexíveis, termoplásticos, elastômeros, revestimentos e adesivos (LEVCHIK; WEIL, 2004).

Figura 10: Reação de formação de poliuretano.



2.4.1 Polióis

Uma grande variedade de polióis, compostos orgânicos que possuem grupos hidroxila (OH), pode ser utilizada na produção de poliuretano. Do ponto de vista

estrutural, esses polióis classificam-se em dois grupos. O primeiro grupo engloba os polióis de baixa massa molar tais como: propilenoglicol, etilenoglicol e glicerol. O segundo grupo de polióis compreende oligômeros de massa molar média de no máximo 10 kDa, com grupos hidroxila terminais (IONESCU, 2005).

Esses polióis adicionam características específicas ao polímero final, incluindo propriedades mecânicas como flexibilidade, maciez, resistência à tração e alongamento a baixa temperatura (CHEN, 2014; COSTA, 2011). Usualmente, os polióis são produzidos de derivados de petróleo; porém, com a crescente preocupação com a poluição ambiental, a utilização de fontes renováveis como os óleos vegetais tem se destacado devido à grande variedade e baixo custo, tendo-se como exemplos a produção de polióis a partir de óleos de mamona (IONESCU et al., 2016), soja (DATTA; GŁOWIŃSKA, 2014) e andiroba (SILVA, 2017).

A presença de grupos hidroxila terminais é a primeira característica mais importante dos polióis para manufatura de poliuretanos. O índice de hidroxila é definido como a quantidade de grupos hidroxila disponíveis para a reação com isocianato. O índice de hidroxila é expresso em miligramas de hidróxido de potássio equivalente para um grama de polioliol (mg KOH.g^{-1}). O método analítico mais importante para a determinação do número de hidroxila ($OH_{\text{índice}}$) é a reação dos grupos hidroxila terminais com anidridos orgânicos (anidrido acético ou anidrido ftálico), os grupos carboxílicos resultantes desta reação são neutralizados com a quantidade equimolar de hidróxido de potássio (IONESCU, 2005).

A funcionalidade é a segunda característica mais importante de um polioliol, é definida como o número de grupos hidroxila/molécula de polioliol. O método mais usual e prático para a determinação da funcionalidade baseia-se na avaliação da massa molar de um polioliol, por um método aplicável a compostos de baixa massa molar ($M_n < 10$ kDa), tais como osmometria de pressão de vapor (OPV) ou cromatografia de permeação de gel (GPC), juntamente com a determinação do índice de hidroxila. A funcionalidade é calculada usando a equação 1 (IONESCU, 2005).

$$f_n = \frac{MM_n \times OH_{\text{índice}}}{56110} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde: f_n = funcionalidade média; MM_n = massa molar do polioliol; e $OH_{\text{índice}}$ = índice de hidroxila do polioliol.

Para uma mistura de polióis com diferentes funcionalidades (f_1, f_2, \dots, f_n), a funcionalidade equivalente (f_e), da mistura de polióis é calculada pela Equação 2.

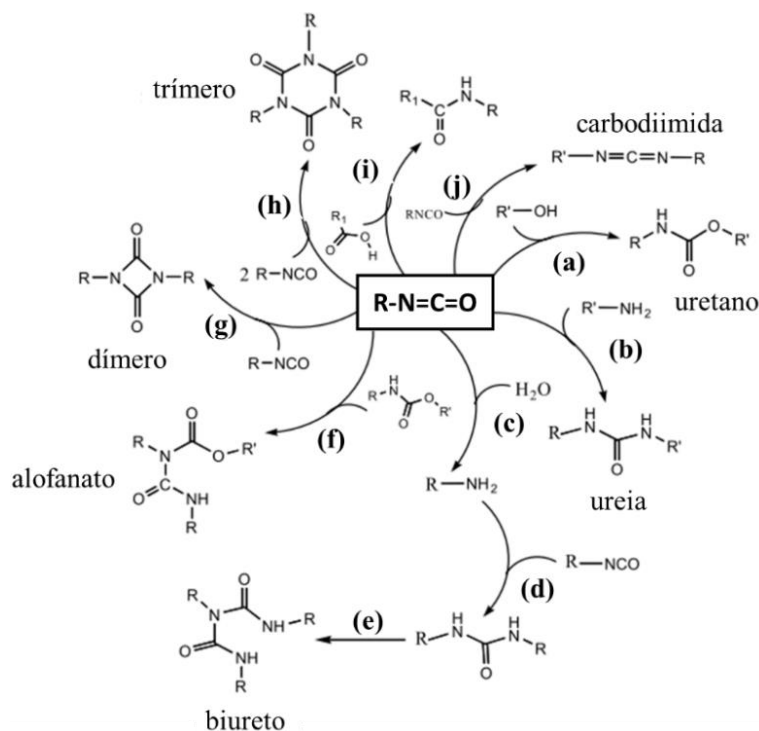
$$f_e = \sum_{i=1}^n x_i f_i$$

onde: x_i = fração molar do polioli i ; f_i = funcionalidade do polioli i .

2.4.2 Isocianatos

Os grupos funcionais isocianato são altamente reativos, tal que quando combinados com substâncias que contenham grupos funcionais $-OH$ e $-NH$ originam diversos produtos químicos. Na **Figura 11** podem ser observadas as reações comuns entre isocianato e diferentes reagentes, que podem ser divididas em duas classes principais. A primeira compreende as reações de isocianato com compostos contendo hidrogênio reativo para dar origem a outros produtos, tais como uretanos (a), ureias (b,d), amina (c) ou amida (i). A segunda abrange a reação de auto-adição de isocianato para dar origem a produtos de isocianato, tais como biuretos (e), alofanatos (f), uretidionas (dímeros, g), isocianuratos (trímeros, h) ou carbodiimidas (j) (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007; OLIVEIRA, 2008).

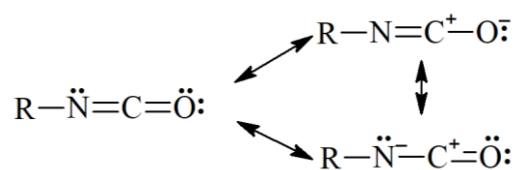
Figura 11: Reações básicas de isocianato com diferentes reagentes.



Fonte: Adaptado de Chattopadhyay & Raju (2007).

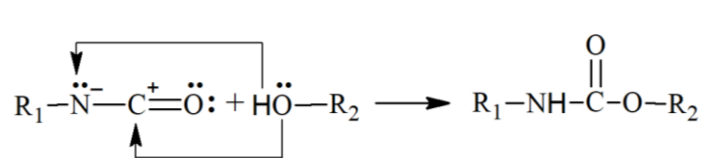
A alta reatividade dos grupos isocianato com compostos de hidrogênio ativo pode ser explicada pelas estruturas de ressonâncias da **Figura 12** e deve-se, principalmente, ao caráter positivo do átomo de carbono nas ligações duplas com nitrogênio (que possui carga parcial negativa) e oxigênio (que possui carga negativa), visto que a densidade de elétrons é maior no átomo de oxigênio, intermediária no átomo de nitrogênio e menor no átomo de carbono (IONESCU, 2005).

Figura 12: Ressonâncias do isocianato.

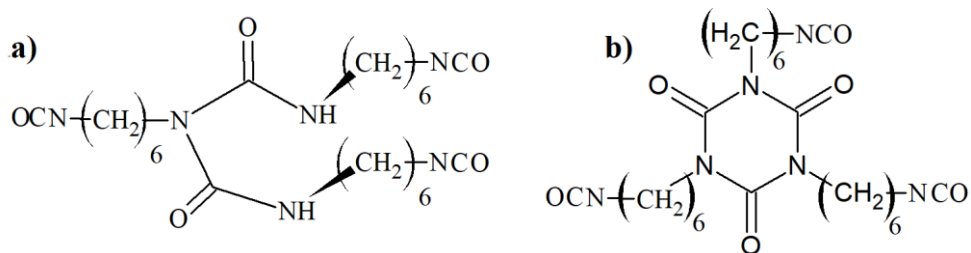


Nos poliuretanos, a maioria das reações de isocianato com compostos de hidrogênio reativo (HO-R', **Figura 13**) se dá pela adição na ligação dupla carbono-nitrogênio (C=N). Nesse mecanismo de reação, um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio (DE LIMA, 2007; IONESCU, 2005).

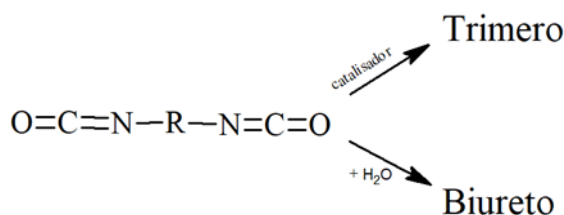
Figura 13: Mecanismo de reação de formação de poliuretano



Os isocianatos polifuncionais usados para produzir PU podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo alifáticos ou policíclicos em estrutura. O biureto (HDB, **Figura 14a**) de hexametileno diisocianato e o trímero (HDT, **Figura 14b**) de hexametileno diisocianato são poliisocianatos reticulantes de baixa viscosidade, que são industrialmente utilizados para a fabricação de revestimentos de PU de alto teor de sólidos (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007).

Figura 14: Isocianatos: a) HDB; b) HDT.

A **Figura 15** ilustra a reação de modificação utilizada na trimerização de um diisocianato, que se dá através da adição intermolecular, onde um poliisocianato de massa molar mais elevada é formado, isto é, um trímero (isocianurato). Esta figura também ilustra a reação de modificação utilizada para a formação do biureto através da reação de isocianato com água para formar ureia que, por sua vez, irá reagir com o isocianato para formar o biureto. Por exemplo, com três moléculas de diisocianato e uma molécula de água, produz-se um biureto poliisocianato trifuncional (DEARTH; MERTES; JACOBS, 1996; SONNENSCHNEIN, 2014).

Figura 15: Formação do trímero e biureto de isocianato.

2.4.3 Espumas de poliuretano

Em geral, as espumas de poliuretano (PU) são fabricadas por processo de moldagem por injeção com reação (RIM). Nesse processo, isocianato, polioli, agente de expansão, catalisador e surfactante são misturados sob agitação vigorosa, e depois a mistura reativa é transferida para um molde. Duas reações ocorrem simultaneamente: a reação química de expansão e a reação de gelificação (RYOUN YOUN et al., 2017). Na reação química de expansão, o agente de expansão reage com grupos isocianatos e libera dióxido de carbono espontaneamente, o que produz bolhas. Na reação de gelificação, o polioli reage rapidamente com grupos isocianato na presença do catalisador, formando os grupos uretanos que se ligam e a cura rápida mantém a

estrutura da espuma formada. Desta forma, as quantidades utilizadas de isocianato e polioliol, bem como de catalisadores, surfactantes e agentes de expansão regulam a morfologia das células e as propriedades mecânicas das espumas de PU (GAMA et al., 2016).

Diversos tipos de polióis são empregados na fabricação de diferentes variedades de espumas flexíveis de PU, os principais são os polióis poliéteres, os polióis poliméricos de diferentes estruturas usados nas espumas convencionais e de alta resiliência, e ainda, os polióis poliésteres, óleo de mamona, além de outros polióis obtidos a partir de óleos vegetais. O tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI) são os isocianatos mais utilizados nas espumas flexíveis de PU. O TDI é usado na fabricação de espumas flexíveis em bloco. O MDI é usado nas espumas flexíveis moldadas, mas também tem sido empregado em algumas espumas especiais fabricadas em bloco. As espumas flexíveis de alta resiliência usualmente empregam mistura de TDI e MDI em proporções de 80/20 a 40/60 (VILAR, 2004).

O agente de expansão é crucial para a manufatura das espumas de PU, sua quantidade determina o tamanho das bolhas que se formam durante a reação de polimerização, elevadas quantidades de agente de expansão tendem a formar bolhas maiores. Até o final da década de 50, usava-se preferencialmente a água como agente de expansão, com base na reação da água com isocianato, que leva a formação de ureia e liberação de CO₂ (SINGH, 2001). Atualmente, a maioria das espumas de PU (rígidas ou flexíveis, de baixa ou alta densidade) são pelo menos parcialmente expandidas com água (SONNENSCHNEIN, 2014).

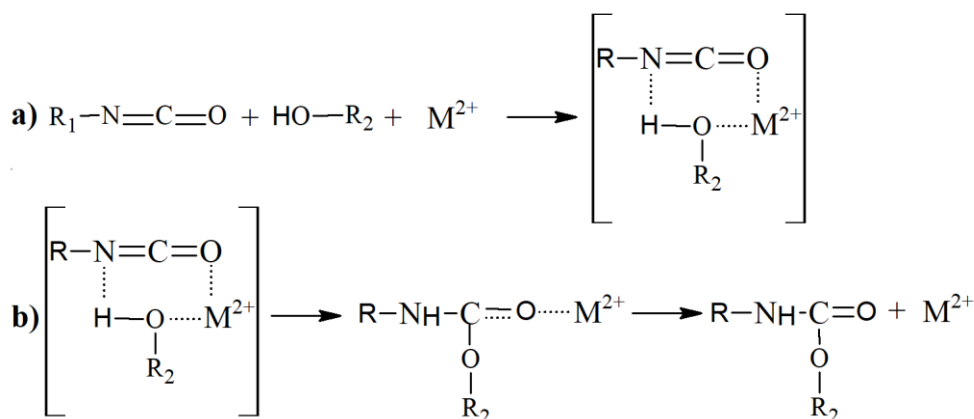
A presença do surfactante (agente tensoativo) é essencial para controlar o processo de formação de espuma. Os surfactantes de silicone são os mais usados e exercem uma função chave como emulsificante e estabilizador da espuma, eles auxiliam na nucleação, estabilizam as células da espuma em crescimento e promovem a abertura das células. O aumento da quantidade de surfactante resulta na diminuição do tamanho das células e no aumento do seu número. Porém, o excesso de surfactante estabiliza demais o sistema e evita a abertura das células (GAMA et al., 2015; VILAR, 2004).

Os catalisadores são adicionados para permitir que a reação ocorra mais rapidamente e em temperaturas mais baixas (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). O catalisador promove não somente a reação entre o isocianato com o polioliol, mas também a reação do isocianato com o agente de expansão, o que causa maior formação de bolhas (GAMA et al., 2016). A **Figura 16** mostra o mecanismo da reação de formação de

poliuretano na presença de um catalisador metálico. A interação entre o cátion metálico, o isocianato e o polioliol resultam de um complexo intermediário (**Figura 16a**), que prontamente se reorganiza para formar o produto de uretano desejado (**Figura 16b**), regenerando o cátion metálico ao final da reação (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007).

Os catalisadores organometálicos são os mais usados na reação de polimerização das espumas de PU, especialmente o dioctoato de estanho II. Quando são feitas pré-misturas com polioliol, contendo água, aminas e silicone, alternativamente pode ser utilizado o dilaurato de dibutil estanho (DBTL), composto com maior atividade catalítica e resistência à hidrólise (VILAR, 2004).

Figura 16: Mecanismo da reação de formação de poliuretano na presença de um catalisador metálico.



Fonte: Adaptado de Chattopadhyay & Raju (2007).

