

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0901857-3 A2**

(22) Data de Depósito: 27/05/2009
(43) Data da Publicação: 25/01/2011
(RPI 2090)



* B R P I 0 9 0 1 8 5 7 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C08G 18/40
C11C 3/04

(54) Título: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIÓIS A PARTIR DE GLICERINA LOIRA**

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): César Liberato Petzhold, Rodrigo Klippel Menger, Vinicius Bassanesi Veronese

(57) Resumo: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIÓIS A PARTIR DE GLICERINA LOIRA A presente invenção detalha um processo para a produção de polióis a partir da glicerina "loira" compreendendo a etapa de transesterificação com óleos vegetais.



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIÓIS A PARTIR DE GLICERINA LOIRA

Campo da Invenção

- 5 A presente invenção detalha um processo para a produção de polióis a partir da glicerina residual, oriunda do processo de produção do biodiesel, compreendendo a etapa de transesterificação com óleos vegetais.

Antecedentes da Invenção

- 10 Cerca de 90% dos polióis utilizados na indústria de poliuretanos são **poliéteres** hidroxilados que são obtidos por homopolimerização do óxido de propileno (PO) ou, em menor escala, do óxido de etileno (EO). A partir da polimerização aniônica do PO, obtêm-se o poli(óxido de propileno), usualmente conhecido como propileno glicol (PPG), muito utilizado na produção de
- 15 espumas rígidas. O processo de obtenção do PPG consiste na reação sob vácuo em reator de um composto hidroxilado com uma base forte, usualmente o hidróxido de potássio, formando um alcoolato com grupos hidroxila.

- Copolímeros em bloco de propileno glicol (PPG) e de etileno glicol (EG) também são obtidos para produzir espumas rígidas, mas normalmente se
- 20 obtêm copolímeros com teores de EG menores que 20% na cadeia, pois acima disto o polioliol se torna muito reativo, dificultando a mistura com o isocianato durante a preparação da espuma.

- Os iniciadores, sorbitol e sacarose, especialmente na Europa, são empregados na produção de polióis poliéteres polifuncionais para a produção
- 25 de espumas rígidas de poliuretano. Uma formulação típica de polioliol pode compreender entre 40 e 60% deste tipo de polioliol, enquanto outros polióis e aditivos são selecionados para balancear a composição conforme as necessidades de processamento e aplicação, tais como a fluidez, desmoldagem, adesão e perfis de reação.

- 30 Os polióis **poliéster** aplicados na produção de espumas rígidas são quase sempre de origem aromática e são produzidos pela policondensação de

um diácido com excesso de um diol ou triol. Quando se utilizam monômeros bifuncionais obtêm-se polímeros lineares. Monômeros com funcionalidade maior do que dois dão origem a cadeias ramificadas o reticuladas. Em geral, polióis poliéster empregados na preparação de espumas rígidas são

5 produzidos a partir de ácidos ftálicos, tereftalato de dimetila (DMT), anidrido ftálico ou politereftalato de etileno (PET) reciclado, que introduzem rigidez à cadeia polimérica pela presença do anel aromático, e dióis como o etilenoglicol, dietileno glicol e o propilenoglicol. Produtos de alta funcionalidade baseiam-se no trimetilolpropano, glicerol ou no pentaeritritol.

10 Atualmente, o processo de produção do biodiesel gera como principal sub-produto o glicerol, que pode atingir até 20% em massa do biocombustível, sendo metade constituída de impurezas como sabões de ácidos graxos originários do óleo vegetal. O glicerol purificado representa cerca de 10% da massa do biodiesel produzido, ou seja, a cada metro cúbico de biodiesel
15 produzido, 100 kg de glicerol são gerados como co-produto.

Devido ao grande consumo de biodiesel programado para o mercado energético brasileiro para os próximos anos, a oferta de glicerol tende a ser elevada, superando as necessidades atuais de consumo deste, atualmente aplicado principalmente na indústria farmacêutica e de cosméticos, tornando
20 necessária a reutilização de resíduos de glicerina em novas aplicações.

