

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

INGRID SCHNEIDER LEANDRO

**SÍNTESE DE POLIÓIS DE FONTE RENOVÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE
ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

INGRID SCHNEIDER LEANDRO

**SÍNTESE DE POLIÓIS DE FONTE RENOVÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE
ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA**

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

Orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre

2021

CIP - Catalogação na Publicação

Schneider Leandro, Ingrid
SÍNTESE DE POLIÓIS DE FONTE RENOVÁVEL PARA A
PRODUÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA / Ingrid
Schneider Leandro. -- 2021.
57 f.
Orientador: Cesar Liberato Petzhold.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2021.

1. Polióis de Fonte Renovável. I. Liberato
Petzhold, Cesar, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me incentivando para que eu pudesse chegar na conclusão do curso.

Aos meus irmãos, Carol, Fernando e Natália por servirem de espelho e por todo apoio que me deram nessa jornada.

Ao meu namorado, Lucas, que sempre me apoiou e compreendeu os motivos da minha distância devido ao meu envolvimento com o curso.

Ao meu orientador, professor Cesar, pela paciência, compreensão e pela oportunidade de podermos trabalharmos juntos novamente.

Aos meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado e entenderam o porquê dos sumiços e dos encontros uma vez por semestre e também àqueles que fiz nessa graduação, os estudos em grupo e as motivações entre vitórias e derrotas ao longo do curso.

E também a todos os professores (do ensino fundamental até a graduação), que me ensinaram e mostraram que a educação é o melhor caminho, sem vocês não estaria aqui redigindo esse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho visando produzir um polioliol de fonte renovável para usá-lo como matéria-prima para a produção de espumas flexíveis de poliuretana, foram realizadas reações de transesterificação e abertura de anel oxirano a partir do óleo de soja epoxidado comercial. Para as reações de transesterificação foram empregadas metodologias diferentes, sendo que em uma delas também ocorreu a abertura do epóxido. O primeiro método utilizou hidróxido de sódio como catalisador a temperatura ambiente e acetona como co-solvente da reação; o segundo método utilizou hidróxido de potássio como catalisador a uma temperatura de 150 °C e o terceiro método usou ácido sulfúrico concentrado como catalisador a uma temperatura de 100 °C. Neste último além da transesterificação houve a abertura de anel oxirano. Para a abertura dos epóxidos também foi testada uma reação utilizando HBF_4 como catalisador, como se obteve sucesso nessa reação, foram realizadas reações em sequência do método de transesterificação com KOH seguida de abertura de anel com HBF_4 para obtenção do polioliol desejado com o álcool de interesse (1,4-butanodiol). Todos os polióis foram caracterizados para determinar suas propriedades físicas e químicas, como por exemplo estrutura da cadeia através de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, massa molecular por Cromatografia de Exclusão de Tamanho, índice de hidroxilas e índice de acidez, reologia para determinação do índice de viscosidade e viscosidade dinâmica, termogravimetria (TGA) e DSC para as análises térmicas dos polímeros. O polioliol da reação com H_2SO_4 foi utilizado na síntese de uma espuma poliuretana flexível através de uma formulação industrial.

Palavras-chave: polioliol de fonte renovável; óleo de soja epoxidado; poliuretana; espumas flexíveis; 1,4-butanodiol.

ABSTRACT

This work aims to produce a polyol from renewable source for the production of flexible polyurethane foams. Transesterification and oxirane ring opening reactions were carried out from commercial epoxidized soybean oil. For the transesterification reactions, different methodologies were used. The first method used sodium hydroxide as catalyst at room temperature and acetone as co-solvent; the second method used potassium hydroxide as catalyst at temperature of 150 °C and the third method used concentrated sulfuric acid as catalyst at temperature of 100 °C. In the latter, in addition to transesterification, oxirane ring was opened. For opening of the epoxides, a reaction using HBF_4 as catalyst was also tested. Since this reaction was successful, reactions were carried out in sequence of the transesterification method with KOH followed by ring opening with HBF_4 to obtain the desired polyol with the alcohol of interest (1,4-butanediol). All polyols were characterized to determine their physical and chemical properties, such as chain structure through Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance, molecular weight by Size Exclusion Chromatography, hydroxyl index and acid index, rheology for determination of viscosity index and dynamic viscosity, thermogravimetry and differential calorimetry for thermal analysis of polymers. The polyol from reaction with H_2SO_4 was used in the synthesis of a flexible polyurethane foam through an industrial formulation.

Keywords: renewable source polyol; epoxidized soybean oil; polyurethane; flexible foams; 1,4-butanediol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico do número de patentes sobre óleo de soja entre os anos de 2012 e 2021.....	15
Figura 2 - Gráfico das patentes publicadas com o termo “óleo de soja epoxidado” entre os anos de 2012 e 2021.....	16
Figura 3 - Gráfico dos países que mais publicaram patentes com o termo “óleo de soja epoxidado”.....	17
Figura 4 - Gráfico das patentes publicadas com o termo “espuma poliuretana flexível” entre os anos 2012 e 2021.	17
Figura 5 - Gráfico dos países que mais publicaram patentes sobre espumas poliuretanas flexíveis.....	18
Figura 6 - Gráfico dos países que mais publicaram sobre espumas poliuretanas de fonte renovável.	18
Figura 7 - Esquema da reação genérica de transesterificação do OSE pelo método à temperatura ambiente e adição de co-solvente.....	25
Figura 8 - Esquema reacional genérico da transesterificação do OSE pelo método que utiliza KOH e aumento de temperatura.	25
Figura 9 - Esquema reacional genérico da transesterificação e abertura dos epóxidos do OSE utilizando H ₂ SO ₄	27
Figura 10 - Esquema reacional genérico da abertura dos anéis oxiranos do óleo de soja epoxidado comercial com o uso de HBF ₄ como catalisador.....	27
Figura 11 - Esquema reacional genérico da transesterificação e abertura dos anéis oxiranos do óleo de soja epoxidado comercial com o uso de KOH e HBF ₄ como catalisadores.....	28
Figura 12 - Espectro de ¹ H-RMN do OSE.	35
Figura 13 - Espectro de ¹ H-RMN da amostra OSET1.	36
Figura 14 - Espectro de ¹ H-RMN do produto OSET2.	37
Figura 15 - Espectro de ¹ H-RMN do produto OSET3.	38
Figura 16 - Espectro de ¹ H-RMN da amostra OSET4.	39
Figura 17 - Espectro de ¹ H-RMN da amostra OSET5.	40
Figura 18 - Espectro de ¹ H-RMN do produto OST1.....	41

Figura 19 - Espectro de ^1H -RMN do produto OSEA.	42
Figura 20 - Espectro de ^1H -RMN do produto OST2.....	43
Figura 21 - Cromatograma do OSE e dos polióis sintetizados.	45
Figura 22 - Termograma do produto OST1.	47
Figura 23 - Termograma do produto OST2.	48
Figura 24 - Curva calorimétrica do produto OST1.	49
Figura 25 - Curva calorimétrica do produto OST2.	50
Figura 26 - Foto da espuma poliuretana flexível feita a partir do poliól OST1.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ácidos graxos que compõem o óleo de soja.	19
Tabela 2 - Parâmetros da cromatografia por permeação em gel.....	29
Tabela 3 - Parâmetros da termogravimetria realizada no polioli OST1 e OST2.	31
Tabela 4 - Parâmetros da calorimetria diferencial exploratória realizada no polioli OST1 e OST2.	32
Tabela 5 - Formulação da espuma poliuretana flexível com o polioli OST1.	33
Tabela 6 – Nomenclaturas e métodos de obtenção dos polióis de fonte renovável..	34
Tabela 7 - Massas molares numéricas e dispersidade dos produtos formados.....	43
Tabela 8 – Custo por unidade de cada reagente utilizado na produção do polioli OST2 e do polioli de origem fóssil.....	52
Tabela 9 - Custo total para produzir 10 g do polioli OST2.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$^1\text{H-RMN}$ – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

GPC – Cromatografia por Permeação em Gel

IA – Índice de acidez

IOH – Índice de hidroxilas

OSE – Óleo de Soja Epoxidado

OSET1 – Óleo de Soja Epoxidado Transesterificado com metanol

OSET2 – Óleo de Soja Epoxidado Transesterificado com dietilenoglicol

OSET3 – Óleo de Soja Epoxidado Transesterificado com 1,2 - propilenoglicol

OSET4 – Óleo de Soja Epoxidado Transesterificado com 1,4 - butanodiol

OSET5 – Óleo de Soja Epoxidado Transesterificado com 1,4 - butanodiol utilizando KOH e temperatura de 150 °C.

OST1 – Óleo de Soja Transesterificado e hidroxilado utilizando H_2SO_4 concentrado e temperatura de 100 °C.

OSEA – Óleo de Soja após a abertura dos epóxidos com HBF_4 .

OST2 – Óleo de Soja Transesterificado com o catalisador KOH e hidroxilado com o catalisador HBF_4 .

PHB – Poli(hidroxibutirato)

PU – Poliuretanas

PVC – Poli(cloreto de vinila)

T_c – Temperatura de cristalização

TDI – Tolueno diisocianato

TGA – Termogravimetria

T_m – Temperatura de fusão

T_{onset} – Temperatura inicial de decomposição

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	ESTADO DA ARTE	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	ÓLEO DE SOJA	19
3.2.	ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO	19
3.3.	ESPUMAS DE FLEXÍVEIS POLIURETANAS	20
3.3.1.	Polióis	21
3.3.2.	Isocianatos	21
4	OBJETIVOS	22
5	PROPOSTA TECNOLÓGICA	23
6	METODOLOGIA	23
6.1.	MATERIAIS E MÉTODOS	23
6.2.	REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	24
6.3.	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ABERTURA DO ANEL OXIRANO COM H ₂ SO ₄ – Método 3	26
6.4.	REAÇÃO DE ABERTURA DOS EPÓXIDOS COM HBF ₄	27
6.5.	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	28
6.5.1.	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	29
6.5.2.	Cromatografia por Permeação em Gel	29
6.5.3.	Índice de acidez e índice de hidroxilas	29
6.5.4.	Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória	31
6.5.5.	Análise Reológica	32
6.6.	PREPARAÇÃO DA ESPUMA POLIURETANA FLEXÍVEL	32
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
7.1.	SÍNTESE DOS POLIÓIS	33
7.2.	¹ H-RMN	34
7.3.	GPC	43
7.4.	IA e IOH	45
7.5.	TGA e DSC	46
7.6.	ANÁLISE REOLÓGICA	50
7.7.	SÍNTESE DA ESPUMA POLIURETANA FLEXÍVEL	51
8	AVALIAÇÃO DE CUSTOS	52
9	CONCLUSÃO	53

10	REFERÊNCIAS.....	54
	APÊNDICE A – TABELAS USADAS PARA DETERMINAÇÃO DO IA E IOH.	57

|

1 INTRODUÇÃO

Óleos vegetais são comumente conhecidos por seus usos em preparações de alimentos, sendo muito nutritivos e dando características únicas a esses alimentos. Porém, os óleos vegetais têm estruturas extremamente suscetíveis às modificações químicas, devido aos grupos funcionais e insaturações que fazem parte da sua cadeia podendo ser utilizados como matéria-prima para a produção de alguns materiais.

Essas estruturas são chamadas de triglicerídeos e são compostas por três ácidos graxos ligados a uma molécula de glicerol, cuja composição depende da planta da qual o óleo foi extraído.

O óleo de soja, objeto de estudo deste trabalho, tem em sua composição majoritária ácidos graxos insaturados e a partir desses sítios reacionais é possível realizar reações de epoxidação e transesterificação desses ácidos tornando o óleo de soja uma matéria-prima muito atraente para a indústria química.

A substituição de matérias-primas de origem fóssil, como o petróleo, para matérias-primas de fonte renovável tem sido cada vez mais considerada pelas indústrias, pois além desses materiais apresentarem características específicas, há também a preocupação ambiental, já que a maioria dos produtos petroquímicos não são biodegradáveis e também sua extração gera um alto nível de poluição.

Por este motivo, sintetizar poliuretanas com polióis de fonte renovável seria um diferencial para as indústrias químicas, já que esse material tem uma ampla diversidade de uso, sendo aplicável em construções civis, isolamento térmico, solas de sapato, espuma para estofados, entre outros.

As espumas flexíveis de poliuretanas (PU) são polímeros formados pela reação em etapas de um álcool e um isocianato polifuncionais. Atualmente as matérias-primas usadas para a produção das espumas de PU flexíveis são de origem petroquímica, como o poliéter glicol e o diisocianato de tolueno (TDI).