2.4.4 Estudos que envolvem a produção de espumas de poliuretano

Diversos estudos sobre produção de espumas de poliuretano utilizando resíduos industriais têm sido desenvolvidos. O aproveitamento desses resíduos é bastante desejável para as indústrias, uma vez que essa utilização pode reduzir o custo como sua disposição/armazenamento e, em muitos casos, podem ainda agregar valor a esses materiais. Outra matéria-prima que tem se destacado na manufatura de espumas de poliuretano são os óleos vegetais. As principais vantagens da utilização desse material devem-se a sua característica renovável, baixo custo e sua grande variedade, podendo dar origem a poliuretano com características diferenciadas.

Silva (2017) preparou filmes e espumas de poliuretano utilizando polióis a base de óleo de andiroba produzidos por catálise enzimática com lipase de nome comercial *Novozym 435*. O autor observou que o aumento da quantidade de solvente favoreceu a

formação de monoacilgliceróis, porém o aumento da temperatura favoreceu a formação de diacilgliceróis na reação de glicerólise enzimática em processo contínuo. O autor produziu polioliol de óleo de andiroba com 66% de monoacilgliceróis na melhor condição estudada (1,5 mL de solvente por grama de óleo de andiroba em temperatura de 50°C em reator de processo contínuo após dez ciclos de reação). Apesar da elevada quantidade de monoacilgliceróis, foi necessário a adição de glicerol como agente reticulante para a manufatura das espumas de PU, a fim de melhorar as propriedades mecânicas da mesma. Os filmes de PU foram produzidos sem adição de glicerol e sua resistência à tração mostrou-se dependente da quantidade de polioliol usada em sua manufatura. O autor concluiu que a catálise enzimática com a lipase *Novozym 435* é uma rota tecnicamente viável para a produção de polióis a base de óleo de andiroba, que por sua vez podem ser utilizados no preparo de PU, visando a produção de biomateriais.

Gama et al. (2017) produziram espumas de poliuretano com glicerol bruto e/ou polioliol derivado de resíduo liquefeito (borras) de café e avaliaram as propriedades estruturais e mecânicas das espumas. Concluiu-se que as propriedades das espumas de PU produzidas foram influenciadas pelo teor de lignina presente no polioliol derivado de resíduo liquefeito de café, aumentando o tamanho das células e a quantidade de células abertas que aumentaram os valores do coeficiente de absorção sonora das espumas em baixas frequências (0,1 a 0,5 kHz). Por outro lado, a menor rigidez das espumas de PU feitas com 75 e 100% de glicerol bruto conferiram maior absorção sonora em frequências elevadas (1 a 4 kHz). As espumas de PU preparadas com a mistura de 50/50% dos polióis tiveram maior absorção sonora em 0,5 kHz devido à combinação das propriedades mecânicas e estruturas de poros características da adição de cada polioliol.

Heinen et al. (2014) produziram espumas de poliuretano rígidas de polióis fosforados a base de óleo de soja epoxidado e ácido fosfórico com propriedade retardadora de chamas. Os autores verificaram que a reação entre óleo de soja epoxidado e o ácido fosfórico levou a formação de polióis fosforados com 1,32 e 2,55% de fósforo em peso. Apenas as espumas de PU produzidas com os polióis previamente neutralizados com trietanolamina tiveram boa estabilidade dimensional. As espumas de PU tiveram baixa densidade (30 a 39 kg.m⁻³), células fechadas de forma elíptica e distribuição de tamanho homogênea. Os índices de oxigênio das espumas obtidas (entre 20,1 a 21,8%) foram semelhantes e/ou melhores do que os índices de oxigênio das PUs comerciais que contêm retardadores de chamas (entre 19,6 a 21,3%). As

análises de TGA indicaram que a ação retardadora da chama ocorreu em fase condensada. Por fim, os polióis fosforados obtidos apresentaram grande potencial como retardadores de chamas, podendo ser mais eficientes quando combinados com outros tipos de retardadores de chamas, como grafite expandido ou hidróxido de alumínio.

Gutiérrez-Acosta et al. (2012) avaliaram o desempenho de espumas modificadas de PU com amido como fonte de carbono adicional e polipropileno reforçado com fibra de sisal como suporte para crescimento de biofilme de fungos para utilização na biofiltração de uma mistura de compostos orgânicos. Os autores concluíram que a espuma de PU modificada teve propriedades físico-químicas apropriadas para a fixação dos microrganismos e desenvolvimento de biofilme, o que resultou na degradação da mistura de compostos orgânicos voláteis. O desempenho do biofiltro com espuma de PU modificada foi superior aos biofiltros de perlite e de polipropileno reforçado com fibras de sisal, devido à adição de amido que provavelmente foi usado como fonte de energia pelos microrganismos, resultando em menor período de adaptação (fase lag). Por fim, novos conhecimentos sobre a adição de fontes de carbono facilmente biodegradáveis a materiais poliméricos para uso como fixadores, como a espuma de PU, com o objetivo de melhorar o desempenho dos processos de biofiltração.

2.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os trabalhos discutidos neste capítulo mostram o potencial de óleos vegetais ou resíduos industriais para a obtenção de polióis destinados à produção de PU como alternativa para agregar valor a esses materiais. Da mesma forma, a possibilidade efetiva de se obter polióis à base de oleína e utilizá-los no preparo de PU, pode dar origem a um novo produto com maior valor agregado, quando comparado ao óleo de engraxe de couro ou o biodiesel produzido a partir da oleína.

Por fim, na revisão realizada da literatura não foram encontrados trabalhos sobre a utilização da oleína para a produção de polióis ou sobre a utilização de polióis à base de oleína no preparo de poliuretanos, justificando-se assim o desenvolvimento de um estudo com foco específico nesta área.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados durante essa pesquisa, os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO, DEQUI – UFRGS/Centro, Porto Alegre, RS - Brasil), no Laboratório de Tecnologia e Processamento de Polímeros (LATEP, DEQUI – UFRGS/Campus Centro, Porto Alegre, RS - Brasil) e no Laboratório de Síntese Orgânica e Polímeros (Instituto de Química – UFRGS/Campus Vale, Porto Alegre, RS - Brasil).

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de oleína foi fornecida pelo Curtume Fridolino Ritter Ltda. (Picada Café – Brasil). O biureto de poliisocianato alifático (Tolonate™ HDB 75 MX) e o trímero de poliisocianato alifático (Tolonate™ HDT 90) foram fornecidos pela empresa VencoreX Chemical (Guarulhos - Brasil). O surfactante de copolímero de poliéter de silicone (DABCO® DC5986) foi fornecido pela Evonik Industries AG (Essen - Alemanha) e utilizado como estabilizante de estrutura das espumas. Utilizou-se água deionizada como agente de expansão. Dibutil Dilaurato de Estanho - DBTDL (LIOCAT® 119) fornecido pela empresa Miracema-Nuodex Chemical Industry Ltda. (Campinas - Brasil) foi utilizado como catalisador. Os padrões de monooleína, dioleína e trioleína foram fornecidos pela empresa Accustandard Company (New Haven - EUA) foram utilizados nas análises de HPLC. Outros reagentes e solventes foram de grau analítico ou HPLC.

3.1.1 Caracterização da oleína

A oleína foi caracterizada através das análises de índice de acidez (NBR 11115), viscosidade cinemática (NBR 10441) e teor de água (NBR 10445). As medidas de viscosidade foram realizadas no viscosímetro automático Schott AVS350 115V. Também foram realizadas análises de cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia a gás (CG), cromatografia de permeação em gel (GPC),

espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de H^1) e análise termogravimétrica (TGA).

A determinação dos ácidos graxos que compõem a oleína foi feita de acordo com a metodologia proposta por Guzzato (2011), na qual a transesterificação da oleína para obtenção dos ésteres metílicos se deu em duas etapas: 1ª etapa: catálise básica com hidróxido de potássio (KOH); 2ª etapa: catálise ácida com ácido sulfúrico (H_2SO_4). A análise de determinação de ésteres metílicos produzidos na transesterificação foi realizada através de cromatografia a gás no equipamento Shimadzu 2010 com um detector por ionização em chamas, injetor automático AOC 20i e coluna OV CARBOWAX 20 M ($30\text{ m} \times 320\text{ }\mu\text{m} \times 0,25\text{ }\mu\text{m}$). A análise iniciou com a fixação da temperatura do forno $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 min. Em seguida, aqueceu-se até $230\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e manteve-se durante 7 min nesta temperatura. Um volume de 1 mL da amostra dissolvida em heptano (proporção 20:1) foi injetado automaticamente. Usou-se Hélio (He) como gás de arraste com vazão de $2,5\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Análises de GPC foram realizadas usando um cromatógrafo Viscotek (modelo VE2001) equipado com as colunas KF806L,805L,804L,803L, acoplado a um detector Viscotek TDA 302 para análise de oligômeros, a uma temperatura de forno de $45\text{ }^\circ\text{C}$, usando-se tetrahidrofurano como solvente a uma vazão $1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Usou-se curva de calibração com padrões de poliestireno.

As medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer Frontier MIR-FTIR em unidade de refletância total atenuada. Os espectros foram gravados com uma resolução de 4 cm^{-1} de 4000 a 400 cm^{-1} com uma média de 16 varreduras.

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de H^1 foram obtidos no equipamento Bruker AVANCE III HD (Billerica - EUA) operando na faixa de 400 MHz. As amostras ($\approx 20\text{ mg}$) foram preparadas em tubos para RMN de 5 mm de diâmetro e solubilizadas em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$).

TGA das amostras foi realizada usando o equipamento SDT Q600 (TA Instruments-Waters, EUA), variando a temperatura de 0 a $900\text{ }^\circ\text{C}$ a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de nitrogênio de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.2 SÍNTESE DE POLIOL DE OLEÍNA

A produção dos polióis de oleína (PO) foi realizada por glicerólise alcalina, de acordo com metodologia proposta por Barrios (2008), a **Figura 17** mostra o esquema do aparato usado na realização desses experimentos. Os experimentos foram realizados de acordo a planejamento fatorial completo 2^4 com 4 repetições no ponto central, descrito na **Tabela 1**, para otimizar a produção de poliol de oleína. Em cada experimento, utilizaram-se 10 g de oleína como base de cálculo para determinar as quantidades de glicerol e catalisador. Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte e agitação magnética (≈ 800 rpm).

Figura 17: Esquema do aparato utilizado nas reações de glicerólise alcalina.

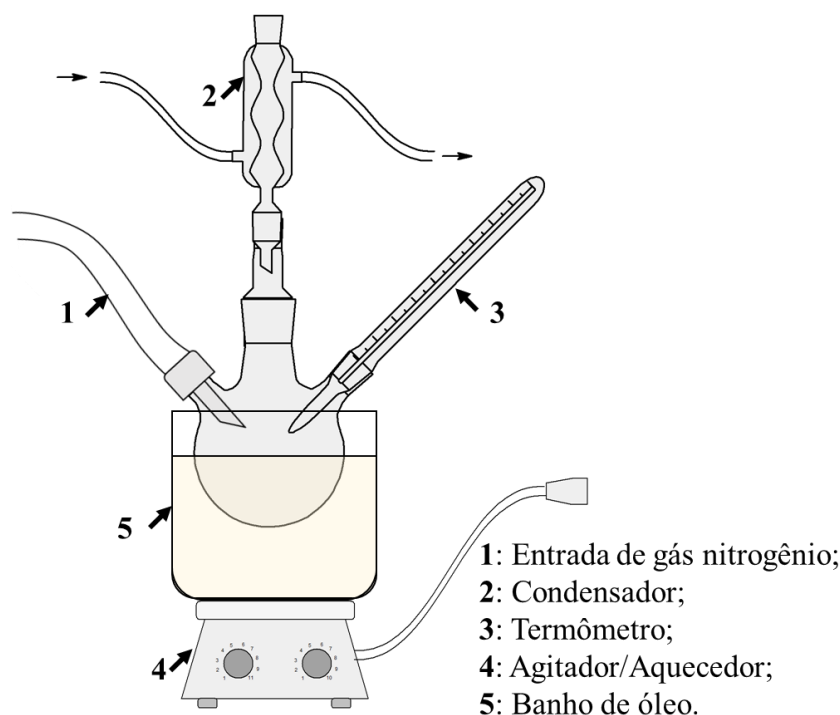


Tabela 1: Planejamento experimental fatorial $2^4 + 4C$ usado na produção de polióis de oleína.

Fatores	Experimentos realizados																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
¹ Razão molar glicerol/oleína	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	0
² Catalisador (% g _{oleína})	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	0	0	0	0
³ Temperatura (°C)	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	0	0	0	0
⁴ Tempo (h)	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	0	0	0	0

¹Razão molar glicerol/oleína: + (3.5), - (2.5), 0 (3); ²Catalisador (% g_{oleína}): + (1.5), - (0.5), 0 (1);

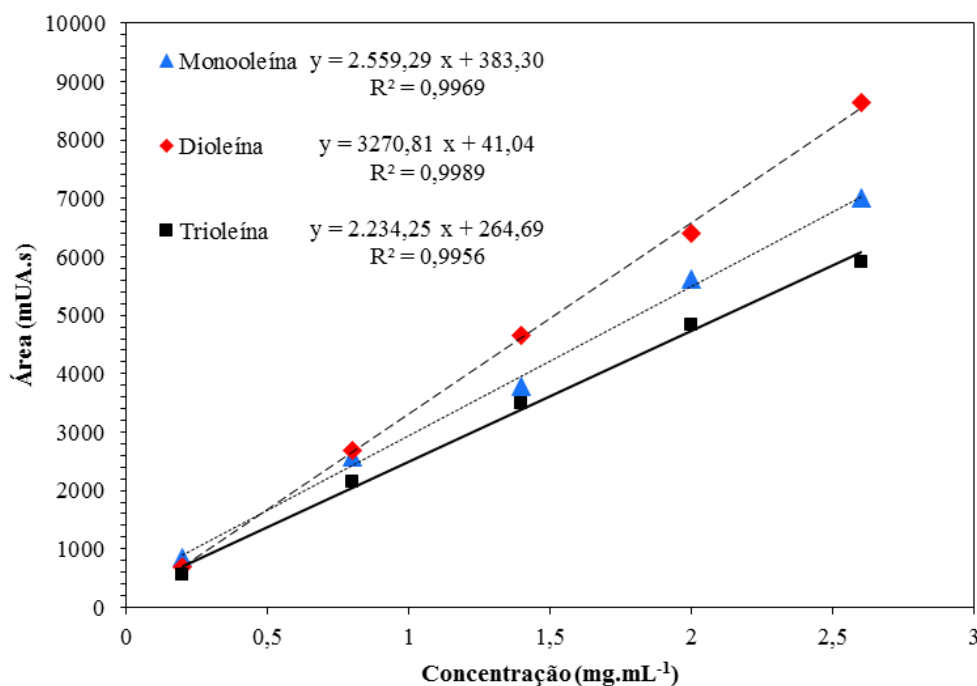
³Temperatura (°C): + (220), - (180), 0 (200); ⁴Tempo (h): + (6), - (2), 0 (4).