Diante deste problema, o presente invento propõe a utilização da glicerina residual oriunda da produção do biodiesel na síntese de polióis comerciais que são amplamente utilizados pelo mercado de poliuretanos, mais especificamente de espumas rígidas, podendo ser estendido para a área de
25 adesivos e polímeros estruturais. Na América Latina, o consumo anual de polióis poliéster é estimado em 300.000 toneladas, sendo cerca de 10% utilizados na produção de espumas rígidas para isolamento térmico, principalmente no setor de refrigeração. No Brasil, em 2008, foram consumidas em torno de 145.000 toneladas de polioli poliéster e 31.000 toneladas de polioli
30 poliéster.

Uma busca patentária sobre documentos que se assemelhem à presente invenção revelou os seguintes documentos: PI 0410530-3, PI 9300345-5, PI 8300429-7, PI 0605169-3, US 7,388,034, FR 2745296 e US 2007/129451. Dentre as patentes encontradas, nenhuma refere-se especificamente a transesterificação de óleos vegetais, como óleo de mamona com glicerol, em especial "glicerina loira" oriundo do processo de produção do biodiesel.

O documento PI 9501102-1A refere-se a transesterificação de óleos vegetais com glicerol comercial podendo ser realizada na presença de catalisadores básicos ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) produzindo misturas de ésteres alquílicos do óleo de mamona, onde o triglicerídio é convertido em etapas a uma mistura de di- e monoglicerídeos.

A presente invenção difere deste documento por produzir polióis com glicerina residual, compreendendo a reutilização desta contendo álcool (metanol ou etanol) e água na presença de catalisador básico KOH. Além disto, o invento apresenta as técnicas de destilação e purificação da glicerina "loira", matéria-prima alternativa na produção de polióis.

Logo, os ensinamentos da presente invenção não foram revelados nem sequer sugeridos pelo estado da técnica de forma que a presente invenção é dotada de novidade e atividade inventiva frente aos documentos do estado da técnica.

Sumário da Invenção

Entre as vantagens deste processo, podemos citar os custos inferiores na produção de polióis e espumas, o caráter ecologicamente correto por utilizar óleo vegetal em substituição a polióis sintéticos e o aproveitamento de resíduo gerado em grande escala pelo biodiesel.

A busca por novas aplicações da glicerina no mercado é fator importante devido a grande oferta desta matéria-prima com a crescente produção de biodiesel. O processo de transesterificação de óleos vegetais com a glicerina é

semelhante ao utilizado na produção de biodiesel podendo ser facilmente adaptado nas plantas atualmente existentes.

Em um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona um novo processo de produção de polióis compreendendo uma etapa de transesterificação de óleos vegetais com glicerina.

É portanto um objeto da presente invenção um processo de produção de polióis em uma etapa compreendendo a transesterificação de óleos vegetais com glicerina na presença de um catalisador básico que é dissolvido durante a reação.

Em uma realização opcional, a glicerina pode ser previamente tratada. Esse tratamento é preferencialmente realizado por meio de destilação ou por aquecimento "purificação".

A presente invenção refere-se ao processo de produção de um polioli poliéster que difere-se do atualmente conhecido por se tratar de uma reação de transesterificação de óleos vegetais, como óleo de mamona e glicerol residual. De posse da glicerina, seja ela destilada, purificada ou "loira", realiza-se a reação de transesterificação com óleos vegetais, e um catalisador básico, preferencialmente hidróxido de potássio a temperatura de 200°C por duas horas, podendo ser utilizadas outras bases fortes como o hidróxido de cálcio, hidróxido de lítio ou o hidróxido de sódio como catalisadores.

Em um segundo aspecto, a presente invenção proporciona um poliuretano. Esses e outros objetos da invenção serão melhor exemplificados pela descrição detalhada a seguir.

Breve Descrição das Figuras

Figura 1: Curvas Tensão x Deformação das Espumas Rígidas de Poliuretano no Sentido (a) Paralelo e (b) Perpendicular ao Crescimento da Espuma.

Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos a seguir são apenas ilustrativos de algumas das inúmeras possibilidades de realização dos objetos da presente invenção, não devendo ser encarados de forma restritiva.