Os polióis usados na produção de espumas de PU flexíveis precisam ter características específicas para que o material apresente as propriedades desejadas, por isto, a caracterização dos polióis é muito importante para encontrar o melhor uso

do produto formado. Assim, as principais características dos polióis das espumas de PU flexíveis são: massa molecular entre 3000 e 6000 g/mol e um número de hidroxilas em torno de 28-56 mg KOH/g.

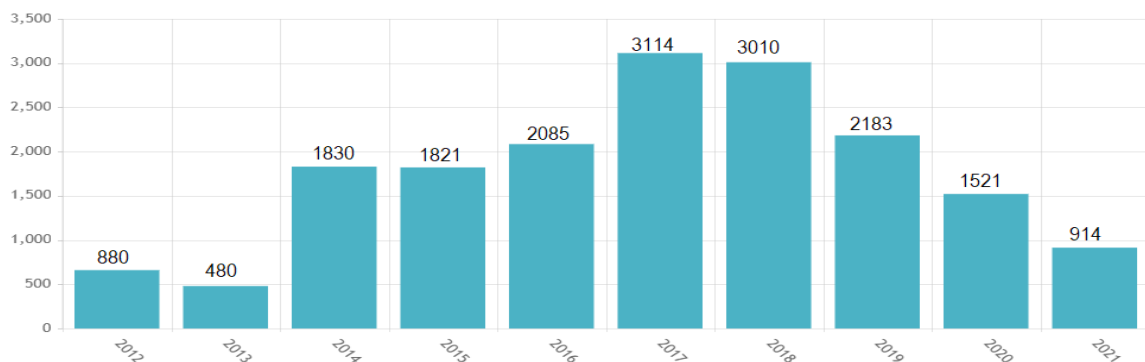
Para isso, foram empregadas técnicas clássicas e instrumentais para caracterização dos polióis formados, como titulação ácido-base para o índice de hidroxilas; cromatografia por permeação em gel (GPC) para massa molecular numérica; ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$) para a estrutura do poliól, reologia para o índice de viscosidade, termogravimetria (TGA) para a temperatura de decomposição e calorimetria diferencial exploratória (DSC) para as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c).

2 ESTADO DA ARTE

A partir da ferramenta de busca de patentes Patentscope foi realizada uma busca sobre o atual estado da arte das matérias-primas e dos produtos discutidos neste trabalho. Essa ferramenta contempla publicações de mais de cinquenta países e tem um acervo de 99 milhões de documentos publicados^{1,2}.

O primeiro termo pesquisado foi “soybean oil”, já que o óleo de soja é utilizado por diferentes áreas e é a matéria-prima principal do estudo. Nesta pesquisa foram encontrados mais de 17 mil resultados de patentes publicadas entre os anos de 2012 e 2021, como mostra a figura 1, sendo a China, o país que mais publicou patentes relacionadas ao óleo de soja².

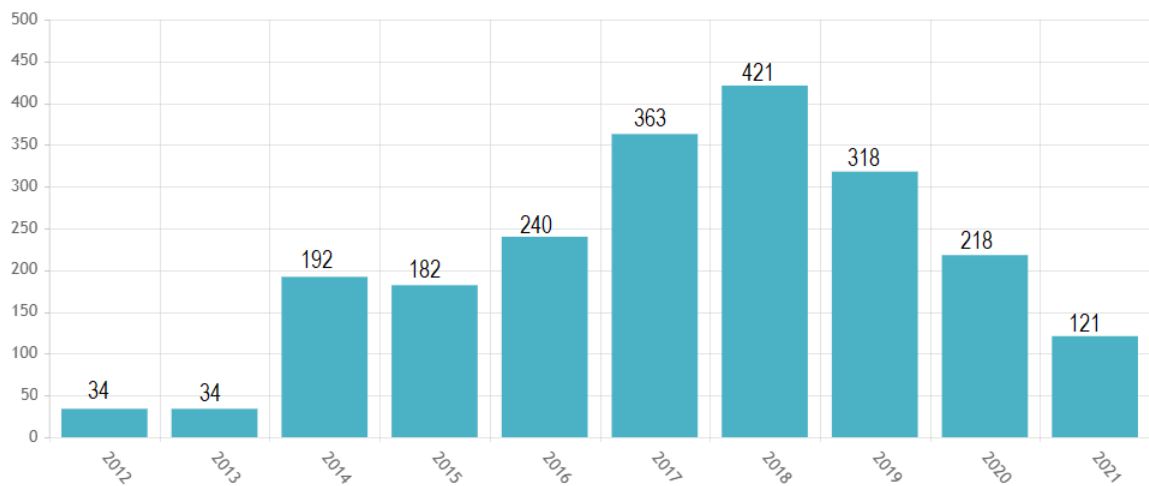
Figura 1 - Gráfico do número de patentes sobre óleo de soja entre os anos de 2012 e 2021.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2021.

O segundo termo pesquisado foi “epoxidized soybean oil” que é o reagente utilizado nas reações desse projeto para obtenção do polioli. Como esperado, este termo resultou em aproximadamente 2100 patentes publicadas entre os anos de 2012 e 2021 (figura 2), sendo um valor bem inferior quando comparado ao óleo de soja, isto mostra o quanto modificações no óleo dão uma maior especificidade ao produto, tornando o seu uso mais restrito².

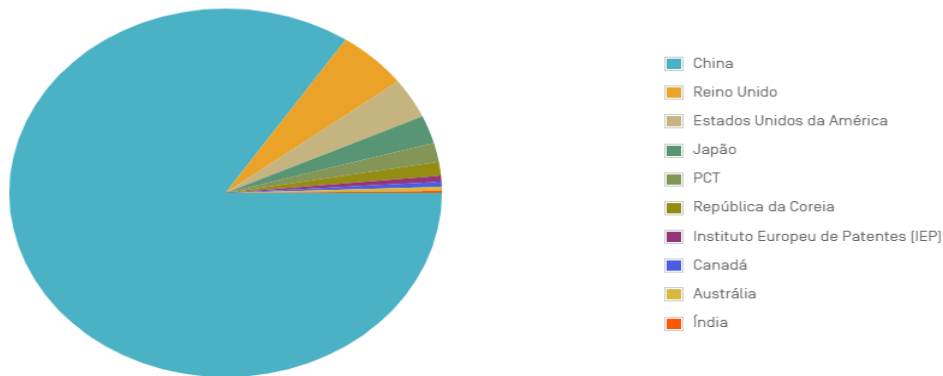
Figura 2 - Gráfico das patentes publicadas com o termo “óleo de soja epoxidado” entre os anos de 2012 e 2021.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2021.

Cerca de 84 % dessas patentes foram publicadas pela China e o segundo país que mais publicou foi o Reino Unido com 5,3 % das publicações como mostra o gráfico na figura 3².

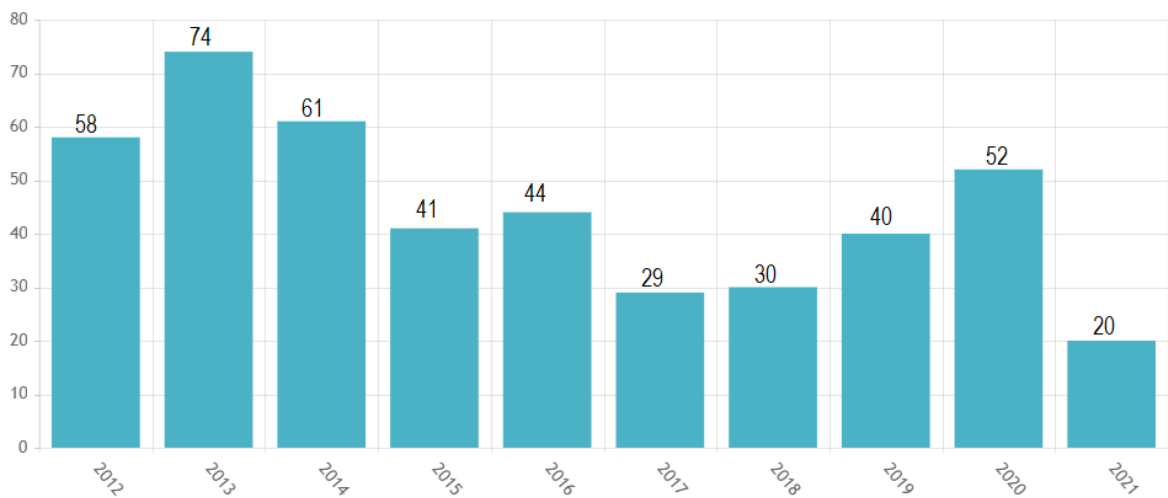
Figura 3 - Gráfico dos países que mais publicaram patentes com o termo “óleo de soja epoxidado”.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2021.

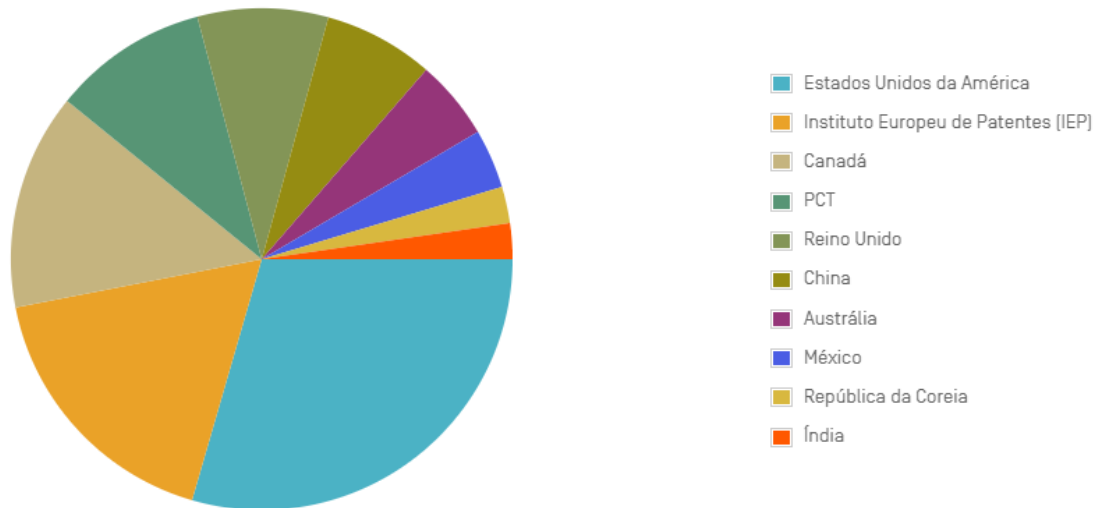
O terceiro termo pesquisado foi “flexible polyurethane foams” que é o material de interesse a ser preparado neste trabalho. A pesquisa resultou em aproximadamente 400 patentes publicadas entre os anos de 2012 e 2021, como mostrado no gráfico da figura 4, sendo o país que mais publicou patentes relacionadas a esse termo foram os Estados Unidos (figura 5)².

Figura 4 - Gráfico das patentes publicadas com o termo “espuma poliuretana flexível” entre os anos 2012 e 2021.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2021.

Figura 5 - Gráfico dos países que mais publicaram patentes sobre espumas poliuretanas flexíveis.

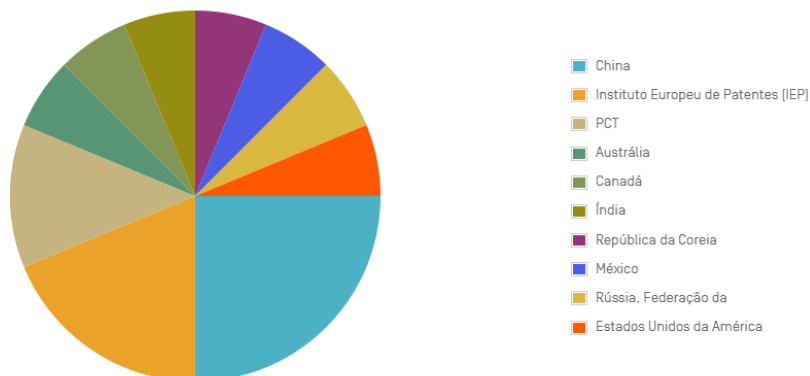


Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2021.

Por último foi pesquisado o termo “renewable source polyurethane foams” que resultou em apenas 4 publicações de patentes entre os anos de 2001 e 2021 sendo a China o país que mais publicou patentes relacionadas a esse termo (figura 6), mostrando que ainda podem ser feitos muitos estudos dentro desta área².

Entre essas 4 publicações, a patente W02007095713 com o código CIP C08L 75/04 2006.1 apresenta um polioli feito a partir do óleo de mamona ou rícino para ser utilizado na formulação de espumas de PU injetáveis. Para melhorar as propriedades mecânicas das espumas e também pela questão ambiental, eles empregam poli(hidroxibutirato) - PHB que é produzido através de processos fermentativos³.