Com base nos resultados obtidos nos experimentos da **Tabela 1**, os quais serão discutidos na Seção 4.1.2, escolheu-se as condições do Experimento 2 para a produção de massa adicional de polioliol a ser usado no preparo das espumas de PU. Desta forma, foram realizadas mais três reações nestas condições, sendo que os polióis nelas produzidos foram misturados para gerar um total de aproximadamente 1 kg de polioliol de oleína. Esta mistura, a qual daqui para frente no trabalho será designada como PO2, foi neutralizada com solução de ácido clorídrico (HCl) a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob agitação. A água foi removida com o auxílio de um evaporador rotativo em temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e sob vácuo ($-0,08 \text{ MPa}$).

3.2.1 Caracterização do polioliol de oleína

Os polióis de oleína produzidos foram caracterizados por índice de acidez (NBR 11115), viscosidade cinemática (NBR 10441) e teor de água (NBR 10445). Também foram realizadas as análises de HPLC, GPC, FTIR e TGA.

A quantificação de produtos da glicerólise alcalina foi realizada por HPLC usando o equipamento HPLC Agilent © 1260 Infinity (Agilent Technologies, EUA), equipado com uma coluna Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 com tamanho de partícula de $5 \text{ }\mu\text{m}$ e dimensões de $250 \times 4,6 \text{ mm}$, conforme metodologia proposta por Dupont (2008). Utilizaram-se curvas de calibração (**Figura 18**) obtidas nas concentrações de 0,2; 0,8; 1,4; 2,0 e $2,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ dos padrões de monooleína ($R^2 = 0,9969$), dioleína ($R^2 = 0,9989$) e trioleína ($R^2 = 0,9956$) para quantificar os produtos da reação. O índice de hidroxila do polioliol de oleína foi determinado por método padrão (ASTM D 4274 - 99).

Figura 18: Curvas de calibração dos padrões de mono, di e trioleína.

O teor de ácidos graxos livres (AGL%) presentes nos polióis produzidos foi calculado baseado na determinação do índice de acidez, usando a equação 3:

$$AGL (\%) = \frac{V \times N \times MM_{\text{Ácido oleico}}}{m_{\text{oleína}} \times 10} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde: V = volume da solução de KOH etanólico (mL) usado na titulação; $MM_{\text{Ácido oleico}}$ = Massa molar do ácido oleico (g.mol⁻¹); N = normalidade da solução padrão de KOH etanólico e $m_{\text{oleína}}$ = massa de oleína (g) usada na análise.

A funcionalidade média do poliól de oleína foi calculada pela Eq. 1, baseando-se no índice de hidroxila e na massa molar média determinado experimentalmente após a análise de HPLC.

3.3 PREPARO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO

Primeiramente, realizou-se a determinação dos grupos isocianato livres por método padrão (ASTM D 2572 - 97).

Realizaram-se pré-testes de preparo das espumas de poliuretano (EPUs), conforme as condições mostradas na **Tabela 2**, para avaliar a influência da presença de catalisador e o uso da agitação manual ou mecânica.

Tabela 2: Pré-testes de preparo das espumas EPU.

Amostra	Agitação (rpm)	Razão molar NCO/OH	Partes (%g)				
			PO2	Isocianato	Água deionizada	Surfactante	Catalisador
EPU1	Manual	1,2	100	209,75	2	0	1
EPU2	Manual	1,2	100	209,75	6	0	1
EPU3	Manual	1,2	100	209,75	6	3	1
EPU4	Manual	1,2	100	209,75	6	4	1
EPU5	2500	1,1	100	164,42	6	6	1
EPU6	2500	1,2	100	179,37	6	6	1

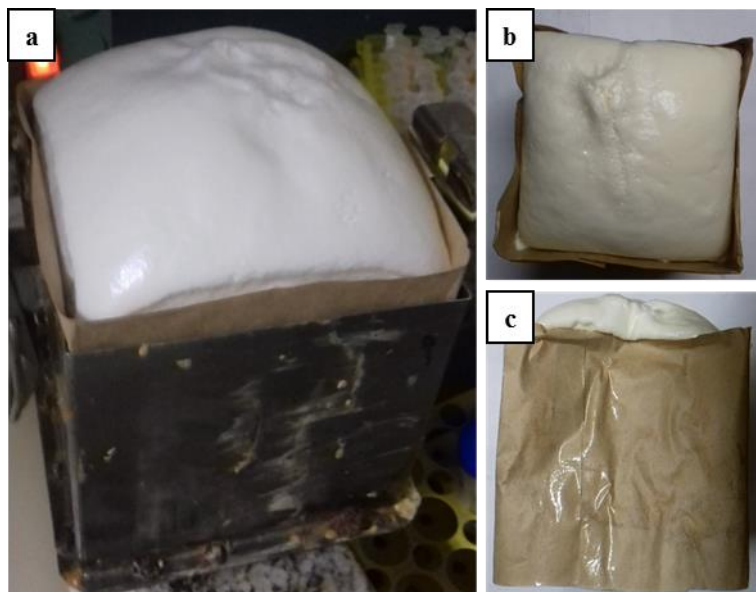
A preparação das espumas flexíveis de poliuretano (EFPUs) foi feita através do método de uma etapa, de acordo com a formulação mostrada na **Tabela 3**. Primeiramente, o PO2 foi aquecido a 60 °C para estar em estado líquido, depois adicionou-se surfactante, água deionizada, catalisador e isocianato HDT ou HDB. Em seguida, a mistura foi agitada mecanicamente a 2500 rpm durante 70 s, e depois transferida para um molde de 150 × 150 × 150 mm (previamente revestido com papel *kraft*) e mantidas em estufa a 60 °C durante 24 h para cura. Por fim, as amostras de EFPUs foram armazenadas em estufa a 30 °C durante 72 h antes de serem submetidas aos testes físicos, mecânicos e químicos.

Tabela 3: Formulação das espumas de PU.

Amostra	Tipo de isocianato	Razão NCO/OH	Partes [%g]				
			PO2	Isocianato	Água deionizada	Surfactante	Catalisador
EFPU1	HDT	1,1	100	192,27	6	6	1
EFPU2	HDT	1,2	100	209,75	6	6	1
EFPU3	HDB	1,1	100	164,42	6	6	1
EFPU4	HDB	1,2	100	179,37	6	6	1

A **Figura 19** mostra a moldagem das espumas feitas com HDT (a) e os aspectos visuais das espumas EFPU1 (b) e EFPU2 (c) após o armazenamento de 72 h. Na preparação das EFPUs foram avaliados os parâmetros de reatividade, *cream time*: tempo até o início da formação de bolhas, *gel time* (tempo antes da reação de formação de espuma de poliuretano começar e começa a formação de gel), *free rise time* (tempo de crescimento da espuma de poliuretano) e *tack-free time* (tempo até a reação de endurecimento da espuma de poliuretano, no qual a sensação de aderência já não é mais sentida ao toque). Esses parâmetros foram medidos usando um cronômetro digital.

Figura 19: Moldagem das espumas feitas com HDT (a); aspectos visuais das espumas EFPU1 (b); e EFPU2 após armazenamento (c).



3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE PU PRODUZIDAS

As espumas de poliuretano produzidas foram caracterizadas através de FTIR, TGA, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foram avaliadas as propriedades físicas e mecânicas e determinação de materiais extraíveis.

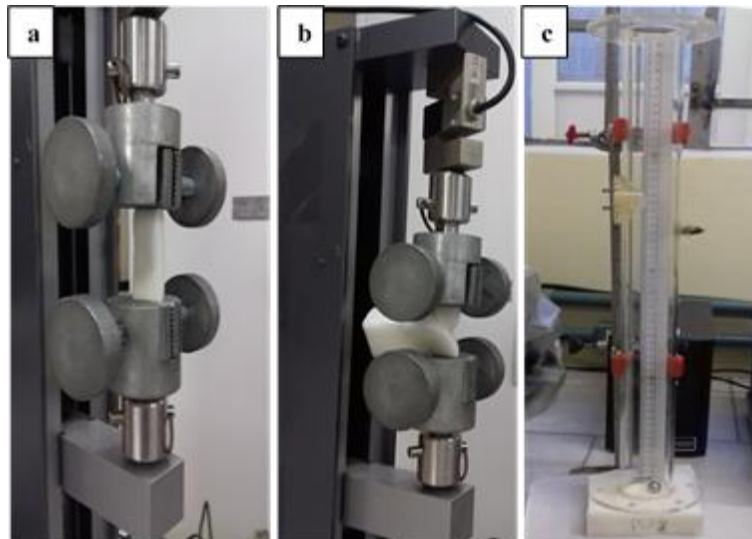
A microscopia óptica foi realizada em um estereomicroscópio modelo SZX2-ILLK, da marca Olympus®, equipado com uma lente objetiva Olympus SDF PLAPO 2XPFC. As micrografias foram tiradas de corpos de prova cilíndricos de 10 mm de espessura e 40 mm de diâmetro, usando-se abertura de 50% da lente objetiva em magnitude de 1.0 e luminosidade de 65%.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em um JSM 6060 (JEOL, Eching b. München - Alemanha), para examinar a morfologia das EFPUs. As áreas das células foram analisadas usando o software ImageJ, 100 células foram medidas para cada amostra de EFPU.

Os testes de resistência ao rasgamento, resistência à tração, resiliência e densidade foram realizados de acordo com a norma ASTM D3574-03. Cinco réplicas foram utilizadas para testar as propriedades físicas e mecânicas das EFPUs. Os ensaios de resistência ao rasgamento, resistência à tração foram realizados na máquina universal de ensaios – AME 5kN (Técnica Industrial Oswaldo Filizola Ltda., São Paulo - Brasil).

A **Figura 20** mostra dos testes de resistência à tração, resistência ao rasgamento e resiliência feitos nas espumas EFPU.

Figura 20: Ensaio mecânicos de: (a) resistência a tração; (b) resistência ao rasgamento; (c) resiliência.



As análises de extração dos materiais não reativos das EFPU foram feitas em triplicatas, adicionando-se 50 mL de hexano em um béquer de 100 mL (previamente seco) com amostras das EFPU de 20 × 20 x 20 mm. Primeiramente, as espumas foram imersas em banho de solvente, durante 24 h. Após esse período, o solvente foi coletado em frascos âmbar a cada 15 min, adicionaram-se novamente 50 mL de hexano e realizaram-se 5 coletas em cada corrida de análise. Após as coletas, os frascos âmbar foram mantidos em estufa com recirculação a 70 °C durante 48 h para remover o solvente. As amostras de EFPU e os frascos âmbar foram pesados ao início e ao final dos experimentos de extração, determinando-se assim, o percentual de extraíveis (%). Também foram realizadas análises de HPLC e RMN de H^1 para identificar a composição dos materiais extraíveis.

3.5 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

O tratamento dos dados estatísticos foi realizado no software Statistica® 12.5 (Dell Inc - EUA). Os valores obtidos para as propriedades da oleína, as propriedades do poli-ol de oleína, o índice de isocianato, as propriedades mecânicas e o teor de materiais extraíveis das EFPU foram analisados utilizando o *teste t* para avaliar a diferença estatística ($p < 0,05$). Os valores de rendimento de MAG, DAG, TAG e AGL nos

experimentos de produção dos polióis de oleína (POs) foram comparados por análise de variância (ANOVA), com nível de significância de 5%.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os principais resultados obtidos no desenvolvimento da pesquisa. Esses dados são analisados e discutidos mediante uma comparação com os resultados dos trabalhos de outros autores. O capítulo está estruturado em três seções. Na primeira são apresentados e discutidos os resultados referentes à obtenção do polioli de oleína e a caracterização da oleína e do polioli de oleína. A segunda parte refere-se à obtenção das espumas de poliuretano. A terceira seção é relativa às propriedades físicas, químicas e mecânicas das espumas de poliuretano obtidas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA OLEÍNA E DO POLIOL DE OLEÍNA

4.1.1 Composição da oleína

A **Tabela 4** mostra a composição e a massa molar média da oleína, além da massa molar dos componentes da oleína: MAG, DAG, TAG e AGL (determinada a partir da massa molar médias das frações de ácidos graxos que constituem os triacilgliceróis da oleína). Essa massa molar foi usada como base de cálculo para determinar as quantidades de glicerol que foram utilizadas na preparação dos polióis nos experimentos descritos na **Tabela 1**.

Tabela 4: Massa molar média da oleína determinada por análise de HPLC.

	MAG	DAG	TAG	AGL
Composição da oleína (%)	1,08	2,18	96,14	0,59
*MM (g.mol ⁻¹)	347,20	602,40	857,60	273,20
Contribuição à MM da oleína (g.mol ⁻¹)	3,763	13,159	824,464	1,623
**MM da oleína (g.mol ⁻¹)				843,01

*Massa molar dos componentes da oleína;

**Massa molar média da oleína.

Na **Tabela 5** tem-se as frações mássicas de ácidos graxos presentes na oleína. Os componentes majoritários presentes são formados principalmente de triacilgliceróis de ácido oleico e ácido palmítico, com teores de ~51 e 18%, respectivamente. A maior parte dos ácidos graxos presentes na oleína (ácidos mirístico, pentadecanóico, palmítico,

margárico, linoléico, oleico e esteárico) é comumente encontrada no sebo bovino, como observado no estudo de Cunha et al. (2009) sobre a produção de biodiesel de sebo bovino em escala piloto e no estudo de Dogğan & Temur (2013) sobre os efeitos da *winterização* fracionada de biodiesel de sebo bovino sobre as propriedades de fluxo frio e viscosidade. A oleína apresentou quantidade elevada de ácidos graxos insaturados em sua composição, aproximadamente 75%, em concordância com o valor reportado por Priebe (2012a) no estudo sobre produção de oleína de resíduos sólidos de pré-decarne.

Tabela 5: Ácidos graxos presentes na oleína.

Ácido graxo	Nº carbonos e insaturações	Fração mássica (%)
Ácido tridecanóico	C13:0*	3,06
Ácido miristoléico	C14:1	0,46
Ácido mirístico	C14:0	2,03
Ácido pentadecanóico	C15:0	0,36
Ácido palmitoléico	C16:1	7,97
Ácido palmítico	C16:0	17,62
Ácido margárico	C17:0	1,46
Ácido linoléico	C18:2	2,23
Ácido oleico	C18:1	50,87
Ácido esteárico	C18:0	0,65
Ácido nanodecanodienóico	C19:2	3,34
Ácido nonadecanoléico	C19:1	9,95
Σ saturados	-	25,17
Σ insaturados	-	74,83

* CX(número de carbonos):Y(número de insaturações).

4.1.2 Determinação das melhores condições para síntese do polioli de oleína

Os polióis produzidos se apresentaram em estado sólido a temperatura ambiente, estado característica de uma mistura de MAG e DAG. As condições usadas no Experimento 2 (**Tabela 6**) foram escolhidas para produzir o polioli usado no preparo das espumas de poliuretano, uma vez que estas proporcionaram maior rendimento de MAG e baixos rendimentos de DAG, TAG e AGL.

A **Tabela 6** apresenta os rendimentos de MAG, DAG, TAG na produção de polióis de oleína por glicerólise alcalina, enquanto que a ANOVA e respectivos efeitos principais estão representados na **Tabela 7**. Os fatores catalisador e temperatura tiveram efeitos positivos ($p > 0.05$) na formação de MAG e negativos ($p > 0.05$) na formação de TAG. Esses efeitos nos rendimentos de MAG e TAG indicam que elevadas quantidades

de catalisador e elevadas temperaturas (acima de 200 °C) favorecem a conversão de TAG em MAG, resultados similares foram observados por Echeverri et al., (2013) em seu estudo sobre produção de biodiesel por glicerólise de ésteres metílicos com glicerol bruto. Este efeito pode ser atribuído a elevação da temperatura que reduz a viscosidade da mistura, aumenta a solubilidade dos reagentes e melhora o processo de difusão entre eles, reduzindo assim as limitações de transferência de massa.