5

Óleos Vegetais

A expressão "óleos vegetais" diz respeito a óleos e/ou gorduras vegetais que contenha triglicerídios e/ou diglicerídios e/ou monoglicerídios. Os materiais glicerídios úteis para a realização da invenção incluem, mas não se limitam a

10 óleo de mamona, óleo de soja, óleo de algodão, óleo de milho, óleo de canola, óleo de semente de uva, óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata* e/ou *Acrocomia totai mart*), óleo de palma (dendê), óleo de amendoim, óleo de pequi (*Cariocar brasiliensis* e/ou *Cariocar coriaceus*), óleo de ouricuri (*Syagrus coronata*), óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* e/ou *Jatropha marcocarpa*),

15 incluindo-se também óleos e gorduras residuais de frituras.

Adicionalmente, o "material glicerídio" pode ser escolhido dentre óleos, neutros, ácidos, brutos, degomados, semi-refinados e/ou refinados, proporcionando uma gama significativa de possibilidades de execução deste processo devido à sua versatilidade quanto à matéria prima empregada.

20

Processo de Produção de Polioli

O processo de produção de polióis em uma etapa compreendendo a transesterificação de óleos vegetais com glicerina na presença de um catalisador básico que é dissolvido durante a reação.

25 Opcionalmente, o glicerol utilizado pode sofrer um tratamento prévio. Em especial, o tratamento prévio é escolhido de forma a elevar o rendimento da reação de transesterificação, minimizar custos e elevar a pureza do polioli obtido. Exemplos de tratamentos incluem, destilação, como a destilação a vácuo e aquecimento.

30 O catalisador básico é escolhido dentre óxidos e/ou hidróxidos de metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos. Um exemplo preferencial é o uso de KOH

granulado ou em pó a uma concentração de 0,1% a 5% p/p. A razão óleo vegetal:catalisador está compreendida numa faixa que vai de 220:1 a 200:1, preferencialmente 208:1.

A reação de transesterificação é mantida a temperaturas na faixa de 120°C a 180 °C, preferencialmente a 150 °C, por um tempo de pelo menos 1h.

A razão óleo vegetal:glicerina está compreendida na faixa de 4:1 a 7:1, preferencialmente 5,3:1, podendo ser obtidos polióis na faixa de 280 à 580 mgKOH / g, preferencialmente entre 300 e 370 mgKOH / g óleo.

10 Exemplo 1 – Transesterificação com Óleo de Mamona

OMGD L3 – Óleo de Mamona com Glicerol Destilado Lote 3 – 06/03/08

1ªEtapa

15 Destilação de 200 g do glicerol residual à 171 °C (vapor) sob vácuo

2ª Etapa

Óleo de Mamona – 250 g

Glicerol Destilado – 47 g

20 0,4% KOH – 1,19 g

Agitação – 240 rpm

Temperatura – 150 °C

Tempo de reação – 2 horas

Razão molar – 2 mols de glicerol / 1 mol de óleo vegetal

25 Índice de OH obtido = 367 mg KOH/g óleo

OMGB L3 - Óleo de Mamona com Glicerol "Loira" Bruto Lote 3 –

06/03/08

30 Óleo de Mamona – 250 g

Glicerol Destilado – 47 g

0,4% KOH – 1,19 g

Agitação – 240 rpm

Temperatura – 150 °C

Tempo de reação – 2 horas

Razão molar – 2 mols de glicerol / 1 mol de óleo vegetal

5 Índice de OH obtido = 328 mg KOH/g óleo

Obs: restou um pouco de produto não reagido

OMGP L3 - Óleo de Mamona com Glicerol Purificado Lote 3 – 07/03/08

10 1ª Etapa

Purificação de 200g de glicerol residual à 50°C sob vácuo durante 3 horas para e retirada de impurezas (8,5% m/m), ou seja, o glicerol purificado é obtido após a evaporação do álcool e da água presentes como resíduo.