Figura 6 - Gráfico dos países que mais publicaram sobre espumas poliuretanas de fonte renovável.



Fonte: Adaptado de PATENTSCOPE, 2021.

Foi realizada também uma pesquisa quanto aos artigos acadêmicos mais recentes que foram publicados com o termo “renewable source polyurethane foams”, através da ferramenta de buscas Scifinder® A CAS SOLUTION, gerando apenas 10 resultados entre os anos 2012 e 2021⁴. Destes artigos encontrados, um relata o uso de óleo de rícino (ou mamona) para produção de espuma de poliuretano com o objetivo de usá-las como adsorvente de metais pesados em efluentes industriais⁴.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja é uma *commoditie* muito importante para o país, devido à grande produção de soja no Brasil (maior produtor de soja do mundo)⁵. Este óleo é composto majoritariamente por ácidos graxos insaturados, possuindo cerca de 35 combinações diferentes de como esses ácidos se ligam no triacilglicerol, o percentual de cada ácido no óleo de soja está descrito na tabela 1^{6,7}. Por estes motivos, o óleo de soja foi o óleo vegetal escolhido para este trabalho.

Tabela 1 - Ácidos graxos que compõem o óleo de soja.

Ácido	(Nº C: Nº insaturação)	Percentual (%)
Linoleico	(18:2)	53,7
Oleico	(18:1)	23,1
Palmítico	(16:0)	10,6
Linolênico	(18:3)	7,6
Esteárico	(18:0)	4

Fonte: Adaptado de PETROVIĆ, 2008.

3.2. ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO

O óleo de soja epoxidado (OSE) é uma matéria-prima atraente para indústrias que produzem poli(cloreto de vinila) - PVC já que o mesmo pode ser usado como plastificante secundário⁷. Segundo a literatura, o óleo de soja epoxidado não é recomendado para obtenção de resinas epóxi pelo fato de não reagirem facilmente

com aminas (reação de cura normalmente empregada), porém esse material tem apresentado um ótimo potencial para produção de polióis para poliuretanos em geral⁷.

Um dos métodos utilizados na indústria para obtenção do OSE emprega um peroxiácido que é gerado através da reação entre o peróxido de hidrogênio e o ácido fórmico ou acético junto de um catalisador ácido inorgânico. A reação é realizada por um período longo de 8 a 10 h entre 60 a 75 °C⁸. O peroxiácido é formado na fase aquosa, mas migra para a fase oleosa reagindo com as ligações duplas do óleo de soja. Porém como essa reação é muito exotérmica é necessário um maior cuidado nos reatores para que não ocorram acidentes, dessa forma, as quantidades de peróxido e ácido adicionados são limitadas para prevenção⁸.

3.3. ESPUMAS DE FLEXÍVEIS POLIURETANAS

As espumas flexíveis de poliuretanas possuem um amplo mercado devido a sua grande versatilidade. Os dois principais mercados são as placas de espumas e as espumas moldadas, cada uma com seu devido uso e características específicas⁷. As espumas em placas ou blocos não necessitam de processos específicos para sua produção, apenas misturam-se os reagentes da formulação, enquanto as espumas moldadas necessitam de moldes específicos para que ganhem o seu formato final, precisando ter propriedades mais refinadas para seu uso, por exemplo para a produção de estofados para bancos de automóveis, que precisam ser leves, suportarem cargas sobre as mesmas, sem que ocorram grandes deformações da espuma e do banco em si⁷.

Essas propriedades específicas dependem do tamanho da célula da espuma. Em espumas em bloco essa abertura ocorre naturalmente na formação da espuma, enquanto nas espumas moldadas é necessário prensá-las até alcançar o tamanho de célula necessário⁷.

Para que se possa produzir espumas flexíveis com as características desejadas precisa-se utilizar o polioliol e o isocianato adequado⁹.

3.3.1. Polióis

Atualmente os polióis utilizados para a produção de espumas flexíveis de PU são de origem petroquímica, como poliésteres e poliéteres glicóis. Esses polióis precisam ter algumas características específicas para a produção das espumas flexíveis de PU como massa molecular, funcionalidade e número de hidroxilas⁷. A funcionalidade deve ser em torno de 3, enquanto a massa molecular deve ser entre 3000 e 6000 g.mol⁻¹ e o número de hidroxilas deve ser entre 28 a 56 mg KOH /g de amostra^{7,9}. Para que polióis vegetais possam ser utilizados, precisam sofrer modificações químicas a fim de atingirem as propriedades específicas⁷. Para aumentar a funcionalidade dos óleos são usados dióis, como o 1,4 – butanodiol que além de ter hidroxilas terminais (facilitam que ocorram a reação de transesterificação e abertura de anel) também tem uma cadeia com tamanho adequado para aumentar a massa molar do polioliol produzido.

3.3.2. Isocianatos

Os isocianatos são compostos que apresentam o grupo funcional NCO, podem ser alifáticos ou aromáticos o que interfere em sua reatividade com as outras espécies, sendo os aromáticos mais reativos que os alifáticos⁹. A maioria dos isocianatos utilizados industrialmente possuem dois grupos NCO terminais e reagem principalmente com álcoois, aminas, água, uretano e ureia⁹.

Para espumas flexíveis de PU utiliza-se principalmente uma mistura do 2,4- e 2,6-tolueno diisocianato (TDI), sendo utilizados nas proporções 80:20 (2,4:2,6) para espumas flexíveis de PU moldadas⁹. O NCO na posição 4 do 2,4 TDI apresenta maior reatividade com o polioliol, já os grupos NCO nas posições 2 e 6 apresentam maior reatividade com a água e para que se tenha uma maior reatividade com o polioliol é necessário a adição de catalisadores como organometálicos e aminas terciárias⁹.

4 OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GERAL

Preparar espumas flexíveis de poliuretana com polioliol de fonte renovável produzido a partir do óleo de soja epoxidado, para substituição total do polioliol de origem fóssil.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar polióis de fonte renovável a partir do óleo de soja epoxidado realizando reações de transesterificações e abertura do anel oxirano;
- II. Caracterizar os polióis produzidos com as técnicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$), cromatografia por permeação em gel (GPC), índice de hidroxilas (IOH) e índice de acidez (IA), termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC) e viscosidade dinâmica através da análise reológica.

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Neste trabalho teve-se a intenção de trabalhar com uma matéria-prima de fonte renovável extremamente abundante no país, o óleo de soja. Este através de modificações químicas simples devido a sua composição (triglicerídeos) pode ser obtido um polioliol com propriedades e características adequadas para sua aplicação na preparação de espumas flexíveis.

A partir deste estudo seria possível dar um maior valor agregado a este óleo e também produzir materiais, que já estão no mercado através desse novo produto (óleo de soja modificado), como por exemplo, espumas poliuretanas flexíveis. Sendo estas produzidas a partir de pelo menos uma matéria-prima totalmente de fonte renovável, deixando-as ambientalmente mais corretas quando comparadas à atual fabricação de espumas poliuretanas flexíveis, que utiliza um polioliol provindo do petróleo.

6 METODOLOGIA

6.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese dos polióis foi utilizada uma amostra grátis do óleo de soja epoxidado (OSE) Soyflex 6250 da marca BBC Indústria e Comércio, os álcoois: metanol, dietilenoglicol, 1,2 - propilenoglicol e 1,4 – butanodiol; foram utilizados como catalisadores hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) e ácido tetrafluorbórico (HBF₄). Para algumas reações de transesterificação foi necessário o uso do co-solvente acetona PA. Para a extração e purificação dos produtos obtidos foi usado acetato de etila, éter etílico, sulfatos de magnésio e sódio (MgSO₄ e Na₂SO₄) e uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl). Todas as reações deste trabalho foram realizadas a partir de referências encontradas na literatura com algumas modificações para obtenção do polioliol desejado^{10,11,12,13}.

Para a síntese da espuma flexível de poliuretana foram empregados os seguintes reagentes, conforme a formulação usada na indústria para a produção das

espumas: o polioliol obtido a partir do óleo de soja epoxidado comercial (OSE); silicone (Tegostab); a amina terciária (Bettanin); água deionizada; diclorometano; TDI e o catalisador octanoato de estanho.

6.2. REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Método 1

As reações de transesterificação com o óleo de soja epoxidado comercial e com os diferentes álcoois (mencionados anteriormente) foram realizadas da seguinte forma: utilizou-se uma proporção de 1 mol de óleo:14 mols de álcool, 5% (m/m) de acetona como co-solvente, 1,1% (m/m) de NaOH como catalisador, em uma temperatura de 25 °C (temperatura ambiente), sob agitação magnética e tempo reacional de 24 horas¹⁰.

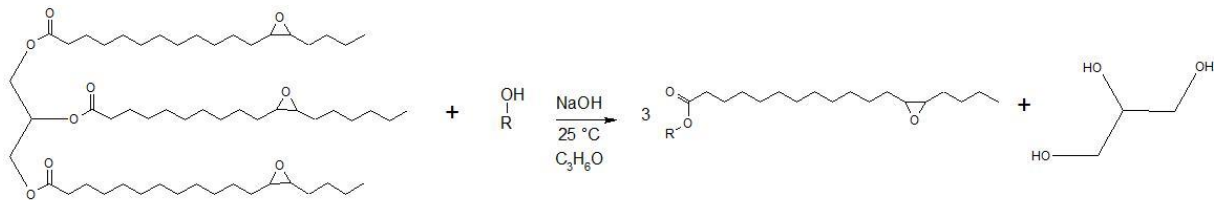
Todas as reações tiveram o mesmo procedimento aqui descrito. Foi utilizado um balão de fundo redondo de 100 mL onde foi adicionado 10 g do óleo de soja epoxidado comercial e 0,6 mL de acetona. Em um béquer foi adicionado a quantidade proporcional para cada álcool e 0,11 g hidróxido de sódio, sendo dissolvido no álcool escolhido. Após, todo o conteúdo do béquer foi transferido para o balão reacional e este foi colocado sob agitação magnética, em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) por um tempo de 24 horas.

O produto da reação foi então lavado com éter etílico e uma solução saturada de NaCl com auxílio de um funil de separação, a fase orgânica foi armazenada em um Erlenmeyer com sulfato de sódio anidro para a retirada da água em um descanso de um dia. O produto foi filtrado por filtração simples para um balão de fundo redondo para a remoção do sulfato de sódio.

Para a retirada parcial do éter etílico, o produto foi colocado no rota-evaporador (Vaccum Pump 700 V, Buchi Switserzland) por 3 horas e depois colocado em uma bomba de vácuo por 2 horas para remoção total do éter etílico do polioliol formado. Os produtos obtidos através dessa reação foram denominados de: OSET1 para o álcool metanol, OSET2 para o dietilenoglicol, OSET3 para o 1,2 - propilenoglicol e OSET4 para o 1,4 – butanodiol.

A figura 7 mostra um esquema genérico da reação de transesterificação realizado pelo processo com NaOH como catalisador e acetona como co-solvente.

Figura 7 - Esquema da reação genérica de transesterificação do OSE pelo método à temperatura ambiente e adição de co-solvente.



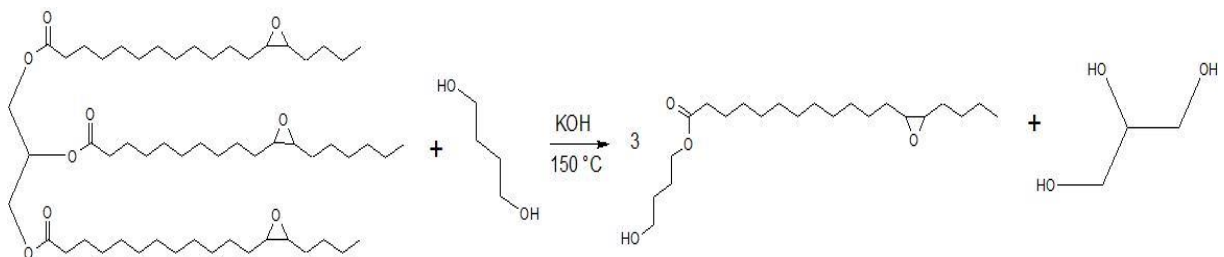
R = metanol; dietilenoglicol; 1,2 - propilenoglicol e 1,4 - butanodiol.

Fonte: A autora.

Método 2

Neste método, a reação de transesterificação utiliza como catalisador KOH e temperatura de 150° C como exemplificado na figura 8.

Figura 8 - Esquema reacional genérico da transesterificação do OSE pelo método que utiliza KOH e aumento de temperatura.