Tabela 6: Rendimentos dos polióis de oleína (PO) obtidos nos experimentos glicerólise alcalina.

Nº Exp.	Fatores				Rendimento (% g)			
	Razão molar Glicerol/oleína (mol mol ⁻¹)	KOH (% g _{oleína})	Temperatura (°C)	Tempo (h)	¹ MAG	² DAG	³ TAG	⁴ AGL
1	3,5	1,5	220	6	68,41	29,57	0,21	1,81
2	3,5	1,5	220	2	72,49	25,39	0,51	1,61
3	3,5	1,5	180	6	68,82	29,12	0,21	1,85
4	3,5	1,5	180	2	60,85	25,45	11,52	2,18
5	3,5	0,5	220	6	68,98	28,59	0,78	1,65
6	3,5	0,5	220	2	10,57	7,95	79,65	1,83
7	3,5	0,5	180	6	23,56	24,44	50,36	1,64
8	3,5	0,5	180	2	3,34	1,2	94,58	0,89
9	2,5	1,5	220	6	62,18	33,32	2,46	2,04
10	2,5	1,5	220	2	69,8	26,01	0,51	3,68
11	2,5	1,5	180	6	65,61	30,81	0,86	2,72
12	2,5	1,5	180	2	12,99	2,50	82,66	1,85
13	2,5	0,5	220	6	65,24	31,64	1,09	2,03
14	2,5	0,5	220	2	62,13	35,07	0,84	1,96
15	2,5	0,5	180	6	16,52	9,95	70,90	2,62
16	2,5	0,5	180	2	21,6	16,25	60,59	1,56
⁵ 17	3	1	200	4	64,36	26,51	6,03	3,09
⁵ 18	3	1	200	4	62,61	34,22	1,34	1,83
⁵ 19	3	1	200	4	63,57	30,37	3,38	2,68
⁵ 20	3	1	200	4	63,59	27,78	3,28	5,35

¹MAG=Monoacilglicerol; ²DAG=Diácilglicerol; ³TAG=Triácilglicerol; ⁴AGL= Ácido graxo livre;

⁵Repetições do ponto central.

Os fatores temperatura e tempo tiveram efeito positivo ($p > 0.05$) na formação de DAG, isso pode estar relacionado a natureza reversível da reação de glicerólise em que ocorrem três etapas de reações consecutivas como citado na literatura (NOUREDDINI; HARKEY; GUTSMAN, 2004). Além disso, tempos longos de reação e elevadas temperaturas deslocam o equilíbrio da reação no sentido da formação de DAG, como pode ser observado no Experimento 1 em que a formação de DAG foi de 29,57% para

temperatura de 200 °C e tempo de reação de 6 horas, enquanto que no Experimento 4 a formação de DAG foi 25,45% em temperatura de 180 °C e tempo de reação de 2 horas.

O maior valor de AGL observado nos experimentos foi 5,35% (Exp. 20, **Tabela 6**) e não se ajustou ao modelo estatístico avaliado, com R^2 inferior a 0,30. Por esse motivo, não foram inclusos os dados de ANOVA relacionados à formação de ácidos graxo livres (AGL).

Tabela 7: ANOVA dos rendimentos de MAG, DAG e TAG na produção de polióis de oleína.

Componentes	Fatores	Efeitos	Erro P.	t(5)	p	-95%	+95%	R^2
MAG	Intercepto.	50,361	2,983	16,884	0,00001	42,694	58,028	
	(2)Catalisador (%g _{oleína})	13,076	3,335	3,921	0,011	4,503	21,648	0,9213
	(3)Temperatura (°C)	12,907	3,335	3,870	0,012	4,335	21,479	
DAG	Intercepto	23,807	1,597	14,907	0,00002	19,702	27,912	
	(3)Temperatura (°C)	4,864	1,786	2,724	0,042	0,274	9,454	0,8764
	(4)Tempo (h)	4,851	1,786	2,717	0,042	0,261	9,441	
TAG	Intercepto	23,588	4,661	5,061	0,004	11,607	35,569	
	(2) Catalisador (%g _{oleína})	-16,241	5,211	-3,117	0,026	-29,635	-2,846	0,9032
	(3)Temperatura (°C)	-17,852	5,211	-3,426	0,019	-31,247	-4,457	

4.1.3 Caracterização do poliól PO2 e comparação com a oleína

A **Tabela 8** apresenta os rendimentos de MAG, DAG, TAG e AGL nas reações adicionais realizadas para a produção do PO2 para uso nas reações para produção de poliuretano. O rendimento de MAG foi superior a 74% em todas as triplicatas, rendimento maior que o observado no Experimento 2 da **Tabela 6**. A formação de DAG foi inferior a 22,17%, menor que o observado no Experimento 2 da **Tabela 6** e as formações de TAG e AGL foram $0,75 \pm 0,11\%$ e $2,47 \pm 0,02\%$, respectivamente.

Tabela 8: Rendimento de MAG, DAG, TAG e AGL da produção do PO2.

Compostos	Rendimento [%]			Rendimento médio do PO2 [%]
	*PO2 ₁	*PO2 ₂	*PO2 ₃	
MAG	74,76	74,52	74,75	74,68±0,14
DAG	22,01	22,17	22,12	22,10±0,08
TAG	0,76	0,86	0,64	0,75±0,11
AGL	2,47	2,45	2,49	2,47±0,02

*Triplicatas feitas nas mesmas condições do Experimento 2 (**Tabela 6**).

A **Tabela 9** mostra a massa molar média do PO2 e as massas molares dos componentes da oleína: MAG, DAG, TAG e AGL. A massa molar média calculada foi utilizada com base de cálculo para determinar a funcionalidade do PO2, que foi próxima à 3 (**Tabela 10**), indicando que o polioli produzido encontra-se em uma faixa adequada para a preparação de estruturas de poliuretano reticuladas, garantindo a continuidade da cadeia polimérica (ZLATANIĆ et al., 2004). A diferença entre as massas molares da oleína e do PO2 deve-se, principalmente, ao consumo/quebra das moléculas de TAG (que possuem massa molar elevada, acima de 850 g.mol⁻¹) para a formação das moléculas de MAG (que possui massa molar baixa, inferior a 350 g.mol⁻¹) durante a reação de glicerólise alcalina.

Tabela 9: Massa molar média do polioli de oleína 2 (PO2).

	MAG	DAG	TAG	AGL
Rendimentos da Tabela 8 (%)	74,68±0,14	22,10±0,08	0,75±0,11	2,47±0,02
*MM (g.mol ⁻¹)	347,20	602,40	857,60	273,20
Contribuição à MM do PO2 (g.mol ⁻¹)	259,29	133,13	6,43	6,75
**MM do PO2 (g.mol ⁻¹)	405,59			

*Massa molar dos componentes da oleína;

**Massa molar média do polioli de oleína 2.

A viscosidade cinemática da oleína (**Tabela 10**) foi superior aos valores encontrados por Melo (2010) para os óleos vegetais de linhaça (27,42 cSt), amendoim (37,71 cSt) e andiroba (43,14 cSt) a mesma temperatura. A viscosidade cinemática de óleos em geral cresce com seu grau de saturação e comprimento das cadeias carbônicas, assim, a maior viscosidade observada na oleína está relacionada à quantidade (74,6%) de ácidos graxos de cadeias longas e maior grau de saturação quando comparada aos óleos vegetais acima citados (LÔBO; FERREIRA, 2009).

Tabela 10: Propriedades da oleína e do PO2.

Propriedades	Oleína	PO2
Viscosidade cinemática a 40°C (cSt)	58,11±0,15 ^b	548,56±2,81 ^a
Viscosidade cinemática a 60°C (cSt)	-	206,85±0,59
Índice de acidez (mg KOH.g ⁻¹)	1,18±0,12 ^b	4,90±0,03 ^a
Teor de água (%)	0,41±0,15 ^b	7,39±0,20 ^a
Índice de hidroxila (mg KOH.g ⁻¹)	-	388,68±0,40
*Massa Molar (g.mol ⁻¹)	843,01	405,59
Funcionalidade relativa	-	2,81

* Determinado usando a análise de HPLC.

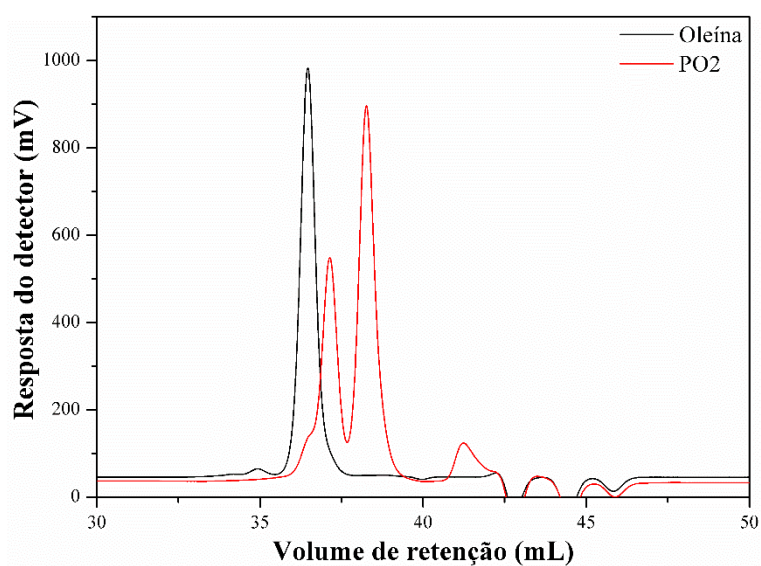
^{a-b} Valores médios dentro de uma mesma linha são significativamente diferentes (p<0,05).

A viscosidade cinemática do polioliol de oleína 2 (PO2-**Tabela 10**) foi 9,4 vezes maior que a viscosidade cinemática da oleína a 40 °C e decresceu de 548,66 a 206,85 cSt (2,65 vezes) quando se aumentou a temperatura de 40 para 60 °C. O aumento da viscosidade cinemática após a reação de glicerólise alcalina está relacionado a presença de pontes de hidrogênio das moléculas de MAG e DAG formadas. Devido à diferença de viscosidade cinemática entre 40 e 60 °C, optou-se por aquecer o PO2 a temperatura de 60 °C durante a preparação das EFPU, visto que a viscosidade do polioliol é crítica para a preparação da espuma de PU e para a estrutura celular da espuma resultante. Elevadas viscosidades podem causar problema durante a mistura dos ingredientes na preparação da espuma, o que afeta a geração e distribuição das bolhas/células durante a reação de expansão (PAN; SADDLER, 2013).

O PO2 apresentou índice de hidroxila de 388,68±0,40 mg KOH.g⁻¹(**Tabela 10**); esse valor está relacionado ao teor de MAG, que possui dois grupos hidroxila por molécula, o glicerol residual também pode ter influenciado nesse valor (apesar de não ter sido quantificado). O índice de acidez da oleína foi 1,18±0,12 mg KOH.g⁻¹; esse valor sugere que a oleína possui baixo teor de ácidos graxos livres (AGL) em sua composição, considerando que ela passou por neutralização durante sua produção. Por outro lado, o índice de acidez do polioliol PO2 foi próximo a 5 mg KOH.g⁻¹, o que sugere a formação de AGL durante a reação de glicerólise alcalina, devido à presença de água no glicerol e na oleína, que provoca a formação de ácidos graxos livres durante a reação (TEMELLI; KING; LIST, 1996). O teor de água do PO2 foi maior que o observado na oleína, o que indica baixa eficiência do processo de secagem feito após a etapa de neutralização.

A **Figura 21** mostra os cromatogramas de GPC da oleína e do PO2 com seus respectivos resultados apresentados na **Tabela 11**. No cromatograma da oleína pode ser observado que existem dois picos de menor intensidade em 34,18 e 34,92 mL, que podem estar relacionados a resíduos, sejam eles proteicos ou outros materiais (contaminação) de massa molar superior aos TAG, provavelmente oriundos do processo de produção da oleína. O pico formado no volume de retenção de 36,46 mL corresponde à presença de TAG, que se encontra em quantidade elevada.

Figura 21: Cromatografia de permeação em gel da oleína e do poliol PO2.

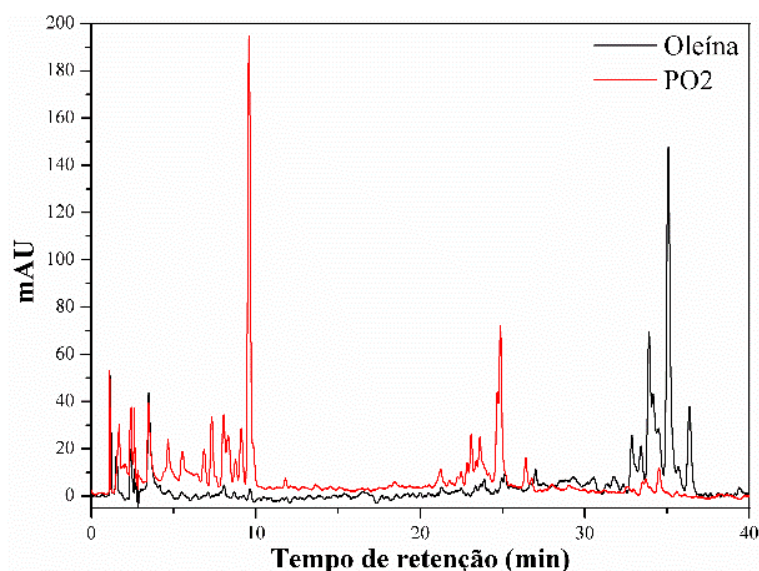


No cromatograma de GPC do PO2 (**Figura 21**), observa-se que existe pouca quantidade de TAG no volume de retenção próximo a 36,46 mL (**Tabela 11**). Nota-se ainda que ocorreu a formação de DAG e MAG, evidenciados nos picos que surgem nos volumes de retenção de 37,13 mL e 38,26 mL, o que indica que a reação de glicerólise alcalina mostrou-se capaz de converter a maior parte de TAG em uma mistura de MAG e DAG.

Tabela 11: Parâmetros de GPC para a oleína e o PO2.

	Oleína			Poliol de oleína 2	
Picos VR (mL)	34,18	34,92	36,46	37,13	38,26
Mn - (Daltons)	4.672	3.140	1.593	1.256	661
Mw - (Daltons)	4.768	3.172	1.618	1.313	677
Mz - (Daltons)	4.882	3.205	1.641	1.415	691
Mp - (Daltons)	4.298	3.165	1.625	1.194	691
Mw/Mn	1,02	1,01	1,02	1,05	1,02
RI Area (mV×mL)	3,91	10,86	544,85	355,37	537,17

Nos cromatogramas de HPLC da oleína e do PO2 (**Figura 22**) a presença de AGL, MAG, DAG e TAG é evidenciada pelos picos nos intervalos de tempo de residência de 0-5 min, 5-10 min, 20-28 min e 30-37 min, respectivamente. Desta forma, é possível observar o aumento da intensidade dos picos com tempo de retenção de 9,6 e 24,8 min, que indicam a formação de MAG e DAG, respectivamente. Por outro lado, a diminuição das intensidades dos picos com tempo de retenção na faixa entre 30 a 37 min pode ser atribuída ao consumo de TAG para gerar MAG e DAG durante a reação de glicerólise alcalina.