15 2ª Etapa

Óleo de Mamona – 250 g

Glicerol Purificado – 47 g

0,4% KOH – 1,19 g

Agitação – 240 rpm

20 Temperatura – 150 °C

Tempo de reação – 2 horas

Razão molar – 2 mols de glicerol / 1 mol de óleo vegetal

Índice de OH obtido = 365 mg KOH/g óleo

25 Obs: restou um pouco de produto não reagido

Exemplo 2 – Produção de Poliuretanos a partir dos Polióis

A seguir foram preparadas espumas rígidas de poliuretano pelo método
30 *Hand Mix*, no qual misturou-se durante 40 segundos separadamente os polióis
OMGD, OMGP e OMGB com N,N-difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI)

a razão molar NCO/OH de 1,2:1, podendo ser utilizados uma ampla gama de diisocianatos, como por exemplo o tolueno diisocianato (TDI) ou o hexametileno diisocianato (HDI) entre outros. Em seguida o material misturado foi vertido em um caixote de aço de 15 x 15 x 15 cm e tampado para suportar a

5 expansão do material, podendo ser expandido também em caixote aberto na obtenção de uma ampla faixa de densidades entre 10 e 300 Kg/m³. Por fim as espumas foram curadas em estufa a 100 °C durante 1 hora, também podendo ser curadas à temperatura ambiente.

10 Tabela 1: Formulação da espuma de poliuretano PU-OMGD, tempos de processo e densidade

Reagente	Partes	Gramas
OMGD L3	100	95
Surfactante	4,00	3,80
Água	1,40	1,33
Catalisador	1,20	1,14
Pentano	5,44	4,70
p-MDI	131	124
Tempo de Creme		53"
Tempo de Gel		1'35"
Tempo de Pega Livre		2'48"
Densidade (Kg/m ³)		50

Tabela 2: Formulação da espuma de poliuretano PU-OMGB, tempos de processo e densidade

Reagente	Partes	Gramas
OMGB L3	100	100
Surfactante	4,00	4,00
Água	1,40	1,40
Catalisador	1,20	1,20

Pentano	4,97	4,95
p-MDI	120	120
Tempo de Creme		55"
Tempo de Gel		1'39"
Tempo de Pega Livre		2'03"
Densidade (Kg/m ³)		53

Tabela 3: Formulação da espuma de poliuretano PU-OMGP, tempos de processo e densidade

Reagente	Partes	Gramas
OMGP L3	100	96
Surfactante	4,00	3,80
Água	1,40	1,33
Catalisador	1,20	1,14
Pentano	5,42	4,70
p-MDI	130	124
Tempo de Creme		40"
Tempo de Gel		1'37"
Tempo de Pega Livre		2'02"
Densidade (Kg/m ³)		55

Reivindicações

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIÓIS A PARTIR DE GLICERINA LOIRA

1. Processo de produção de polióis em uma etapa compreendendo a transesterificação de óleos vegetais com glicerina na presença de um catalisador básico que é dissolvido durante a reação.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos óleos vegetais serem escolhidos do grupo que compreende óleo de mamona, óleo de soja, óleo de algodão, óleo de milho, óleo de canola, óleo de semente de uva, óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata* e/ou *Acrocomia totai marf*), óleo de palma (dendê), óleo de amendoim, óleo de pequi (*Cariocar brasiliensis* e/ou *Cariocar coriaceus*), óleo de ouricuri (*Syagrus coronata*), óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* e/ou *Jatropha marocarpa*) e combinações dos mesmos.
3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos óleos vegetais estarem neutros, ácidos, brutos, degomados, semi-refinados e/ou refinados.
4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela glicerina ser glicerina loira.
5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela glicerina sofrer um tratamento prévio à transesterificação.
6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo tratamento prévio ser destilação e/ou aquecimento.
7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo catalisador ser escolhido do grupo que compreende óxidos de metais alcalinos, óxidos de metais alcalinos terrosos, hidróxidos de metais alcalinos, hidróxidos de metais terrosos e combinações dos mesmos.
8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo catalisador ser KOH.
9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela concentração do catalisador ser de 0,1% a 5,5% p/p.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela razão óleo vegetal:catalisador estar compreendida numa faixa que vai de 220:1 a 200:1.

5 11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pela razão óleo vegetal:catalisador ser 208:1.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela razão óleo vegetal:glicerina estar compreendida na faixa de 4:1 a 7:1.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pela razão óleo vegetal:glicerina ser 5,3:1.