Fonte: A autora.

Esta reação foi realizada em um balão de fundo redondo de 100 mL, onde foi adicionado primeiramente 10 g do óleo de soja epoxidado. Em um béquer foi adicionado 2,70 g de 1,4 – butanodiol, na proporção 1:3 (mol de óleo:mols de álcool) e 0,032 g de KOH (1,2 % em relação ao álcool). Depois de todo hidróxido de potássio solubilizado, a solução foi adicionada ao óleo de soja epoxidado no balão e colocada sob agitação magnética a uma temperatura de 150 °C e tempo reacional de 3 h¹¹.

O produto da reação foi então lavado com éter etílico e uma solução saturada de NaCl com auxílio de um funil de separação, a fase orgânica foi transferida para um Erlenmeyer e adicionado Na_2SO_4 anidro para a retirada da água em um intervalo de um dia. Após, o produto foi filtrado por filtração simples para um balão de fundo redondo com o objetivo de remover todo o sulfato de sódio.

Para a retirada parcial do éter etílico, o produto foi colocado no rota-evaporador (Vaccum Pump 700 V, Buchi Switserzland) por um período de 3 h e depois colocado em uma bomba de vácuo por mais 2 h para remoção total do éter etílico do polioli obtido. O produto desta reação foi denominado de: OSET5.

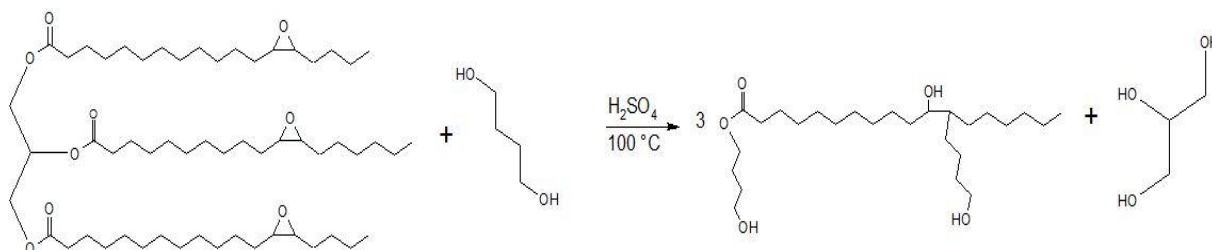
6.3. REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E ABERTURA DO ANEL OXIRANO COM H_2SO_4 – **Método 3**

Com a necessidade de abrir os anéis epóxido foi feita uma nova reação encontrada na literatura que além de abrir os anéis oxiranos promove também a transesterificação do óleo de soja. Esse método utiliza ácido sulfúrico concentrado como catalisador¹².

A reação foi feita em um balão de fundo redondo de 100 mL onde foi adicionado 10 g do óleo de soja epoxidado comercial, em seguida foi adicionado o 1,4 – butanodiol na proporção 1:2,1 (mols de epóxido:mols de álcool) e 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado com auxílio de uma pipeta Pasteur. A reação ficou sob agitação magnética a uma temperatura de 100 °C e tempo reacional de 5 h.

Após, o produto foi colocado em um banho de gelo e depois lavado com acetato de etila e solução saturada de cloreto de sódio em um funil de separação. O produto foi então armazenado em um Erlenmeyer e adicionado sulfato de magnésio para a retirada da água e deixado por um intervalo de um dia. Para remoção do acetato de etila, o produto foi colocado no rota-evaporador (Vaccum Pump 700 V, Buchi Switserzland) por um período de 3 h. O produto desta reação foi denominado OST1. A figura 9 mostra o esquema reacional da transesterificação e abertura dos anéis oxiranos com H_2SO_4 .

Figura 9 - Esquema reacional genérico da transesterificação e abertura dos epóxidos do OSE utilizando H_2SO_4 .



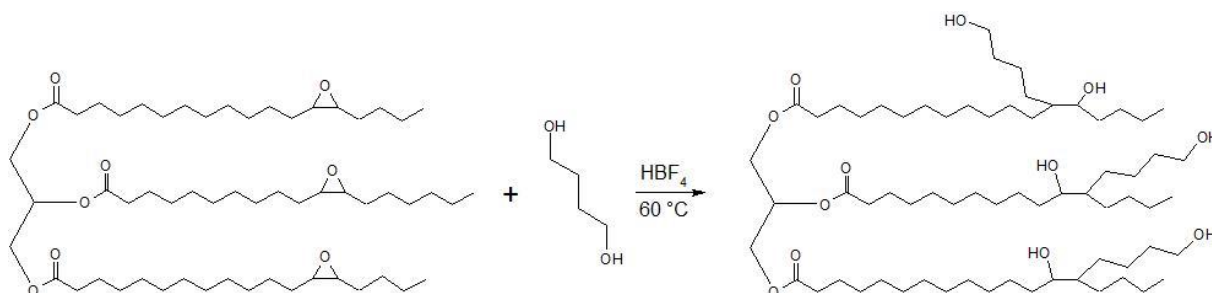
Fonte: A autora.

6.4. REAÇÃO DE ABERTURA DOS EPÓXIDOS COM HBF_4

Foi realizada a reação de abertura do anel oxirano com ácido tetrafluorbórico como catalisador conforme descrito na literatura¹³. Para isso, foi adicionado em um tubo Falcon 15,71 g de 1,4-butanodiol proporção 1:5 (mols de epóxido:mols de álcool) e 0,03 g de HBF_4 . Após foi adicionado 10 g do óleo de soja epoxidado comercial, colocado sob agitação magnética a uma temperatura de 60 °C por 1 h e 40 min.

O produto foi lavado com acetato de etila e solução saturada de cloreto de sódio, sendo a fase orgânica colocada em um Erlenmeyer e adicionado sulfato de magnésio para retirar água. Após um dia, o produto foi filtrado para um balão e colocado no rota-evaporador (Vaccuum Pump 700 V, Buchi Switserzland) para retirada de todo o acetato de etila. O produto foi denominado como OSEA e na figura 10 mostra-se a reação de abertura do anel oxirano com HBF_4 .

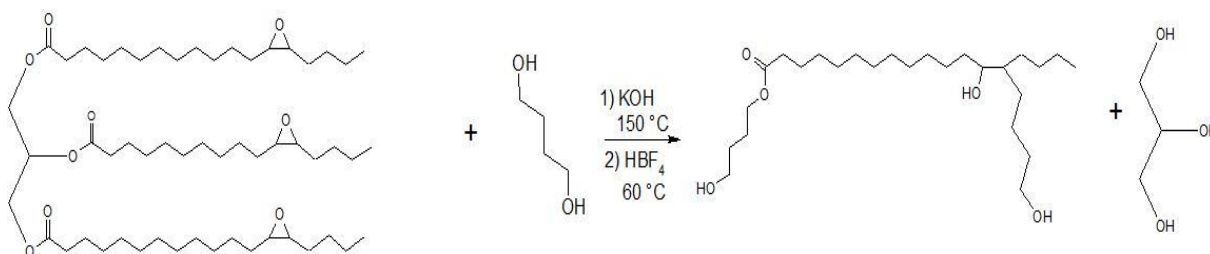
Figura 10 - Esquema reacional genérico da abertura dos anéis oxiranos do óleo de soja epoxidado comercial com o uso de HBF_4 como catalisador.



Fonte: A autora.

Depois de obter as melhores condições para a reação de transesterificação por KOH e abertura dos anéis oxiranos por HBF₄, essas reações foram realizadas de forma sequencial para obtenção do polioli a partir do OSE. Primeiramente, foi feita a reação de transesterificação com KOH e sequencialmente, a reação de abertura de epóxido com HBF₄ empregando 1,4 - butanodiol como o álcool nas duas reações. Esses processos ocorreram nas mesmas condições descritas anteriormente, sendo a única diferença a adição de uma quantidade extra do catalisador HBF₄ para neutralizar toda a base empregada na transesterificação. O produto desta reação foi denominado como OST2 e seu esquema reacional é apresentado na figura 11.

Figura 11 - Esquema reacional genérico da transesterificação e abertura dos anéis oxiranos do óleo de soja epoxidado comercial com o uso de KOH e HBF₄ como catalisadores.



Fonte: A autora.

6.5. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

Todos os produtos foram caracterizados com a técnica de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, por Cromatografia por Permeação em Gel, com exceção do produto OSET1 por ter sido sintetizado somente para confirmar a reação descrita na literatura.

O produto OST1 foi caracterizado também pelo índice de hidroxilas e índice de acidez via titulação ácido-base; pelo índice de viscosidade a partir da reologia; a temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c) pela calorimetria diferencial exploratória e a temperatura de decomposição pela Termogravimetria.

6.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Nesta análise, todos os produtos obtidos foram caracterizados pela técnica de ^1H -RMN, sendo as amostras dissolvidas em uma quantidade suficiente de clorofórmio deuterado para realização da análise do produto. O equipamento usado para todas as análises foi o Bruker 400 MHz utilizando tetrametilsilano (TMS) como padrão de referência.

6.5.2. Cromatografia por Permeação em Gel

Para a análise da cromatografia por permeação em gel, foram pesadas aproximadamente 15 mg das amostras OSET2, OSET3, OSET4, OSET5, OST1, OSEA e OST2 em tubos Eppendorf e enviadas para o Laboratório da Central Analítica de Cromatografia para Exclusão de Tamanho (LASEC). As amostras foram dissolvidas em tetraidrofurano (THF), filtradas com filtro Chromafil Xtra PVDF, e analisadas no equipamento GPCmax Viscotek (modelo VE2001), tendo como fase móvel THF. Foram utilizados os parâmetros descritos na tabela 2 para a determinação das massas molares dos produtos obtidos.

Tabela 2 - Parâmetros da cromatografia por permeação em gel.

Conjunto de colunas	Vazão (ml/min)	Volume de injeção (μL)	Temperatura da coluna ($^{\circ}\text{C}$)	Detector	Temperatura do detector ($^{\circ}\text{C}$)
KF806L,805L,804L,803L	1,000	200,0	45	Índice de Refração	45

Fonte: A autora.

6.5.3. Índice de acidez e índice de hidroxilas

A amostra OST1 teve seu índice de hidroxilas e índice de acidez determinados através de titulometria.

Para o índice de acidez (IA), primeiramente foi padronizado uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH utilizando biftalato de sódio anidro como padrão primário. Foi pesado 1 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionado 12,5 mL de uma solução de éter etílico e etanol em uma proporção 2:1 respectivamente e o indicador de fenolftaleína para determinar o ponto de viragem. As titulações foram feitas em triplicata em uma bureta de 50 mL. Para o cálculo do IA da amostra, foi utilizada a equação 1.

$$\text{Índice de acidez (mgKOH/g amostra)} = \frac{V_a \times M \times MM}{m} \quad (1)$$

Onde:

V_a é o volume gasto da solução padrão de NaOH (mL);

M é a concentração da solução padrão de NaOH (mol.L⁻¹);

MM é a massa molar de KOH (56,1 g.mol⁻¹);

E m é a massa da amostra pesada (g).

Para realizar a análise do índice de hidroxilas (IOH) foi utilizado um método que emprega o uso de refluxo e imidazol visando utilizar reagentes menos tóxicos como a piridina¹⁴.

Para isso, foi preparada em um balão volumétrico de 100 mL, uma solução de acetilação contendo aproximadamente 15 mmol de imidazol, 25 mL de anidrido acético e o restante de N,N-dimetilformamida (DMF). Pesou-se aproximadamente 1,5 g de amostra em um balão de fundo redondo de 100 mL e adicionou-se 5 mL da solução de acetilação e também 25 mL de DMF. O balão foi então colocado sob uma manta de aquecimento, com as vidrarias necessárias para o refluxo de 1 h. Após esse tempo, foi adicionado 10 mL de água deionizada ao sistema e mantido por um período de 10 min. Depois de resfriada, o condensador e o balão foram lavados com 15 mL de iso-propanol.

Para a titulação, foi padronizado uma solução de KOH etanólico 0,5 mol.L⁻¹ com o uso de biftalato de sódio anidro como padrão primário. Foi adicionado o indicador fenolftaleína na amostra e esta foi titulada com a solução padronizada de KOH etanólico em uma bureta de 50 mL. Esse processo foi feito em triplicata e também foi feito um branco para realizar a determinação do IOH, conforme a equação 2.

$$\text{Índice de hidroxilas (mgKOH/g de amostra)} = \frac{(Vb-Va) \times M \times MM}{m} \quad (2)$$

Onde:

Vb é o volume gasto da solução de KOH para titular o branco (mL);

Va é o volume gasto da solução de KOH para titular a amostra (mL);

M é a concentração da solução de KOH (mol.L⁻¹);

MM é a massa molar de KOH (56,1 g.mol⁻¹);

E m é a massa pesada da amostra (g).