Figura 22: Cromatogramas de HPLC da oleína e do PO2

4.2 ESPUMAS DE POLIURETANO

Os índices de isocianato presentes no HDB e HDT foram maiores que 16% (**Tabela 12**), essa determinação é importante, pois a partir dela foram calculadas as

quantidades de isocianato e polioliol de acordo com a razão molar de NCO/OH da formulação das espumas EFPU.

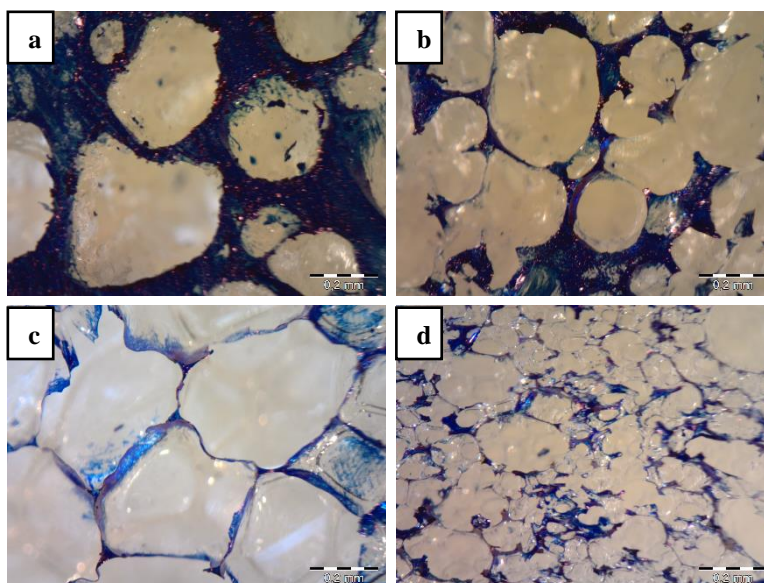
Tabela 12: Índice de isocianato.

Amostras	Índice de isocianato [%]	Índice de isocianato médio[%]
HDT1	16,07	16,12±0,07 ^b
HDT2	16,17	
HDB1	18,83	18,85±0,03 ^a
HDB2	18,86	

^{a-b} Valores médios dentro de uma mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

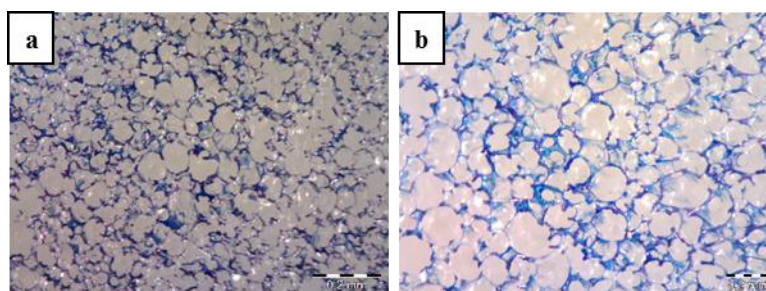
A **Figura 23** mostra as micrografias ópticas dos pré-testes de preparo das espumas EFPU sem agitação mecânica. Nota-se que o teor de água provocou o aumento da quantidade de células na espuma, como pode ser visto nas **Figura 23a, b**, observa-se ainda que a presença do surfactante provocou a redução do tamanho as células, sendo que maiores quantidades de surfactante resultaram em células de tamanhos menores, como pode ser visto na **Figura 23c** (3% de surfactante) e na **Figura 23d** (4% de surfactante). Como a agitação manual não foi suficiente para homogeneizar a mistura, a utilização de agitação mecânica se fez necessária.

Figura 23: Microscopias ópticas das espumas de poliuretano com razão NCO/OH de 1,2 e sem agitação mecânica: a) EPU1; b) EPU2; c) EPU3; d) EPU4.



A **Figura 24** mostra as micrografias ópticas dos pré-testes de preparo das espumas EFPUs com agitação mecânica de 2500 rpm e 6% de surfactante. Notou-se que agitação mecânica favoreceu a homogeneização da mistura, o que conseqüentemente melhorou o ajuste dos tamanhos das células. Por esse motivo, optou-se pelo uso de agitação mecânica de 2500 rpm durante a preparação das EFPUs.

Figura 24: Microscopias ópticas das espumas de poliuretano com agitação mecânica de 2500 rpm por 45 segundos: a) EPU5; b) EPU6.



A **Tabela 13** apresenta os parâmetros de reação *cream time*, *gel time*, *free rise time* e *tack-free time* para as espumas EFPUs produzidas. Nota-se que os tempos de crescimento foram maiores para as espumas produzidas a partir do isocianato HDB, porém o tempo até a cura superficial (sentida ao toque sem adesão) foi menor quando comparada as espumas produzidas a partir do isocianato HDT.

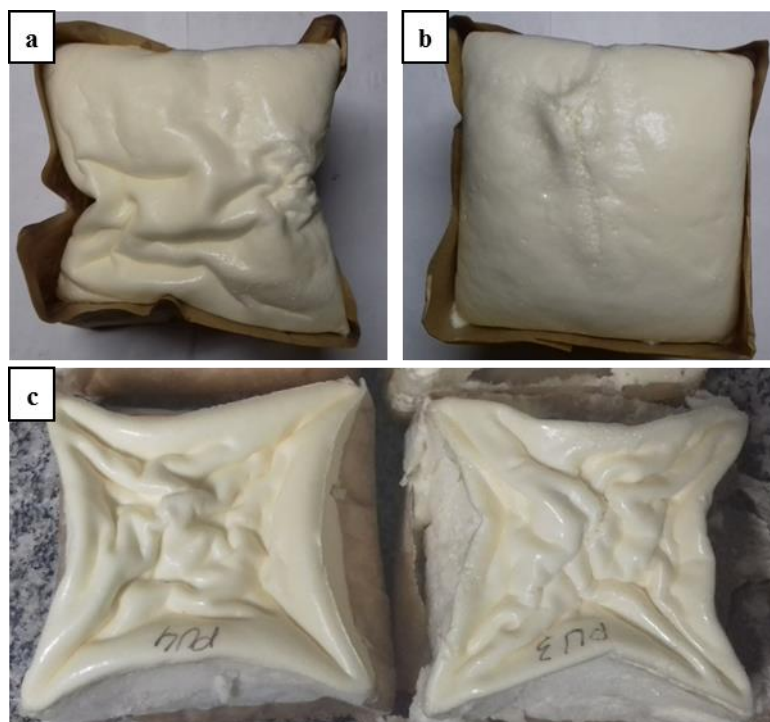
Tabela 13: Parâmetros *cream time*, *gel time*, *free rise time* e *tack-free time* para as espumas produzidas.

Amostras	<i>Cream time</i> (s)	<i>Gel time</i> (s)	<i>Free rise time</i> (s)	<i>Tack-free time</i> (s)
EFPU1	45	32	110	420
EFPU2	43	34	110	420
EFPU3	41	31	130	400
EFPU4	42	33	130	400

A **Figura 25** mostra o fenômeno de retração das EFPUs produzidas que foi observado logo após sua cura. As espumas preparadas com HDT voltaram a sua forma original após 3 h. Por outro lado, as espumas produzidas com HDB não retornaram a sua forma original nem após 3 dias de sua manufatura, e por esse motivo, não foram testadas as propriedades físicas, químicas e mecânicas dessas espumas de PU. Apesar de ambos isocianatos utilizados serem alifáticos, o HDT apresenta estrutura cíclica; essas estruturas apresentam interações intermoleculares mais fracas, o que favoreceu o retorno da espuma produzida com esse isocianato à sua forma original. No caso do

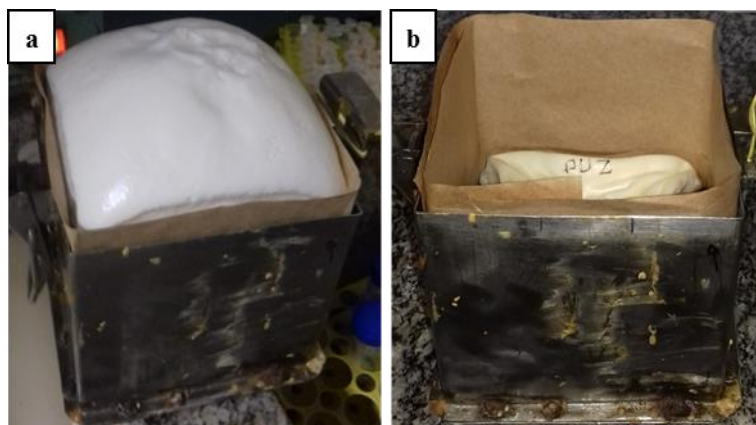
HDB, que apresenta estrutura alifática com cadeia linear, as interações intermoleculares são mais fortes e, por consequência disso, as espumas preparadas com esse isocianato não retornam ou retornam mais lentamente à sua forma inicial.

Figura 25: Espumas de PU com HDT após a cura (a); Espuma de PU com HDT 3 horas após a cura (b); Espumas de PU com HDB 3 dias após a cura (c).



Os aspectos visuais das espumas de PU após a manufatura, observados na **Figura 26**, mostram que na formulação com HDB o crescimento das espumas de PU foi inferior a 7 cm, enquanto as espumas preparadas com HDT tiveram crescimento superior a 15 cm, ou seja, cresceram mais que o dobro das espumas feitas com HDB. Isso pode estar relacionado ao tipo de solvente presente nos isocianatos usados no preparo das EFPUs. O isocianato HDB se encontra misturado a acetato de metoxipropila e xileno na proporção 1:1 em peso e o isocianato HDT se encontra misturado a acetato de butila e hidrocarboneto aromático na proporção 1:1 em peso. As interações entre esses solventes e o meio reacional podem ter contribuído para diminuição/aumento de formação de bolhas. No entanto, a produção de espumas com os isocianatos isentos de seus respectivos solventes não foi avaliada.

Figura 26: Aspecto visual das espumas de PU feitas com: (a) HDT; (b) HDB após a manufatura.



Após o armazenamento, observou-se que as EFPUs produzidas apresentaram fissuras nas superfícies próximas à região da sua base, como pode ser visto na **Figura 27**. Esse fenômeno foi atribuído à presença de DAG (cerca de 22%) no PO2, visto que os diacilgliceróis apresentam apenas um grupo hidroxila (OH) para reagir com o isocianato, produzindo assim terminações na cadeia polimérica. Devido à homogeneidade da mistura reacional, essas terminações de cadeia polimérica podem ocorrer em qualquer ponto das espumas de PU produzidas. No entanto, as fissuras só foram observadas pontualmente nas bases das EFPUs produzidas, indicando que pode haver migração do material de maior massa molar devido à diferença de densidade em relação à espuma em formação.

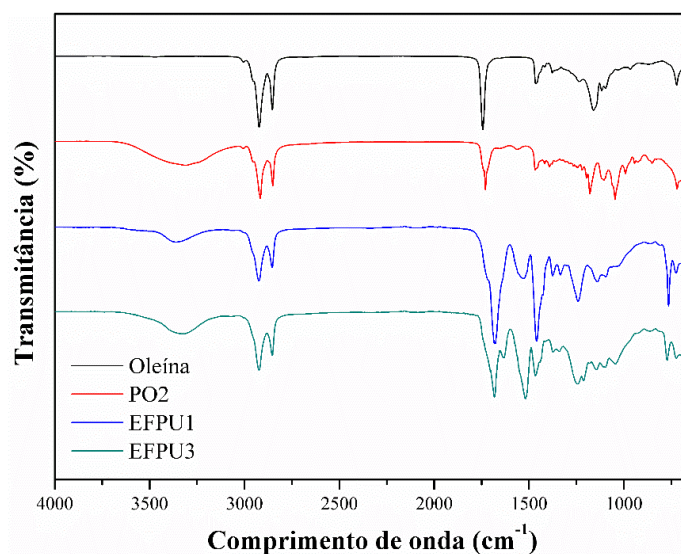
Figura 27: Fissuras formadas nas bases das EFPUs produzidas.



A **Figura 28** mostra os espectros de FTIR da oleína, PO2 e das espumas de poliuretano EFPU1 EFPU3. O espectro do PO2 apresenta uma banda ampla entre

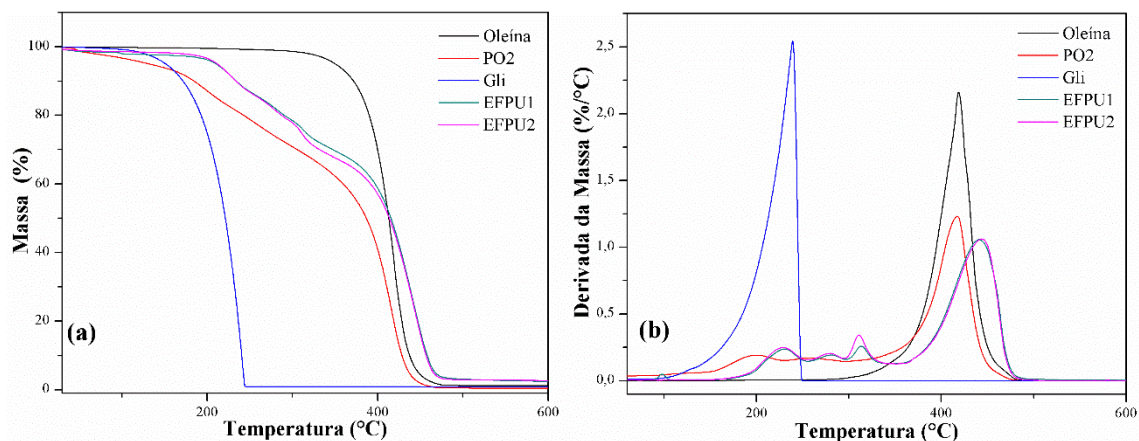
$\sim 3600-3100\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao estiramento do grupo hidroxila (OH) produzido pela reação de glicerólise alcalina, a qual se encontra ausente no espectro de oleína. Os picos que aparecem na mesma região nos espectros das espumas EFPU1 e EFPU3 são atribuídos a sobreposição de estiramentos de OH do PO2 não reagido e -NH do grupo uretano. Os picos que aparecem em 1710 e 1413 cm^{-1} no espectro da EFUP1 são característicos da presença de isocianurato (SONNENSCHNEIN, 2014). A presença de picos em 1686 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento de carbonila dos grupos uretano e ureia. A presença de picos em 1562 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento de N-H uretano associadas a vibrações de alongamento C-N (amida II) (BRYŚKIEWICZ et al., 2016; ZIELENIEWSKA et al., 2014). Os picos presentes em 1464 cm^{-1} correspondem à ligação de C-N do grupo uretano e os picos que aparecem em 1249 cm^{-1} foram atribuídos à vibração de estiramento de éster -C-O-C (WANG et al., 2015), que indica a formação efetiva da matriz de poliuretano. Além disso, a ausência de bandas na faixa de 2274 a 2100 cm^{-1} indica que a reação com os grupos isocianato foi completa.