10 14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela temperatura estar compreendida na faixa que vai de 120°C a 180°C.

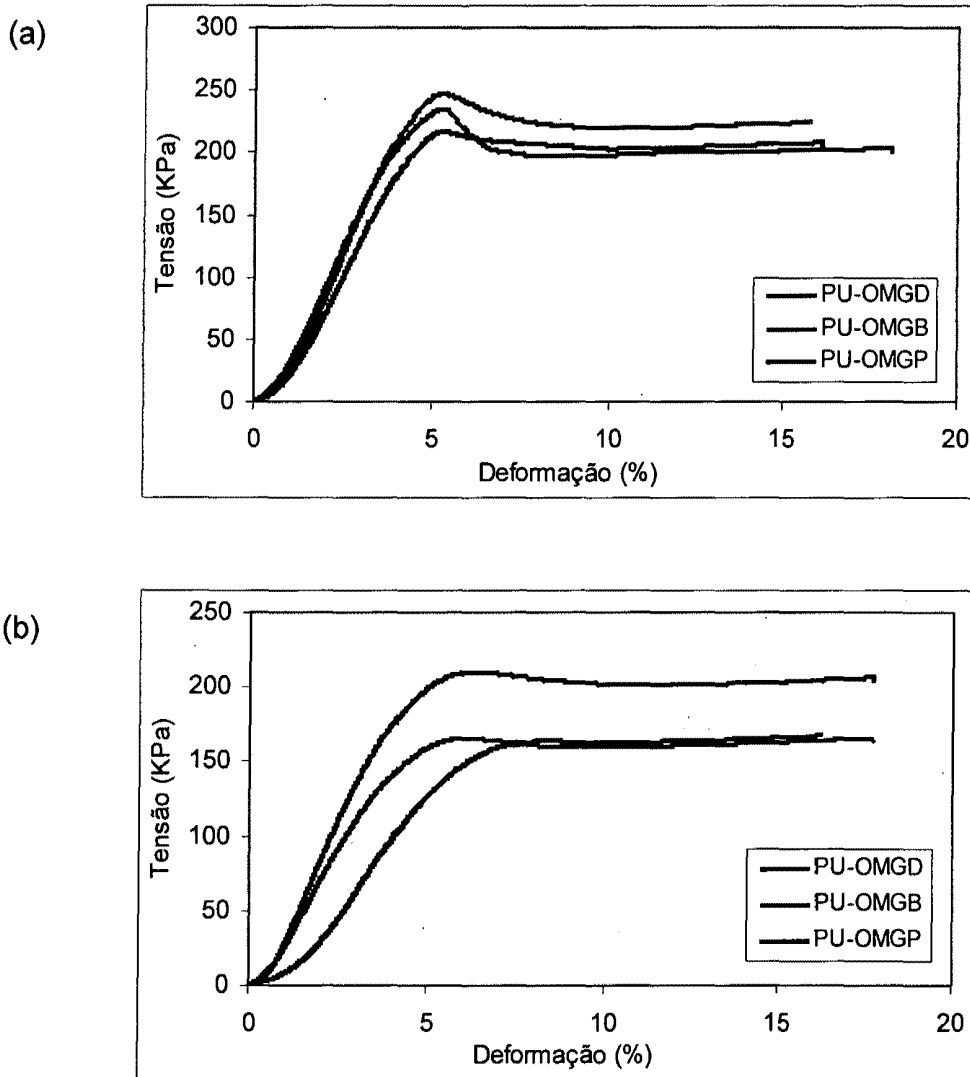
15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pela temperatura ser 150°C.

15 16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo tempo de reação ser de pelo menos 1 h.

17. Polióis caracterizados por serem obtidos de acordo com processo descrito nas reivindicações de 1 a 16.

FIGURAS

FIGURA 1



Resumo**PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIÓIS A PARTIR DE GLICERINA LOIRA**

- 5 A presente invenção detalha um processo para a produção de polióis a partir da glicerina "loira" compreendendo a etapa de transesterificação com óleos vegetais.