6.5.4. Termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória

As técnicas de TGA e DSC foram empregadas na amostra OST1 e OST2 afim de obter-se a temperatura de decomposição (TGA) e as temperaturas de fusão e cristalização (DSC) dos polióis obtidos. Esses dados são de grande importância para caso o poliól seja utilizado como biodiesel ou biolubrificante¹⁵.

Para a realização dessas análises foi pesado cerca de 10 mg dos produtos OST1 e OST2 e enviados para o Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT), sendo utilizados os parâmetros e o equipamento conforme a tabela 3 para TGA e a tabela 4 para DSC, ambos com uma rampa de aquecimento de 20 °C/min, um intervalo de 0 a 600 °C para a TGA e -60 a 100 °C para a DSC.

Tabela 3 - Parâmetros da termogravimetria realizada no poliól OST1 e OST2.

Equipamento	Gás inerte	Vazão de gás (mL/min)	Tipo de panelinha
SDT Q600 TA Instruments	Nitrogênio	100	Platina

Fonte: A autora.

Tabela 4 - Parâmetros da calorimetria diferencial exploratória realizada no poliols OST1 e OST2.

Equipamento	Gás inerte	Vazão de gás (mL/min)	Tipo de panelinha
DSC Q2000 TA Instruments	Nitrogênio	50	Tzero Hermetic

Fonte: A autora.

6.5.5. Análise Reológica

A análise reológica foi feita para a amostra OST1 visando determinar a viscosidade dinâmica e o índice de viscosidade do poliols. Este estudo foi feito em um Reômetro Ares-G2 da TA Instruments equipado com o acessório Peltier com geometria cone/placa de 40 mm. O método empregado foi o de Flow Ramp utilizando uma variação de faixa de cisalhamento de 0 a 300 s⁻¹ por 300 segundos, obtendo um ponto por segundo. As temperaturas utilizadas para a determinação das viscosidades foram de 40 e 100 °C.

6.6. PREPARAÇÃO DA ESPUMA POLIURETANA FLEXÍVEL

Posteriormente a todas as caracterizações realizadas no poliols OST1, este foi utilizado para preparação da espuma poliuretana flexível a partir de uma formulação industrial para espumas poliuretanas flexíveis. As quantidades de cada reagente utilizado estão descritas na tabela 5.

Primeiramente adicionou-se o OST1, após foram adicionados em sequência os reagentes: silicone; água; amina terciária; diclorometano; octanoato de estanho e TDI. Assim que todos os reagentes foram adicionados, o sistema foi agitado manualmente com auxílio de um bastão de vidro para que a reação de polimerização se iniciasse. Ocorreu a etapa de crescimento da poliuretana dentro do frasco, que ficou curando pelo período de 2 dias.

Tabela 5 - Formulação da espuma poliuretana flexível com o polioli OST1.

Reagentes	Poliol	Silicone	Octanoato de Sn	Água	Amina	Diclorometano	TDI
Quantidade (g)	10	0,15	0,65	0,53	0,04	0,75	1,83

Fonte: A autora.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. SÍNTESE DOS POLIÓIS

Os produtos obtidos das reações de transesterificação e abertura de anel oxirano foram caracterizados por $^1\text{H-RMN}$ para confirmação da reação, além do espectro para o OSE a fim de comparação com os produtos. Já na cromatografia por permeação em gel, apenas os produtos OSET2, OSET3, OSET4, OSET5, OSEA, OST1, OST2 e o OSE foram caracterizados por esta técnica, uma vez que o OSET1 preparado com metanol não era um produto de interesse devido não ser preparado com um álcool bifuncional e ter uma pequena cadeia, conseqüentemente uma menor massa molar numérica.

Os polióis OST1 e OST2 como sofreram tanto a transesterificação quanto a abertura de epóxido pelo álcool de interesse, 1,4 - butanodiol, foram feitas as análises térmicas dos mesmos através da termogravimetria e calorimetria diferencial exploratória para determinar se estes produtos poderiam ser usados com outras funções como na produção de biolubrificante. Por questão de tempo e da situação pandêmica do momento, apenas o OST1 teve a análise reológica e os índices de acidez e hidroxilas determinados, a fim de preparar a espuma poliuretana flexível.

Para melhor visualização dos dados posteriores, a tabela 6 mostra as nomenclaturas dadas aos produtos e seu respectivo método de obtenção.

Tabela 6 – Nomenclaturas e métodos de obtenção dos polióis de fonte renovável.

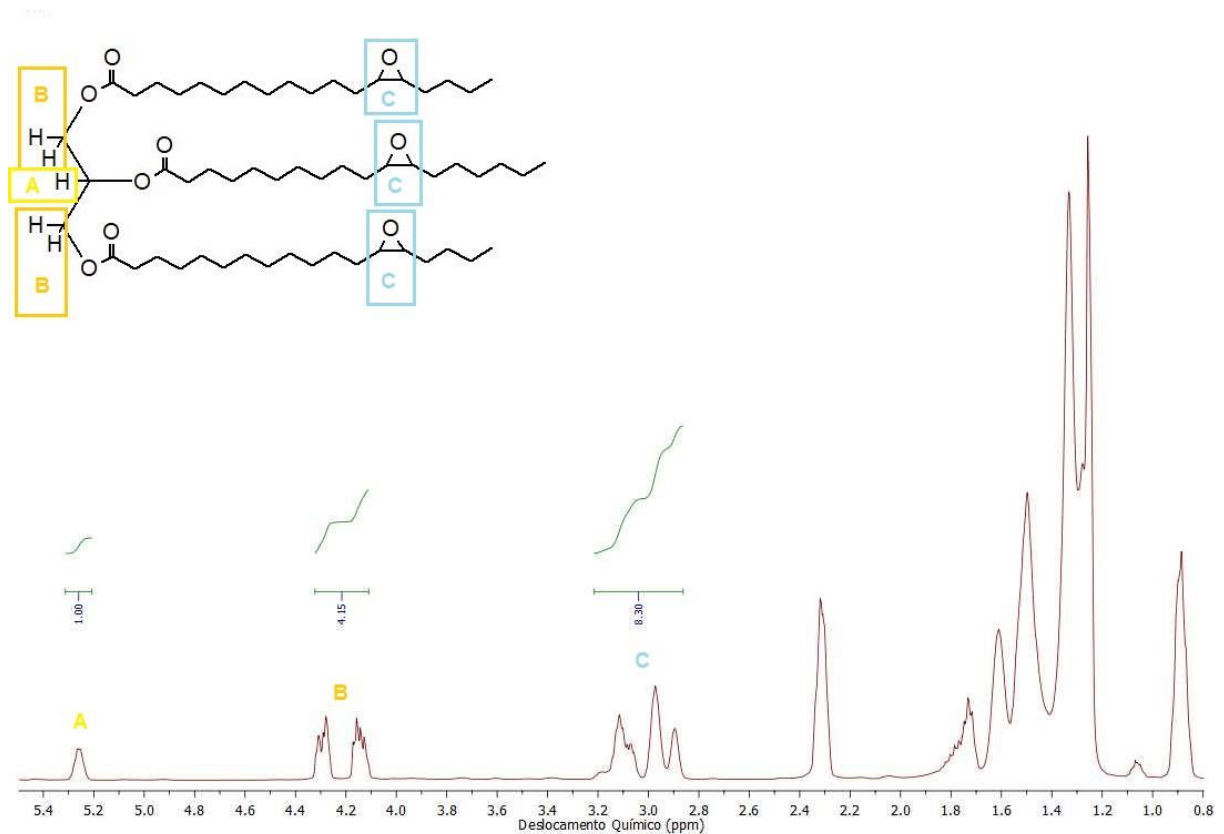
Nomenclaturas	Álcool Empregado	Método
OSET1	Metanol	Transesterificação com NaOH
OSET2	Dietilenoglicol	Transesterificação com NaOH
OSET3	1,2 - Propilenoglicol	Transesterificação com NaOH
OSET4	1,4 - Butanodiol	Transesterificação com NaOH
OSET5	1,4 - Butanodiol	Transesterificação com KOH
OST1	1,4 - Butanodiol	Transesterificação e abertura de Anel com H ₂ SO ₄
OSEA	1,4 - Butanodiol	Abertura de Anel com HBF ₄
OST2	1,4 - Butanodiol	Transesterificação com KOH e abertura de Anel com HBF ₄

Fonte: A autora.

7.2. ¹H-RMN

O espectro de ¹H-RMN do OSE, representado na figura 12, mostra os sinais característicos para o óleo, estes são os dos hidrogênios do triglicerídeo (A e B) que estão em 5,2 e entre 4,0 e 4,5 ppm, respectivamente, e os sinais dos hidrogênios referentes aos anéis oxiranos (C) entre 2,8 e 3,2 ppm.

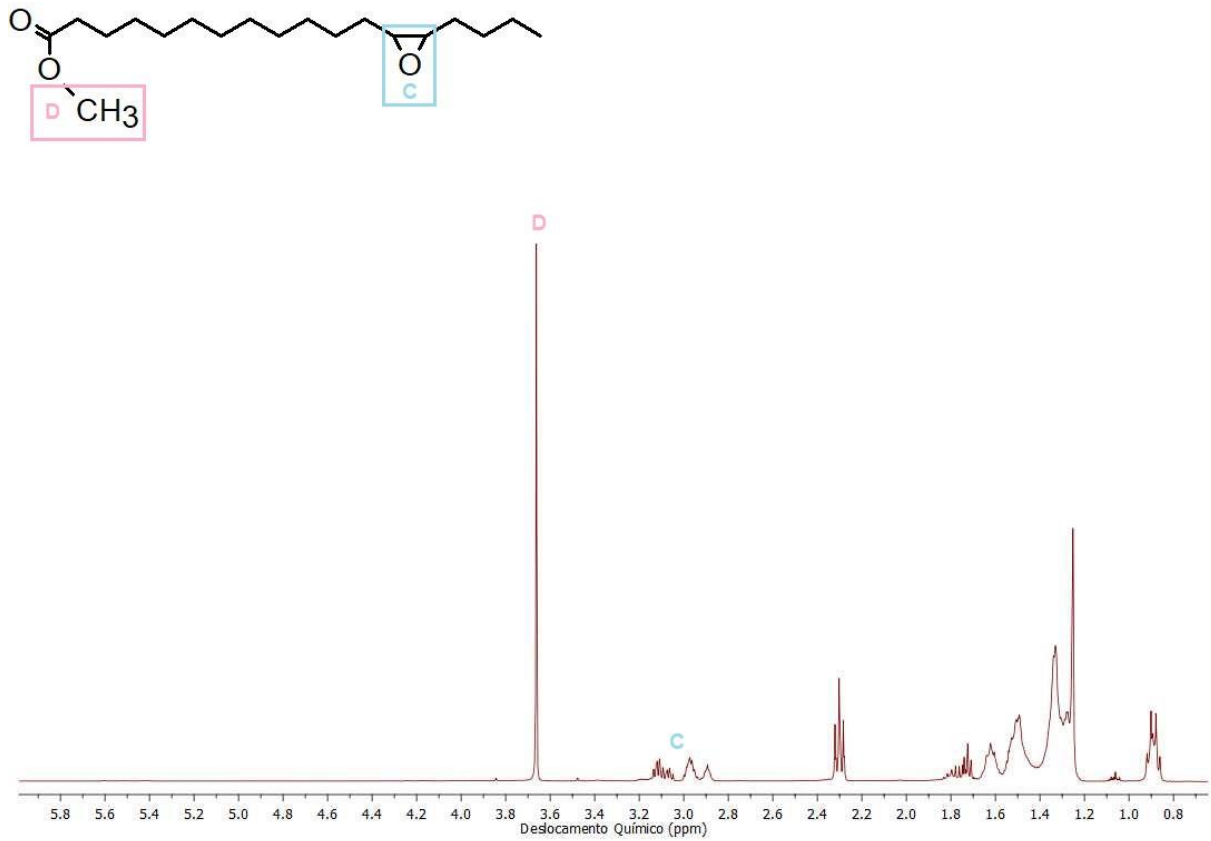
Figura 12 - Espectro de ^1H -RMN do OSE.



Fonte: A autora.

No espectro de ^1H -RMN do produto OSET1, mostrado na figura 13, foi observado um novo sinal referente aos hidrogênios da metila (D) inserida pela reação de transesterificação. Nota-se que os sinais correspondentes ao triglicérido não foram encontrados no espectro do produto, concluindo que a reação de transesterificação foi completa. Os sinais referentes aos epóxidos, identificados pela letra C na figura, mostram que os mesmos foram conservados após a reação.