Figura 28: FTIR das amostras de oleína, polioliol PO2, das espumas EFPU1 e EFPU3.



A **Figura 29** mostra a curva de perda de massa (TGA) e sua primeira derivada (DTG) para os materiais estudados. Foi identificado apenas uma perda de massa para oleína na faixa de ≈ 290 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o PO2 foi observada a primeira perda de massa entre ≈ 150 a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$, que foi atribuída a decomposição térmica do Gli residual, enquanto que a segunda perda presente entre ≈ 330 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ está relacionada à degradação das ligações éster (SEPTEVANI et al., 2015; UGARTE et al., 2014).

Figura 29: Curvas de TGA (a) e DTG (b) para a oleína, polioli PO2, glicerol, EFPU1 e EFPU2.



As EFPUs apresentaram estágios similares de perda de massa, o primeiro estágio foi atribuído ao Gli não-reagido, o segundo e terceiro estágios (entre ≈ 250 a 350 °C) foram atribuídos a degradação das ligações de uretano, ureia e cadeias de hidrocarboneto (HEINEN; GERBASE; PETZHOLD, 2014; SEPTEVANI et al., 2015; UGARTE et al., 2014). O terceiro estágio apresentou maior perda de massa para EFPU2, o qual está relacionado ao teor de isocianato utilizado na sua produção. O quarto estágio, entre ≈ 350 a 490 °C, foi atribuído à degradação da ligação de ésteres presentes no polioli de oleína (SEPTEVANI et al., 2015; UGARTE et al., 2014).

4.3 PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E MECÂNICAS DAS EFPUs

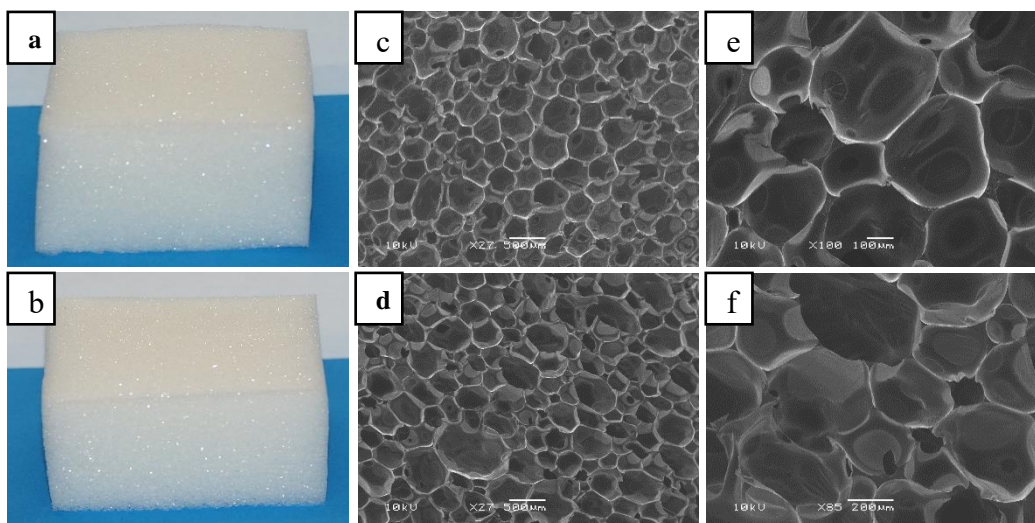
A **Tabela 14** apresenta as propriedades físicas e mecânicas das EFPUs. A EFPU2 apresentou densidade menor que a EFPU1, o que está de acordo com o menor teor de isocianato usado em sua formulação. Além disso, a EFPU1 mostrou maior alongamento na ruptura e menor rebote quando comparada a EFPU2, em concordância com a baixa razão molar de NCO/OH usada na sua formulação, levando a menor quantidade de segmentos rígidos (ligações de uretano e ureia) e menor densidade (FAN et al., 2012; GAMA et al., 2016). Outros parâmetros como a força máxima, a resistência ao rasgamento, força limite de ruptura e a tensão limite de ruptura não foram estatisticamente diferentes para as duas amostras de espumas avaliadas. As propriedades mecânicas avaliadas mostraram-se compatíveis às estabelecidas para as espumas viscoelásticas usadas em colchões e colchonetes de espumas flexíveis de PU pela norma brasileira ABNT NBR 13579-1.

Tabela 14: Propriedades físicas e mecânicas das EFPU.

Testes	Parâmetros	EFPU1	EFPU2
Densidade aparente	Densidade [kg m^{-3}]	48,42±4,34 ^a	36,42±2,15 ^b
Resistência ao rasgo	Força máxima [N]	4,30±0,48 ^a	4,47±0,42 ^a
	Resistência ao rasgo [N mm^{-1}]	172,03±18,72 ^a	179,17±13,46 ^a
Resistência a tração	Força limite de ruptura [N]	11,42±3,20 ^a	9,22±2,07 ^a
	Tensão limite de ruptura [MPa]	0,07±0,01 ^a	0,06±0,01 ^a
	Alongamento na ruptura [%]	182,88±33,63 ^a	157,61±14,36 ^b
Resiliência	Rebote [%]	10,77±1,32 ^b	16,03±3,03 ^a

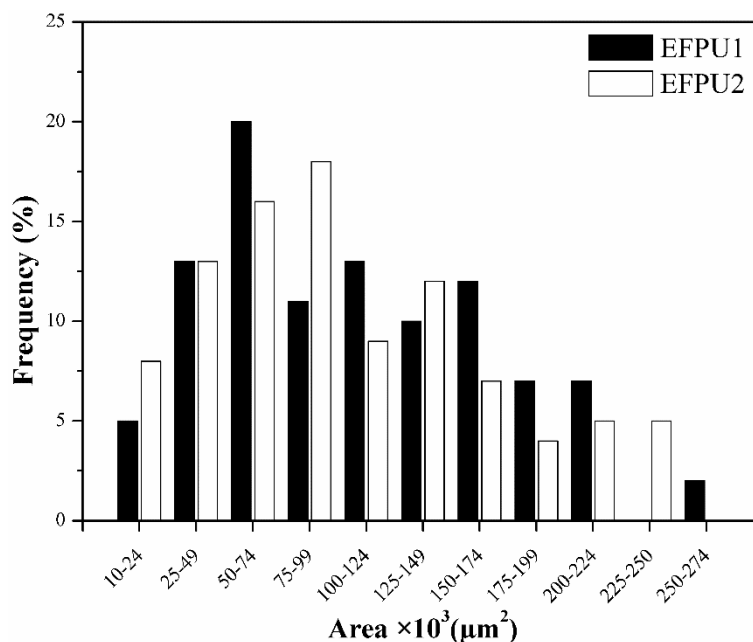
^{a-b} Valores médios dentro de uma mesma linha são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

A **Figura 30** mostra o aspecto visual (**Figura 30a, b**) e as microscopias eletrônicas de varredura (**Figura 30c, d, e, f**) das EFPU produzidas. Ambas as EFPU apresentaram cor branca brilhante e mostraram estabilidade dimensional na ausência de tensão aplicada. As células totalmente fechadas em forma de polígono foram predominantes, mas também são observadas estruturas com aberturas (provavelmente causadas pela passagem de CO_2) e muitas paredes enrugadas, principalmente na EFPU2. A EFPU1 mostrou distribuição e tamanho de células mais uniformes, mas também apresentou muitas células quebradas e danificadas quando comparada a EFPU. Isso pode estar relacionado a razão molar de NCO/OH usada em suas formulações, visto que de acordo a este parâmetro a EFPU2 teve maior quantidade de grupos isocianato para reagir com o agente de expansão (água deionizada) e, conseqüentemente, formou bolhas de maior tamanho.

Figura 30: Microscopia eletrônica de varredura da EFPU1 (a, c, e) e EFPU2 (b, d, f).

A **Figura 31** mostra a distribuição de área das células medidas para as EFPU1 e EFPU2. A frequência da área das células medidas entre 25 a $174 \times 10^3 \mu\text{m}^2$ representou cerca 60% para ambas as espumas analisadas, esse valor está relacionado aos teores de surfactante e agente de expansão usados na formulação das EFPUs, que foi de 6% (**Tabela 3**), o que contribuiu para a semelhança na distribuição de área das células. Teores elevados de agente de expansão levam a formação de bolhas maiores. Contudo, a presença do surfactante controla o processo de formação das espumas, produzindo menos células com tamanho menor e regulando a proporção de células abertas/fechadas (GAMA et al., 2015, 2016).

Figura 31: Distribuição de área de células medidas para EFPU1 e EFPU2.



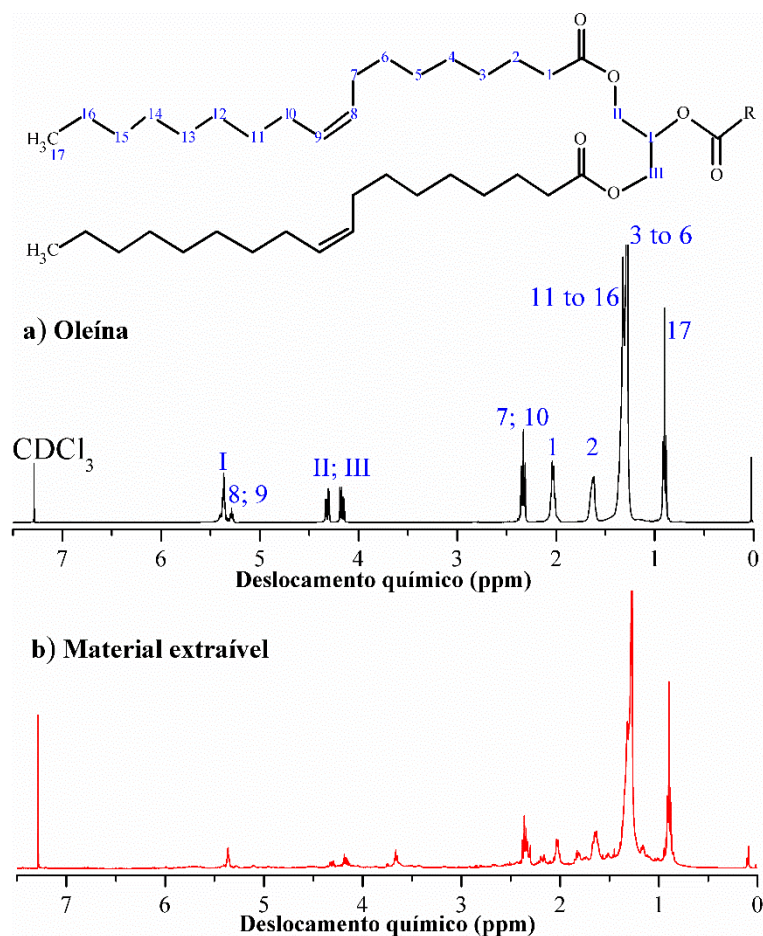
A **Tabela 15** apresenta os teores de materiais extraíveis das EFPUs produzidas. Ambas as amostras apresentaram quantidades de materiais extraíveis inferior a 3%, indicando que a formação de uma estrutura altamente reticulada. A EFPU1 apresentou maior teor de materiais extraíveis que a EFPU2. Isso pode estar relacionado também à maior razão molar de NCO/OH usada no preparo da EFPU2, levando a maior disponibilidade de grupos isocianato para reagir com o PO2.

Tabela 15: Material extraíveis das EFPU.

Amostras	Material extrativo [%]
EFPU1	2,83±0,69 ^a
EFPU2	0,93±0,33 ^b

^{a-b} Valores médios dentro de uma mesma coluna são significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Além disso, os materiais extraíveis das EFPU são compostos, principalmente de TAG (que compõe cerca de 0,75±0,11% do PO2, **Tabela 8**), uma vez que os sinais de H_I, H_{II} e H_{III} foram observados no espectro de RMN de H¹ na **Figura 32b** (HEINEN; GERBASE; PETZHOLD, 2014). Do mesmo modo, a presença de componentes não reagidos pode ser confirmada pelo que aparece na região de 3,7 ppm, que foi atribuída a MAG ou DAG não reagido, visto que regiões entre 3,3 a 4,2 ppm são características da presença de prótons metilênicos ao lado de um átomo de oxigênio (-CH₂-O-) (KUO; CHANG; WANG, 1998).

Figura 32: Espectros de RMN de H¹: (a) da oleína; (b) dos materiais extraíveis das EFPU.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

A oleína apresentou índice de acidez próximo a 1 mg KOH.g^{-1} , do teor de umidade abaixo de 1% e viscosidade cinemática de $\approx 58 \text{ cSt}$ à $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Observou-se ainda que os principais constituintes dos triacilgliceróis da oleína são os ácidos oleico e palmítico, com cerca de 51 e 18%, respectivamente. A oleína percentual elevado de ácidos graxos insaturados, acima de 75%, em concordância com as literaturas comparadas.

No preparo dos polióis de oleína por glicerólise alcalina, observaram-se efeitos significativos ($p < 0,05$) da quantidade de catalisador e da temperatura sobre a formação de MAG e o consumo de TAG. Observaram-se ainda efeitos significativos ($p < 0,05$) da temperatura e do tempo sobre a formação de DAG. A melhor condição estudada (razão molar glicerol/oleína de 3,5:1, quantidade de catalisador de 1,5% sobre a massa de oleína, temperatura de $220 \text{ }^\circ\text{C}$ e tempo de 2 h) produziu poliól com 74% de monoacilgliceróis, índice de hidroxila de $388 \text{ mg KOH.g}^{-1}$ e funcionalidade de 2,81.

No preparo das espumas de poliuretano com polióis a base de oleína, notou-se que o teor de agente de expansão influenciou no tamanho das células (bolhas) formadas, maiores teores de agente de expansão tendem a formar de células de maiores. Notou-se ainda que o teor de surfactante controlou o tamanho e a distribuição das células formadas, maiores teores de surfactante tornaram o tamanho e a distribuição das células formadas mais regulares e homogêneos. A melhor condição testada na produção das espumas de PU foi a que possuiu teores de agente de expansão e surfactantes de 6% sobre a massa de poliól à base de oleína.

As EFPUs apresentaram estrutura celular semelhante a polígonos totalmente fechados, alguns com aberturas e muitas paredes enrugadas. As distribuições de área das células foram, preferencialmente, entre 25 a $174 \times 10^3 \text{ } \mu\text{m}^2$ e mostraram-se dependentes dos teores de surfactante e agente de expansão usados na formulação das EFPU.

As espumas de poliuretano produzidas apresentam estabilidade térmica superior aos polióis a base de oleína. A densidade, o alongamento na ruptura e a resiliência foram estatisticamente diferentes e se mostraram dependentes da razão molar de NCO/OH, as outras propriedades mecânicas não foram estatisticamente diferentes.

As espumas flexíveis de PU preparadas com poliols à base de oleína e isocianato HDT tiveram baixo teor de materiais extraíveis (abaixo de 3%) indicando que a reação de polimerização foi bem sucedida.