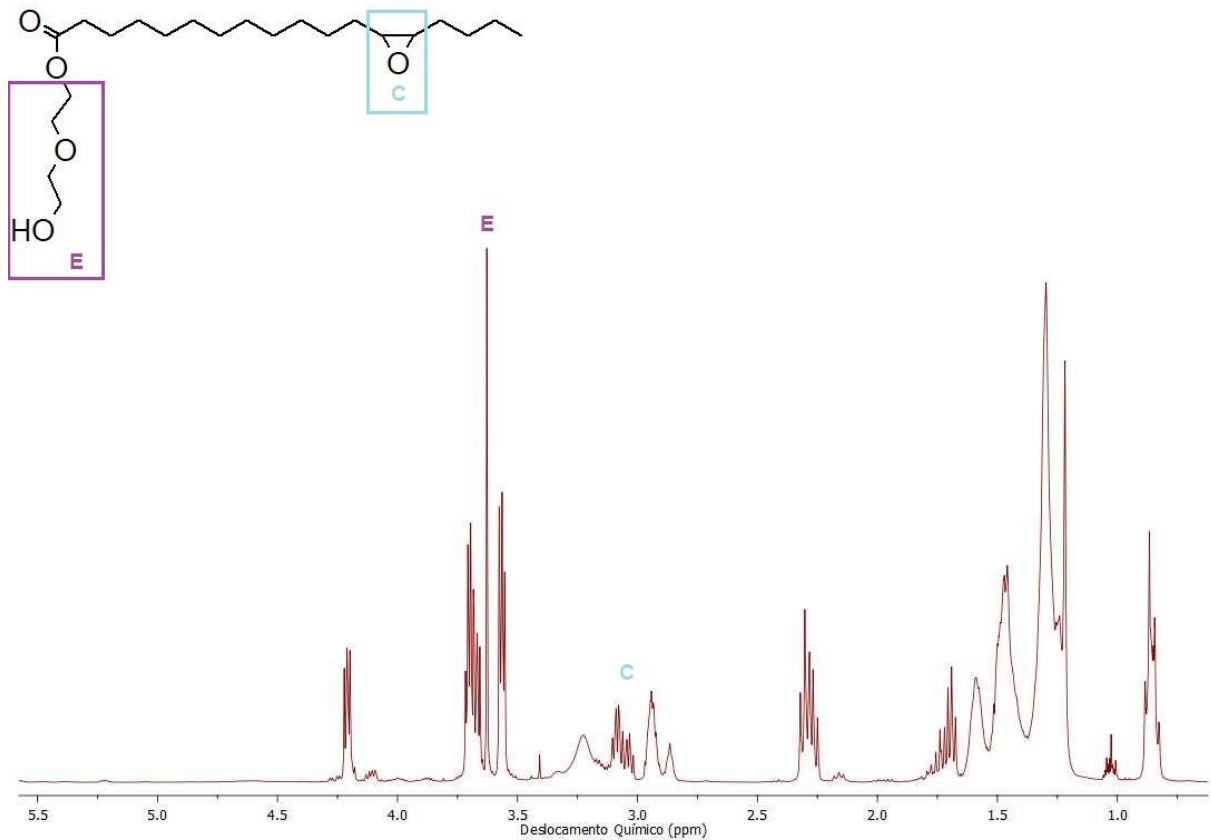
Figura 13 - Espectro de ^1H -RMN da amostra OSET1.



Fonte: A autora.

O espectro de ^1H -RMN do produto OSET2 (figura 14) identifica que a reação de transesterificação utilizando dietilenoglicol foi completa, pois apresenta um novo sinal referente ao álcool bifuncional (E) entre 3,6 e 3,8 ppm e o desaparecimento dos sinais típicos do triglicerídeo em 5,2 e entre 4,0 e 4,5 ppm. Os sinais de 2,8 a 3,2 ppm (C) e a integração dos picos mostram que os epóxidos foram preservados após a síntese.

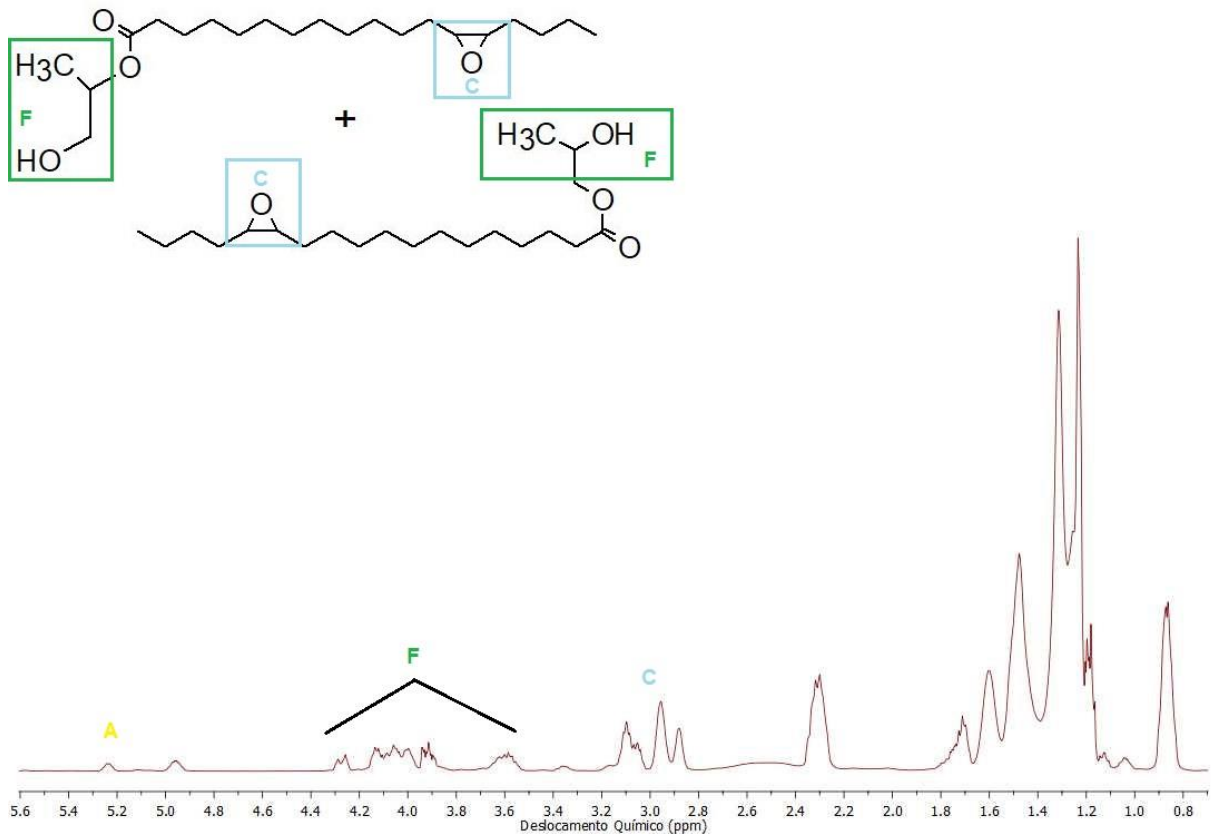
Figura 14 - Espectro de ^1H -RMN do produto OSET2.



Fonte: A autora.

No espectro de ^1H -RMN do produto OSET3 (figura 15), é possível identificar novos sinais que indicam a presença do 1,2 – propilenoglicol (F), assegurando que a reação de transesterificação ocorreu, porém não por completo, pois ainda é possível ver o sinal em 5,2 ppm referente ao hidrogênio metilênico do triglicerídeo (A), isto pode ter ocorrido pelo fato de que uma das hidroxilas do álcool ser secundária, dificultando a ocorrência da reação.

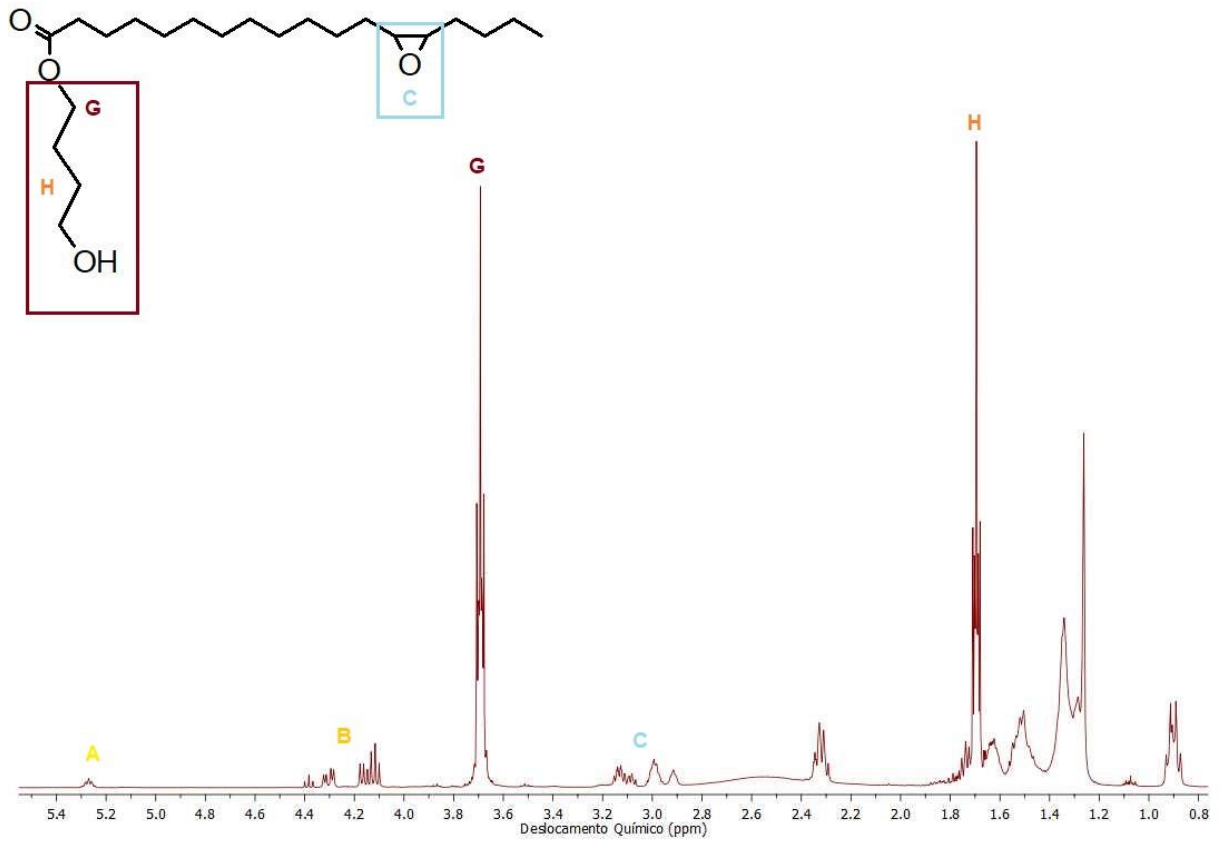
Figura 15 - Espectro de ^1H -RMN do produto OSET3.



Fonte: A autora.

O espectro de ^1H -RMN do produto OSET4, figura 16, mostra que a reação de transesterificação não ocorreu pois não houve o desaparecimento dos sinais típicos do triglicerídeo em 5,2 e entre 4,2 e 4,4 ppm (A e B). Os sinais identificados pelas letras G e H mostram o 1,4 – butanodiol que não reagiu. Essa reação foi realizada mais uma vez e foi obtido o mesmo resultado, isto pode ter ocorrido pelo fato da reação ser a temperatura ambiente e não ter atingidos as condições necessárias para que ocorresse a transesterificação do OSE.

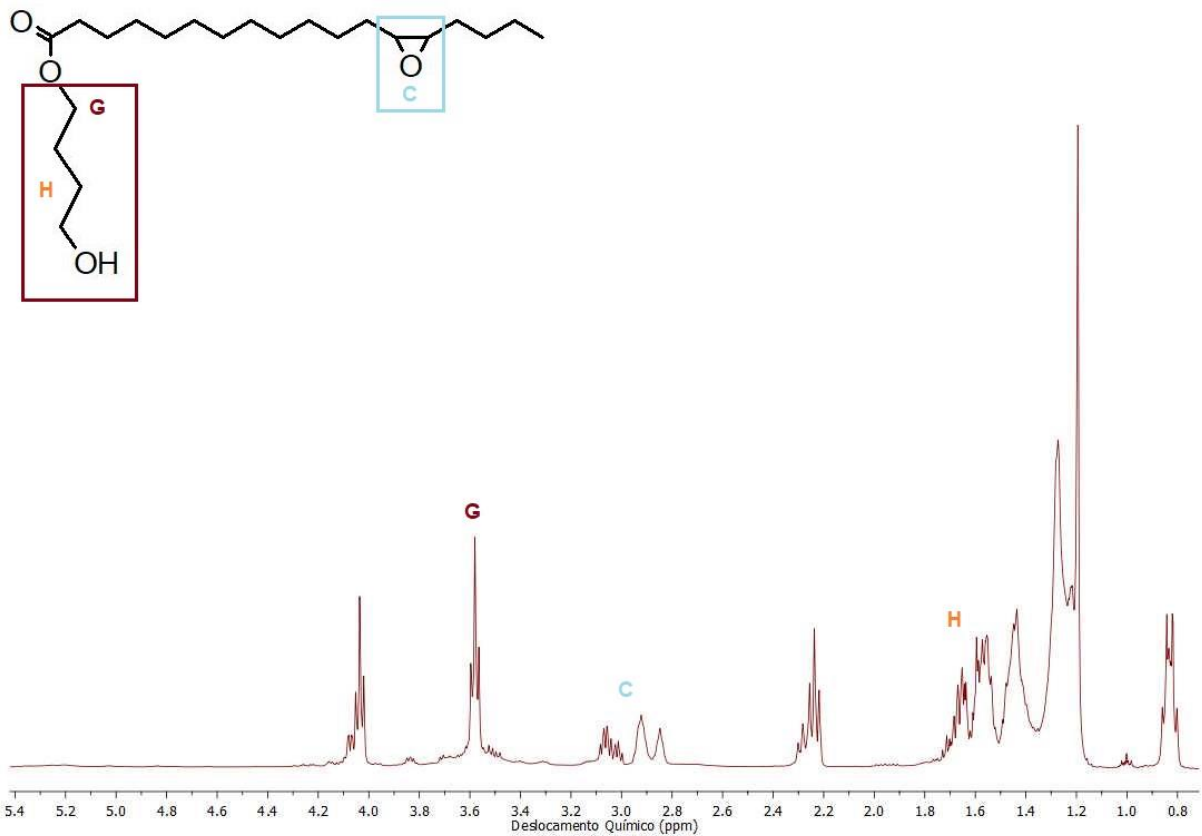
Figura 16 - Espectro de ^1H -RMN da amostra OSET4.



Fonte: A autora.

O espectro de ^1H -RMN do OSET5, figura 17, mostra que a reação de transesterificação com KOH como catalisador e utilizando a temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ foi bem-sucedida, pois os sinais relacionados ao triglicerídeo não foram observados. Também se observam os sinais do 1,4 – butanodiol identificados pelas letras G e H e também os sinais respectivos aos anéis oxiranos indicados pela letra C em 2,8 a 3,2 ppm que foram em sua maioria conservados após o término da reação.

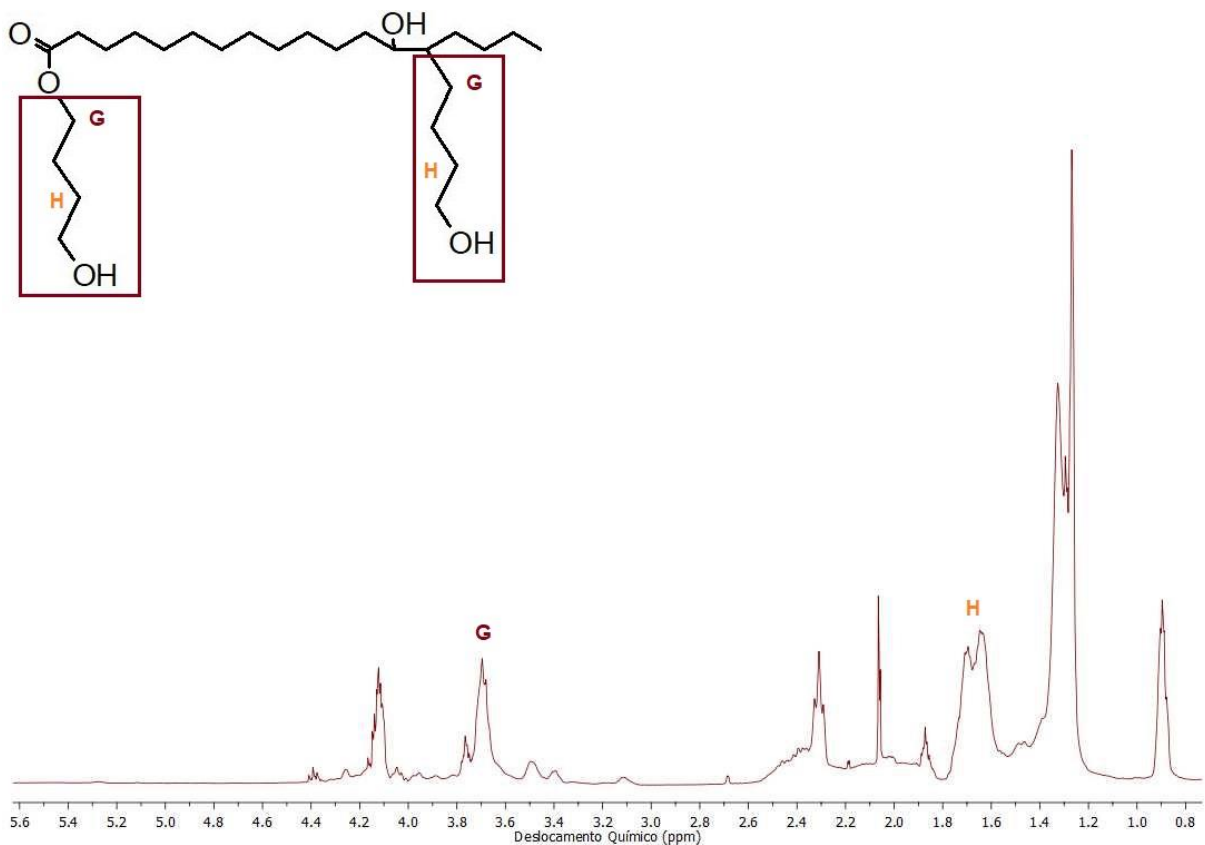
Figura 17 - Espectro de ^1H -RMN da amostra OSET5.



Fonte: A autora.

O espectro de ^1H -RMN do produto OST1 apresentado na figura 18, mostra que a reação de abertura do anel oxirano assim como a transesterificação do óleo de soja epoxidado comercial foi completa. Tanto os sinais característicos do triglicerídeo em 5,2 e entre 4,0 a 4,5 ppm, assim como os sinais dos epóxidos em 2,8 a 3,2 ppm não foram observados. Nota-se os sinais respectivos ao 1,4 – butanodiol introduzido no óleo de soja indicados pelas letras G e H.

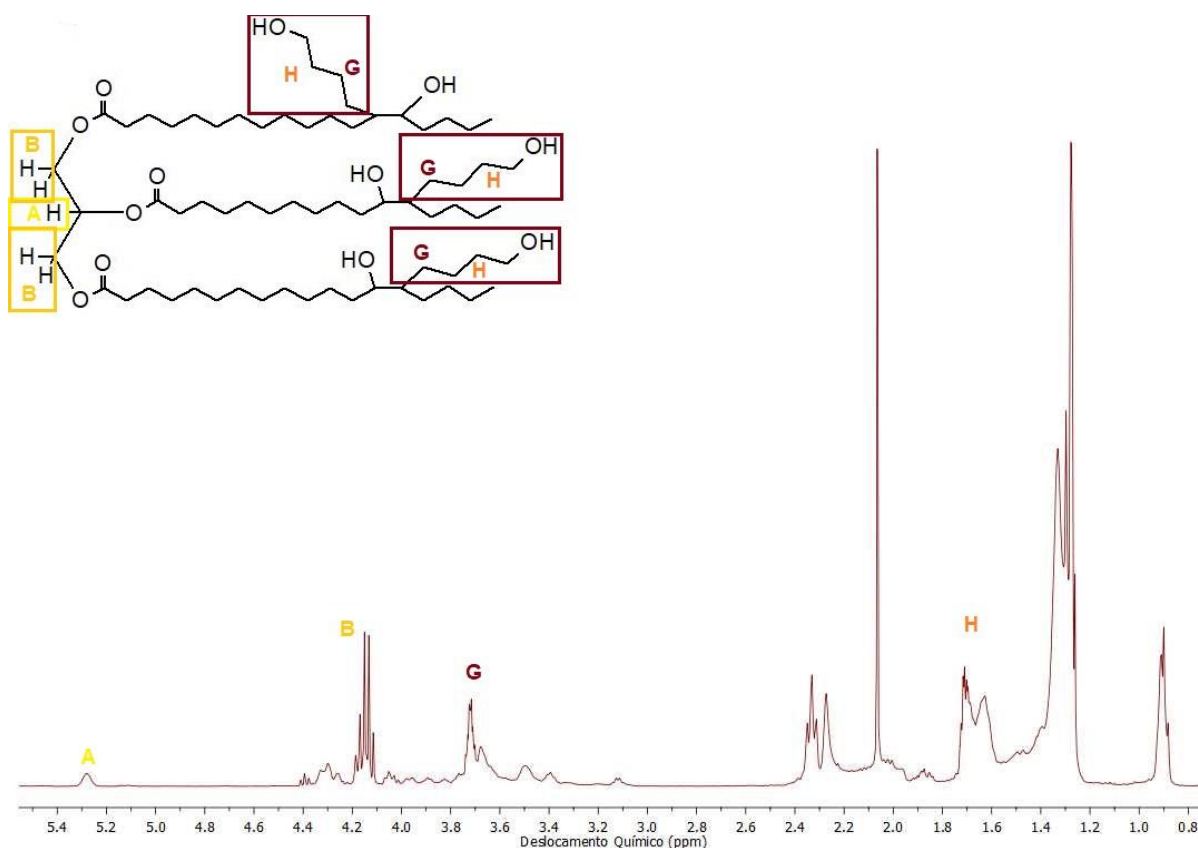
Figura 18 - Espectro de ^1H -RMN do produto OST1.



Fonte: A autora.

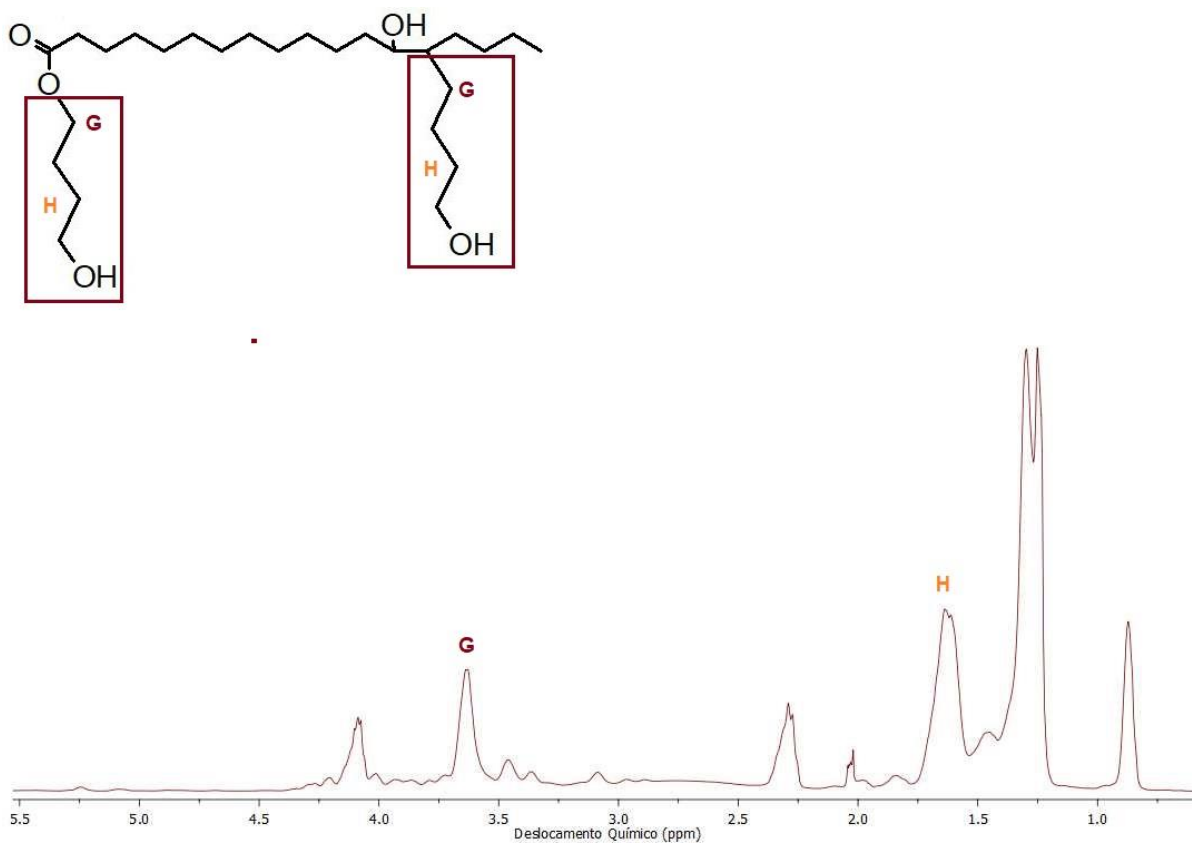
O produto OSEA apresentou o espectro de ^1H -RMN analisado na figura 19. O espectro mostra os sinais identificados pelas letras A e B que são os sinais respectivos dos hidrogênios do triglicerídeo. Nota-se que não há sinais entre 2,8 e 3,2 ppm que são sinais característicos dos epóxidos, sendo assim a reação foi eficaz para abertura dos anéis oxirano e para conservação dos triglicerídeos do óleo de soja epoxidado comercial.