Desta forma, o presente estudo destacou o uso de oleína para preparar poliols através de glicerólise alcalina e produzir espumas de PU com propriedades mecânicas adequadas à utilização como colchões e colchonetes, o que pode melhorar o valor desse subproduto da indústria de curtumes.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seguem-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Utilizar outras técnicas de produção de polióis de oleína, tais como a hidroxilação, hidroxihalogenação e a formilação. Comparar as propriedades físicas, químicas e mecânicas das espumas de PU produzidas com esses novos polióis com as propriedades físicas, químicas e mecânicas das espumas de PU preparadas com polioliol de oleína produzidos por glicerólise alcalina;
- Avaliar o planejamento experimental com os pontos axiais na produção de polióis oleína por glicerólise alcalina afim de melhorar o ajuste;
- Avaliar as propriedades viscoelásticas das espumas de PU produzidas com polióis de oleína feitos por glicerólise alcalina;
- Avaliar os efeitos das quantidades de surfactante e agente de expansão sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas das espumas de PU;
- Adicionar outros polióis ao polioliol de oleína, e usar esses copolímeros para a produção de espumas de PU e avaliar suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABQTIC. Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. **Guia Brasileiro do Couro**, 2017.
- ALAM, M. et al. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469–479, 2014.
- AQUIM, P. M. DE. **Balanco de massa: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- BALDINELLI, G. et al. Energy and exergy analysis of glycerol combustion in an innovative flameless power plant. **Journal of Cleaner Production**, 2016.
- BARRIOS, S. B. **Síntese de resinas alquídicas via catálise enzimática**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dez. 2008.
- BARTOCCI, P. et al. Batch pyrolysis of pellet made of biomass and crude glycerol: Mass and energy balances. **Renewable Energy**, 2017.
- BEHR, A. et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13–30, 2008.
- BERTOLDI, C. F. et al. Métodos analíticos para determinação de compostos em efluentes de curtume. **Revista do Couro**, v. 3, p. 68–75, 2017.
- BRYŚKIEWICZ, A. et al. Modification of flexible polyurethane foams by the addition of natural origin fillers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 132, p. 32–40, 2016.
- CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 3, p. 352–418, 2007.
- CHEN, R. Bio-based materials from vegetable oils. **Iowa State University**, p. 121, 2014.
- CHEN, Y. 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.
- CHEPATTANANONDH, P.; TONGURAI, C. Synthesis of high purity monoglycerides from crude glycerol and palm stearin. **Songklanakarín J. Sci. Technol.**, v. 30, n. 4, p. 515–521, 2008.
- COSTA, A. P. O. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretanas**

- elastométricas rígidas obtidas a partir de fontes renováveis. Ph.D.Thesis.** Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.
- CUNHA, D. C.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Winterization of fish oil with solvent. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 1, p. 207–213, 2009.
- CUNHA, M. E. DA et al. Beef tallow biodiesel produced in a pilot scale. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, p. 570–575, 2009.
- 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.
- DE CASTRO, H. F. et al. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146–156, 2004.
- DE CASTRO, V. V. et al. Lubricated sliding wear of SAE 1045 and SAE 52100 steel against alumina in the presence of biodiesel, diesel and a 50:50 blend of those fuels. **Wear**, v. 368–369, p. 267–277, 2016.
- DE LIMA, V. **Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos.** [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.
- DEARTH, R. S.; MERTES, H.; JACOBS, P. J. An overview of the structure/property relationship of coatings based on 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H12 MDI). **Progress in Organic Coatings**, v. 29, p. 73–79, 1996.
- DOGĂN, T. H.; TEMUR, H. Effect of fractional winterization of beef tallow biodiesel on the cold flow properties and viscosity. **Fuel**, v. 108, p. 793–796, 2013.
- DUPONT, J.; GAMBA, M.; LAPIS, A. A. M. Supported Ionic Liquid Enzymatic Catalysis for the Production of Biodiesel. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 350, n. 1, p. 160–164, 2008.
- ECHEVERRI, D. A.; CARDEÑO, F.; RIOS, L. A. Glycerolysis of crude methyl esters with crude glycerol from biodiesel production. **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 90, n. 7, p. 1041–1047, 2013.
- FAN, H. et al. Physical properties of soy-phosphate polyol-based rigid polyurethane foams. **International Journal of Polymer Science**, v. 2012, 2012.
- FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia.** [s.l.] Edgard Blücher, 2005.
- FEUGE, R. O.; KRAEMER, E. A.; BAILEY, A. E. Modification of vegetable oils. IV. Reesterification of fatty acids with glycerol. **Oil & Soap**, v. 22, n. 8, p. 202–207, 1945.
- GAMA, N. V. et al. Bio-based polyurethane foams toward applications beyond thermal

- insulation. **Materials and Design**, v. 76, p. 77–85, 2015.
- GAMA, N. V. et al. Statistical evaluation of the effect of formulation on the properties of crude glycerol polyurethane foams. **Polymer Testing**, v. 56, p. 200–206, 2016.
- GAMA, N. V. et al. Sound absorption properties of crude glycerol and coffee grounds derived polyurethane foams. **Advanced Materials World Congress**, v. 62, p. 13–22, 2017.
- GUTIÉRREZ-ACOSTA, O. B. et al. Performance of innovative PU-foam and natural fiber-based composites for the biofiltration of a mixture of volatile organic compounds by a fungal biofilm. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201–202, p. 202–208, 2012.
- GUTTERRES, M.; MELLA, B. Chromium in Tannery Wastewater. In: SHARMA, S. K. (Ed.). **Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2015. p. 315–344.
- GUZZATTO, R.; DE MARTINI, T. L.; SAMIOS, D. The use of a modified TDSP for biodiesel production from soybean, linseed and waste cooking oil. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 2082–2088, 2011.
- 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.
- IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- IONESCU, M. et al. Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. **European Polymer Journal**, 2016.
- JORGE, N. **Química e Tecnologia de Óleos Vegetais**. São Paulo: Cultura Acadêmica : Universidade Estadual Paulista, Pró-reitoria de Graduação, 2009.
- KNOTHE, G.; KRAHL, J.; VAN GERPEN, J. **The Biodiesel Handbook**. [s.l.: s.n.]. v. 1
- KUO, P. L.; CHANG, J. M.; WANG, T. L. Flame-retarding materials—I. Syntheses and flame-retarding property of alkylphosphate-type polyols and corresponding polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 8, p. 1635–1643, 1998.
- LAMERS, P. et al. International bioenergy trade - A review of past developments in the liquid biofuel market. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 2655–2676, 2011.
- LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes - A review of the recent literature. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1585–1610, 2004.

- LI, S. et al. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by calcined silicates. **Applied Catalysis A: General**, v. 542, n. May, p. 174–181, 2017.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.
- MARTINS, R. et al. O Biodiesel de Sebo Bovino no Brasil. **Informações Econômicas**, v. 41, n. 5, p. 15, 2011.
- MCNUTT, J.; HE, Q. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 1–12, 2015.
- MELO, M. A. M. F. **Avaliação das Propriedades de Óleos Vegetais visando a Produção de Biodiesel. M.Sc. Thesys.** João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2010.
- MENEGUETTI, N. F. S. P.; ZAN, R. A.; MENEGUETTI, D. U. DE O. Potencial Do Sebo Bovino Rondoniense Como Matéria Prima Para Produção De Biodiesel Em Ariquemes – Ro. **Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1889–1899, 2012.
- NOUREDDINI, H.; HARKEY, D. W.; GUTSMAN, M. R. A continuous process for the glycerolysis of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 81, n. 2, p. 203–207, 2004.
- NOUREDDINI, H.; MEDIKONDURU, V. Glycerolysis of fats and methyl esters. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 74, n. 4, p. 419–425, 1997.
- OLIVEIRA, V. M. S. DE. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. **PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL - PUCRS**, p. 110, 2008.
- PAN, X.; SADDLER, J. N. Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 1, p. 12, 2013.
- PRIEBE, G. P. DA S. **Produção de Biogás Através da Biodegradação Anaeróbica de Resíduos Sólidos da Indústria Coureira.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- PRIEBE, G. P. S.; GUTTERRES, M. Produção de óleos derivados do processamento de peles em curtume. **Tecnologia**, p. 108–113, 2006.
- PRIEBE, G. P. S.; GUTTERRES, M. Gas chromatography as a tool for quality control in production of bovine tallow olein.pdf. **Journal of the American Leather Chemists**

- Association**, v. 107, p. 116–122, 2012a.
- PRIEBE, G. P. S.; GUTTERRES, M. Olein production from pre-fleshing residues of hides in tanneries. **Latin American Applied Research**, v. 76, p. 71–76, 2012b.
- RYOUN YOUN, J. et al. Cell openness manipulation of low density polyurethane foam for efficient sound absorption. **Journal of Sound and Vibration**, v. 406, p. 224–236, 2017.
- SANTOS, L. M.; GUTTERRES, M. Reusing of a hide waste for leather fatliquoring. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 1, p. 12–16, 2007.
- 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.
- SHARMA, A.; CHAURASIA, S. P.; DALAI, A. K. Enzymatic hydrolysis of cod liver oil for the fatty acids production. **Catalysis Today**, v. 207, p. 93–100, 2013.
- 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.
- SILVA, J. A. P. DA. **Desenvolvimento de poliuretano empregando polioli de óleo de andiroba obtido via catálise enzimática**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2017.
- SINGH, S. N. **Blowing Agents for Polyurethane Foams, Volume 12**. [s.l.] Rapra Technology Limited, 2001. v. 12
- SONNENSCHNEIN, M. F. Analytical Characterization of Polyurethanes. In: **Polyurethanes**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, 2014. p. 160–206.
- SONNTAG, N. O. V. Glycerolysis of fats and methyl esters — Status, review and critique. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 59, n. 10, p. 795A–802A, 1982.
- TEMELLI, F.; KING, J. W.; LIST, G. R. Conversion of Oils to Monoglycerides by Glycerolysis in Supercritical Carbon Dioxide Media. **Jaocs**, v. 73, n. 6, p. 699–706, 1996.
- UGARTE, L. et al. Flexible polyurethane foams based on 100 % renewably sourced polyols. **Industrial Crops & Products**, v. 62, p. 545–551, 2014.
- URIBE, R. A. M.; ALBERCONI, C. H.; TAVARES, B. A. Produção de biodiesel a partir de sebo bovino. **X Congresso Nacional de Excelência em Gestão**, p. 19, 2014.
- VERONESE, V. B. et al. Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-

polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, p. 530–537, 2011.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3^a edição ed. Rio de Janeiro: Vilar consultoria, 2004.

WANG, C. et al. Synthesis of bio-castor oil polyurethane flexible foams and the influence of biotic component on their performance. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 8, 2015.

ZIELENIEWSKA, M. et al. Polyurethane-urea substrates from rapeseed oil-based polyol for bone tissue cultures intended for application in tissue engineering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, 2014.

ZIELENIEWSKA, M. et al. Preparation and characterisation of rigid polyurethane foams using a rapeseed oil-based polyol. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 887–897, 2015.

ZLATANIĆ, A. et al. Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 5, p. 809–819, 2004.

APÊNDICE

Tabela 16: Efeitos principais para o rendimento de MAG na produção de polióis de oleína.

Fatores	Efeitos	Erro P.	t(5)	p	-95,00%	+95,00%	R ²
Intercepto	50,361	2,983	16,884	0,000	42,694	58,028	0,9213
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	0,059	3,335	0,018	0,986	-8,513	8,632	
(2) Catalisador (% g _{oleína})	13,076	3,335	3,921	0,011	4,503	21,648	
(3) Temperatura (°C)	12,907	3,335	3,870	0,012	4,335	21,479	
(4) Tempo (h)	7,847	3,335	2,353	0,065	-0,725	16,419	
1 × 2	7,439	3,335	2,231	0,076	-1,133	16,012	
1 × 3	-4,922	3,335	-1,476	0,200	-13,494	3,650	
1 × 4	2,468	3,335	0,740	0,492	-6,104	11,040	
2 × 3	-4,831	3,335	-1,449	0,207	-13,403	3,742	
2 × 4	-1,736	3,335	-0,520	0,625	-10,308	6,837	
3 × 4	-1,619	3,335	-0,486	0,648	-10,192	6,953	
1*2*3	-0,347	3,335	-0,104	0,921	-8,919	8,225	
1*2*4	-7,607	3,335	-2,281	0,071	-16,179	0,965	
1*3*4	4,887	3,335	1,465	0,203	-3,685	13,459	
2*3*4	-7,417	3,335	-2,224	0,077	-15,989	1,155	

Tabela 17: Efeitos principais para o rendimento de DAG na produção de polióis de oleína.

Fatores	Efeitos	Erro P.	t(5)	p	-95,00%	+95,00%	R ²
Intercepto	23,807	1,597	14,907	0,000	19,702	27,912	0,8764
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	-0,865	1,786	-0,484	0,649	-5,455	3,725	
(2) Catalisador (% g _{oleína})	2,943	1,786	1,648	0,160	-1,647	7,532	
(3) Temperatura (°C)	4,864	1,786	2,724	0,042	0,274	9,454	
(4) Tempo (h)	4,851	1,786	2,717	0,042	0,261	9,441	
1 × 2	2,976	1,786	1,667	0,156	-1,614	7,566	
1 × 3	-3,453	1,786	-1,934	0,111	-8,042	1,137	
1 × 4	1,615	1,786	0,904	0,407	-2,975	6,205	
2 × 3	-1,563	1,786	-0,875	0,422	-6,152	3,027	
2 × 4	0,583	1,786	0,326	0,757	-4,007	5,172	
3 × 4	-1,264	1,786	-0,708	0,511	-5,854	3,326	
1*2*3	0,249	1,786	0,139	0,895	-4,341	4,839	
1*2*4	-5,086	1,786	-2,849	0,036	-9,676	-0,496	
1*3*4	1,003	1,786	0,561	0,599	-3,587	5,592	
2*3*4	-1,298	1,786	-0,727	0,500	-5,887	3,292	

Tabela 18: Efeitos principais para o rendimento de TAG na produção de polióis de oleína.

Fatores	Efeitos	Erro P.	t(5)	p	-95,00%	+95,00%	R ²
Intercepto	23,588	4,661	5,061	0,004	11,607	35,569	
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	1,119	5,211	0,215	0,838	-12,275	14,514	
(2) Catalisador (% g _{oleína})	-16,241	5,211	-3,117	0,026	-29,635	-2,846	
(3) Temperatura (°C)	-17,852	5,211	-3,426	0,019	-31,247	-4,457	
(4) Tempo (h)	-12,749	5,211	-2,447	0,058	-26,144	0,645	
1 × 2	-10,374	5,211	-1,991	0,103	-23,769	3,020	
1 × 3	8,412	5,211	1,614	0,167	-4,983	21,807	
1 × 4	-4,088	5,211	-0,785	0,468	-17,483	9,307	0,9032
2 × 3	6,407	5,211	1,230	0,274	-6,988	19,802	
2 × 4	1,317	5,211	0,253	0,811	-12,078	14,712	
3 × 4	3,128	5,211	0,600	0,574	-10,267	16,523	
1*2*3	0,281	5,211	0,054	0,959	-13,114	13,675	
1*2*4	12,618	5,211	2,422	0,060	-0,777	26,013	
1*3*4	-6,083	5,211	-1,167	0,296	-19,478	7,312	
2*3*4	8,717	5,211	1,673	0,155	-4,678	22,112	

Tabela 19: Efeitos principais para o rendimento de AGL na produção de polióis de oleína.

Fatores	Efeitos	Erro P.	t(5)	p	-95,00%	+95,00%	R ²
Intercepto	2,24	0,35	6,40	0,00	1,34	3,14	
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	-0,31	0,39	-0,80	0,46	-1,32	0,69	
(2) Catalisador (% g _{oleína})	0,22	0,39	0,57	0,59	-0,78	1,23	
(3) Temperatura (°C)	0,08	0,39	0,21	0,84	-0,93	1,09	
(4) Tempo (h)	0,05	0,39	0,13	0,90	-0,96	1,06	
1 × 2	-0,04	0,39	-0,11	0,92	-1,05	0,96	
1 × 3	-0,04	0,39	-0,10	0,93	-1,05	0,97	
1 × 4	0,01	0,39	0,01	0,99	-1,00	1,01	0,2955
2 × 3	-0,01	0,39	-0,04	0,97	-1,02	0,99	
2 × 4	-0,16	0,39	-0,41	0,70	-1,17	0,84	
3 × 4	-0,24	0,39	-0,62	0,56	-1,25	0,76	
1*2*3	-0,18	0,39	-0,46	0,66	-1,19	0,83	
1*2*4	0,08	0,39	0,19	0,86	-0,93	1,08	
1*3*4	0,19	0,39	0,49	0,64	-0,81	1,20	
2*3*4	0,00	0,39	-0,01	0,99	-1,01	1,00	

Tabela 20: ANOVA para o rendimento de MAG na produção de polióis de oleína.

Fatores	SS	df	MS	F	p	R ²
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	0,06	1	0,06	0,00	0,986	
(2) Catalisador (%g _{oleína})	2735,55	1	2735,55	15,37	0,011	
(3) Temperatura (°C)	2665,40	1	2665,40	14,98	0,012	
(4) Tempo (h)	985,18	1	985,18	5,54	0,065	
1 × 2	885,51	1	885,51	4,98	0,076	
1 × 3	387,60	1	387,60	2,18	0,200	
1 × 4	97,47	1	97,47	0,55	0,492	
2 × 3	373,36	1	373,36	2,10	0,207	
2 × 4	48,20	1	48,20	0,27	0,625	0,9213
3 × 4	41,96	1	41,96	0,24	0,648	
1*2*3	1,93	1	1,93	0,01	0,921	
1*2*4	925,83	1	925,83	5,20	0,071	
1*3*4	382,10	1	382,10	2,15	0,203	
2*3*4	880,16	1	880,16	4,95	0,077	
Erro	889,66	5	177,93			
Total SS	11299,96	19				

Tabela 21: ANOVA para o rendimento de DAG na produção de polióis de oleína.

Fatores	SS	df	MS	F	p	R ²
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	11,97	1	11,97	0,23	0,649	
(2) Catalisador (%g _{oleína})	138,53	1	138,53	2,72	0,160	
(3) Temperatura (°C)	378,50	1	378,50	7,42	0,042	
(4) Tempo (h)	376,55	1	376,55	7,38	0,042	
1 × 2	141,73	1	141,73	2,78	0,156	
1 × 3	190,72	1	190,72	3,74	0,111	
1 × 4	41,73	1	41,73	0,82	0,407	
2 × 3	39,06	1	39,06	0,77	0,422	
2 × 4	5,43	1	5,43	0,11	0,757	0,8764
3 × 4	25,55	1	25,55	0,50	0,511	
1*2*3	0,99	1	0,99	0,02	0,895	
1*2*4	413,92	1	413,92	8,11	0,036	
1*3*4	16,08	1	16,08	0,32	0,599	
2*3*4	26,94	1	26,94	0,53	0,500	
Erro	255,05	5	51,01			
Total SS	2062,76	19				

Tabela 22: ANOVA para o rendimento de TAG na produção de polióis de oleína.

Fatores	SS	df	MS	F	p	R ²
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	20,05	1	20,05	0,05	0,838	0,9032
(2) Catalisador (%g _{oleína})	4220,13	1	4220,13	9,71	0,026	
(3) Temperatura (°C)	5099,03	1	5099,03	11,74	0,019	
(4) Tempo (h)	2600,75	1	2600,75	5,99	0,058	
1 × 2	1722,04	1	1722,04	3,96	0,103	
1 × 3	1132,15	1	1132,15	2,61	0,167	
1 × 4	267,40	1	267,40	0,62	0,468	
2 × 3	656,77	1	656,77	1,51	0,274	
2 × 4	27,75	1	27,75	0,06	0,811	
3 × 4	156,56	1	156,56	0,36	0,574	
1*2*3	1,26	1	1,26	0,00	0,959	
1*2*4	2547,47	1	2547,47	5,86	0,060	
1*3*4	592,07	1	592,07	1,36	0,296	
2*3*4	1215,74	1	1215,74	2,80	0,155	
Erro	2172,16	5	434,43			
Total SS	22431,34	19				

Tabela 23: ANOVA para o rendimento de AGL na produção de polióis de oleína.

Fatores	SS	df	MS	F	p	R ²
(1) Glicerol/oleína (mol.mol ⁻¹)	1,56	1,00	1,56	0,64	0,46	0,2955
(2) Catalisador (%g _{oleína})	0,79	1,00	0,79	0,32	0,59	
(3) Temperatura (°C)	0,11	1,00	0,11	0,04	0,84	
(4) Tempo (h)	0,04	1,00	0,04	0,02	0,90	
1 × 2	0,03	1,00	0,03	0,01	0,92	
1 × 3	0,02	1,00	0,02	0,01	0,93	
1 × 4	0,00	1,00	0,00	0,00	0,99	
2 × 3	0,00	1,00	0,00	0,00	0,97	
2 × 4	0,42	1,00	0,42	0,17	0,70	
3 × 4	0,95	1,00	0,95	0,39	0,56	
1*2*3	0,53	1,00	0,53	0,21	0,66	
1*2*4	0,09	1,00	0,09	0,04	0,86	
1*3*4	0,60	1,00	0,60	0,24	0,64	
2*3*4	0,00	1,00	0,00	0,00	0,99	
Erro	12,27	5,00	2,45			
Total SS	17,42	19,00				

ANEXO

ABNT NBR 11115 – Insumos: Substâncias graxas – Determinação do índice de acidez

Materiais e métodos

- a) Mistura de éter etílico e etanol 1:1, neutralizado no momento do ensaio, com solução etanólica de hidróxido de potássio 0,1 N em presença de fenolftaleína, até a primeira coloração rósea persistente;
- b) Solução-padrão etanólica de hidróxido de potássio 0,1 N e/ou 0,5 N (preparada pelo menos 5 dias antes dos ensaios);
- c) Solução de fenolftaleína 1 %;
- d) Frasco de Erlenmeyer de 250 mL.

Procedimento

Medir cerca de 5 g a 10 g da amostra preparada e transferir para o interior do frasco de Erlenmeyer. Adicionar ao frasco de Erlenmeyer 100 mL da mistura éter etílico e etanol e gotas de solução de fenolftaleína (Caso não ocorra solubilização da amostra, aquecer em banho-maria). Titular agitando energicamente o conteúdo do frasco, com solução-padrão etanólica de hidróxido de potássio 0,1 N, até a viragem do indicador (persistindo durante pelo menos 10 s), efetuar o ensaio em duplicata. Se a quantidade necessária de solução-padrão etanólica de hidróxido de potássio 0,1 N ultrapassar 30 mL, utilizar a solução a 0,5 N. No caso de substâncias graxas escuras, nas quais a cor não permite perceber nitidamente a viragem da fenolftaleína, usar o método potenciométrico (pH 8,3).

O índice de acidez deve ser expresso por meio da equação 4:

$$A_1 = \frac{56,1 \times V \times N}{m} \quad (\text{eq. 4})$$

Onde: A_1 = é o índice de acidez, expresso em miligrama de hidróxido de potássio por grama; V = é o volume da solução de hidróxido de potássio, gasto na titulação, expresso em mililitros (mL); m = é a massa da amostra, expressa em gramas (g); N = é a normalidade exata da solução de hidróxido de potássio.

ABNT NBR 10445 – Insumos: Substâncias graxas – Determinação do teor de água

Materiais e métodos

- a) Xileno PA;
- b) Balão com junta esmerilhada de 250 mL;
- c) Pérolas de vidro;
- d) Aparelho Dean Stark, com escala de 0,1 mL;
- e) Balança analítica com precisão de 0,0001 g;
- f) Manta aquecedora;
- g) Condensador de refluxo de 300 mm a 500 mm.

Procedimento

Pesar cerca de 10g, com precisão de 0,0001 g, da amostra e colocar dentro de um balão de 250 mL devidamente seco. Adicionar cerca de 150 mL a 200 mL de xileno e algumas pérolas de vidro dentro do balão com a amostra. Adaptar ao balão o aparelho de Dean Stark, e este ao condensador de refluxo. Aquecer o balão em manta aquecedora e deixar no mínimo 2 horas em refluxo, até que não haja mais separação de água. Deixar em repouso o tempo necessário para que a água esteja perfeitamente decantada, sem formação de região emulsionada. Efetuar três determinações para a mesma amostra preparada.

O teor de água deve ser expresso por meio da equação 5:

$$\%H_2O = \frac{100 \times V}{m} \quad (\text{eq. 5})$$

Onde: % H₂O= é o teor de água da amostra, expresso em percentual (%); V= é o volume de água recolhido no aparelho Dean Stark, expresso em mililitros (mL); M= é a massa da amostra, expressa em gramas (g).

ABNT NBR 10441 – Produtos de petróleo: Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica

Resumo do método

O tempo é medido para que um volume fixo de líquido escoe sob ação da gravidade através do capilar de um viscosímetro calibrado, a uma temperatura conhecida e rigorosamente controlada. A viscosidade cinemática é o produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro. O resultado da viscosidade cinemática é a média de duas determinações aceitáveis.

Materiais e métodos

a) Solução ácida de limpeza. Caso seja utilizado ácido crômico, deve-se usar protetor facial e roupa protetora completa, incluindo luvas específicas para manuseio de ácidos. O ácido crômico é tóxico, reconhecidamente cancerígeno, altamente corrosivo e potencialmente perigoso em contato com materiais orgânicos. Evitar inalar vapores. Descartar cuidadosamente o ácido crômico usado, tendo em vista que ele permanece perigoso. As soluções de limpeza de ácido oxidante forte não contendo cromo são também altamente corrosivas e potencialmente perigosas em contato com materiais orgânicos, mas não contêm cromo, que representa um problema especial para descarte;

b) Solvente de limpeza, completamente miscível com a amostra e filtrado antes do uso;

c) Solvente de secagem, acetona ou outro solvente volátil miscível com o solvente de limpeza e com água, filtrado antes do uso;

d) Água deionizada ou destilada. Filtrar antes do uso;

e) Viscosímetro automático.

Procedimento

Ajustar e manter o banho viscosimétrico à temperatura de ensaio requerida – 40 ou 60 °C, dentro dos limites de 0,01 °C. Selecionar um viscosímetro limpo, seco e calibrado, cobrindo a faixa da viscosidade estimada (isto é, um capilar largo para líquidos muito viscosos e um capilar mais estreito para líquidos mais fluidos). Encher o

tubo viscosimétrico da maneira ditada pelo projeto do instrumento. Se houver indício ou conhecimento de que a amostra contém fibras ou partículas sólidas, filtrar através de uma tela de 75 μm (200 mesh), antes ou durante o enchimento (ver ASTM D 446 ou ISO 3105). Deixar o tubo viscosimétrico carregado permanecer no banho o tempo suficiente para alcançar a temperatura de ensaio. Onde um banho é usado para acomodar vários tubos, nunca adicionar ou retirar um tubo enquanto qualquer outro tubo viscosimétrico estiver em uso para medição do tempo de fluxo. Como este tempo varia para diferentes instrumentos, diferentes temperaturas e para diferentes viscosidades cinemáticas, estabelecer um tempo de equilíbrio seguro. Um tempo de 30 min deve ser suficiente, exceto para viscosidades cinemáticas elevadas. Usar sucção (se a amostra não contiver constituintes voláteis) ou pressão para ajustar o nível superior da amostra no braço capilar do instrumento, para uma posição aproximadamente 7 mm acima da primeira marca de tempo, a menos que qualquer outro valor tenha sido estabelecido nas instruções de operação do tubo viscosimétrico. Com a amostra fluindo livremente, medir, em segundos, com aproximação de 0,1 s, o tempo necessário para que o menisco passe da primeira para a segunda marca do viscosímetro. Se este tempo de fluxo for menor que o mínimo especificado, selecionar um tubo viscosimétrico com um capilar de diâmetro menor e repetir a operação.

Limpar totalmente o viscosímetro por meio de vários enxágues com o solvente de limpeza, seguido do solvente de secagem. Secar o tubo passando uma lenta corrente de ar seco filtrado durante 2 min ou até que o último traço de solvente seja removido. Limpar periodicamente o viscosímetro com solução ácida de limpeza, deixando a solução agir por várias horas, para remover traços residuais de depósitos orgânicos. Enxaguar completamente com água, ou com outro líquido de limpeza recomendado pelo fabricante, e rinsar com o solvente de secagem. Secar com ar seco filtrado ou vácuo. Remover quaisquer depósitos inorgânicos com um tratamento de ácido clorídrico antes de usar o ácido de limpeza, particularmente se for suspeita a presença de sais de bário.

Repetir o procedimento para marcar a segunda medida do tempo de fluxo. Registrar as medidas de tempo. Calcular dois valores de viscosidade cinemática, a partir das duas medidas de tempo de escoamento. Se as duas medidas do tempo de escoamento forem concordantes, dentro dos valores de determinabilidade estabelecidos para o produto, usar a média dos tempos para calcular a viscosidade cinemática a ser relatada. Registrar o resultado. Se as medidas não concordarem, repetir a determinação após limpeza e secagem completa do tubo viscosimétrico e filtragem da amostra, até as

determinações da viscosidade cinemática calculadas cumprirem a condição da determinabilidade.

As viscosidades cinemáticas, v_1 e v_2 , a partir dos tempos de escoamento medidos, t_1 e t_2 , e da constante do instrumento, K , devem ser expressas por meio da equação 6:

$$v_{1,2} = K \times t_{1,2} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde: $v_{1,2}$ é a viscosidade cinemática média determinada para v_1 e v_2 , expressa em milímetros quadrados por segundo ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); K é a constante de calibração do tubo viscosimétrico, expressa em milímetros quadrados por segundo ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); $t_{1,2}$ é a média do tempo de fluxo para t_1 e t_2 , expresso em segundos (s).

A viscosidade dinâmica (η), a partir da viscosidade cinemática calculada ($v_{1,2}$), e da massa específica (ρ), deve ser expressa por meio da equação 7:

$$\eta = v_{1,2} \times \rho \times 10^{-3} \quad (\text{eq. 7})$$

Onde: η é a viscosidade dinâmica, expressa em miliPascal vezes segundos (mPa.s); ρ é a massa específica, expressa em quilogramas por metro cúbico ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), à temperatura usada para a determinação da viscosidade cinemática; $v_{1,2}$ é a viscosidade cinemática, expressa em milímetros quadrados por segundo ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).