Figura 19 - Espectro de ^1H -RMN do produto OSEA.



Fonte: A autora.

O espectro de ^1H -RMN do OST2 (figura 20) mostra que as reações sucessivas de transesterificação por KOH e temperatura de 150 °C e abertura do anel oxirano por HBF_4 foram completas, pois não há os sinais característicos dos hidrogênios do triglicerídeo (de 4,0 a 4,5 ppm e 5,2 ppm) assim como não há os sinais dos hidrogênios relativos aos epóxidos (de 2,8 a 3,2 ppm). Em contrapartida, pode-se observar no espectro, os novos sinais referentes ao 1,4 – butanodiol inserido no óleo de soja epoxidado comercial, estes sinais estão identificados pelas letras G e H.

Figura 20 - Espectro de ^1H -RMN do produto OST2.

Fonte: A autora.

7.3. GPC

A partir da análise GPC foram obtidas as massas molares numéricas (M_n) dos produtos formados. Os valores determinados de M_n e a dispersidade (ρ) referente a distribuição das massas molares dos produtos OSET2, OSET3, OSET4, OSET5, OSEA, OST1, OST2 e do material de partida (OSE) estão descritos na tabela 6.

Tabela 7 - Massas molares numéricas e dispersidade dos produtos formados.

	OSET2	OSET3	OSET4	OSET5	OSEA	OST1	OST2	OSE
M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	661	904	1731	671	2011	1220	2266	1793
ρ	1,273	1,377	1,019	1,036	1,039	1,402	1,167	1,142

Fonte: A autora.

Por estes dados nota-se que os produtos OSET2, OSET3 e OSET5 têm massas molares numéricas bem inferiores ao do óleo de partida (OSE), isto é explicado pois na reação de transesterificação há a perda de uma molécula de glicerol referente ao triglicerídeo do óleo, com isto, foi novamente confirmado que estas reações ocorreram de forma eficaz.

Quando comparada a Mn do produto OSET4 e do OSE, percebe-se que elas são bem similares, indicando que a reação de transesterificação não se sucedeu, assim como já havia sido identificado pelo espectro de $^1\text{H-RMN}$ do OSET4.

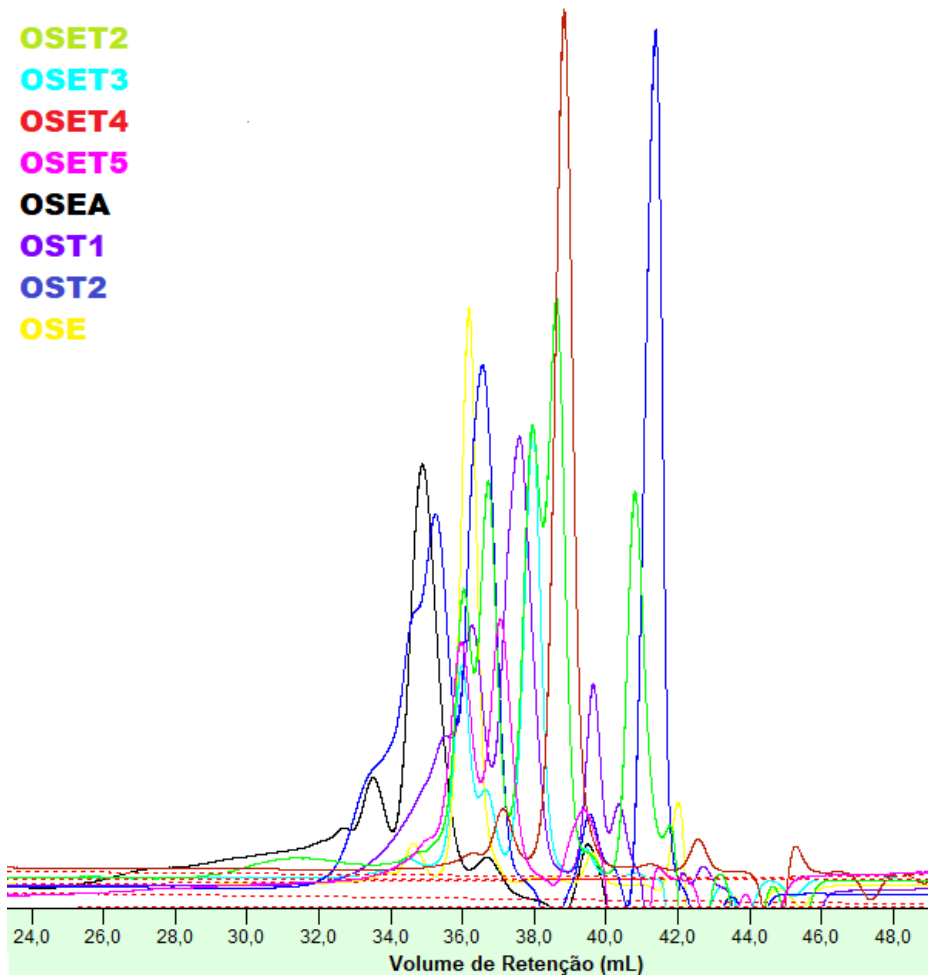
O aumento da Mn do produto OSEA apontou que houve a abertura dos anéis oxiranos com o 1,4 – butanodiol e que os triglicerídeos do óleo foram preservados, da mesma forma que o espectro de $^1\text{H-RMN}$ indicou.

O produto OST1 obteve uma massa molar numérica inferior à do óleo de soja epoxidado e também foi o que apresentou maior dispersidade comparado às outras amostras, isto se deve ao fato da reação ser realizada com ácido sulfúrico concentrado, podendo o óleo sofrer reações paralelas de oxidação e ou eterificação, formando cadeias menores ou maiores e, conseqüentemente uma maior dispersidade do polioli.

Já o OST2 obteve uma maior massa molar numérica em relação ao OSE, porém abaixo do necessário para utilização do mesmo na preparação de espumas poliuretanas flexíveis que deve ser um valor maior que 3000 g.mol^{-1} ⁷.

Para comparação dos volumes de retenção das amostras, tem-se os cromatogramas sobrepostos de cada amostra, representado pela figura 21. Nele observou-se que o composto com menor volume de retenção foi o OST2 e o com maior volume de retenção foi o do OSET2, conforme era esperado.

Figura 21 - Cromatograma do OSE e dos polióis sintetizados.



Fonte: A autora.

7.4. IA e IOH

A partir da padronização da solução de NaOH, determinou-se $0,06254 \text{ mol.L}^{-1}$ a concentração da solução preparada. Conhecendo este valor, as massas pesadas e os volumes obtidos da titulação ácido-base, foi determinado o índice de acidez do OST1 utilizando a equação 1, resultando em $9,48 \text{ mg KOH/g}$ de amostra. Este valor relativamente alto é efeito do uso de H_2SO_4 concentrado como catalisador, pois mesmo realizando o tratamento do poliál com solução saturada de NaCl, é possível que se tenha resíduos do ácido sulfúrico no meio. Os valores obtidos para determinação do IA estão representados na tabela A-1 (apêndice A).

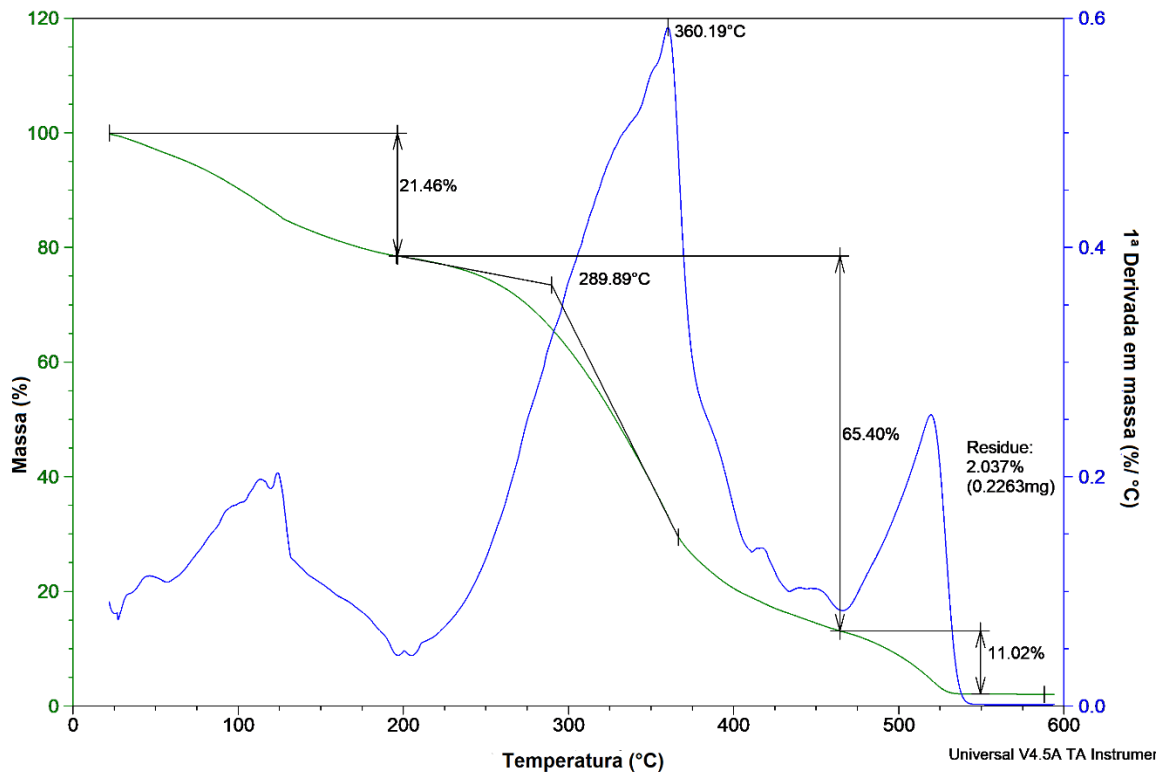
Já para o IOH obteve-se uma concentração de $0,5760 \text{ mol.L}^{-1}$ para a solução padronizada de KOH etanólico. Foi então determinado um índice de hidroxilas de $32,84 \text{ mg KOH/g}$ de amostra para o OST1 utilizando a equação 2, considerando os

valores de massas de amostra pesadas, os volumes obtidos dos brancos e também os volumes referentes a amostra, que estão dispostos na tabela A-2 (apêndice A). Com o IOH determinado, foi feito o cálculo utilizando as massas molares do KOH e do OST1 (determinada por GPC) para obter a funcionalidade do polioliol, que resultou em uma funcionalidade de aproximadamente 1. Este valor está abaixo do esperado, já que o polioliol deveria ter funcionalidade igual 3, por causa das adições de 1,4 – butanodiol através das reações de transesterificação e abertura dos anéis oxiranos. Este resultado está atrelado as reações paralelas, como reações de hidrólise, que podem ocorrer devido ao uso do H₂SO₄.

7.5. TGA e DSC

Na análise termogravimétrica (Figura 22) foram identificados três processos de perda de massa para o composto OST1. O primeiro processo de perda de massa está na faixa de 0 a 200 °C e é resultante da evaporação de resquícios de solvente e água que possam ter ficado na amostra. O segundo processo está na faixa de 200 a 460 °C e é referente a degradação do polioliol, sendo sua temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) de 290 °C e 360 °C a temperatura em que se tem a maior taxa de decomposição do produto. O terceiro processo de perda de massa ocorre na faixa de 460 a 540 °C sendo principalmente produtos da decomposição do OST1 já que acontece em altas temperaturas.

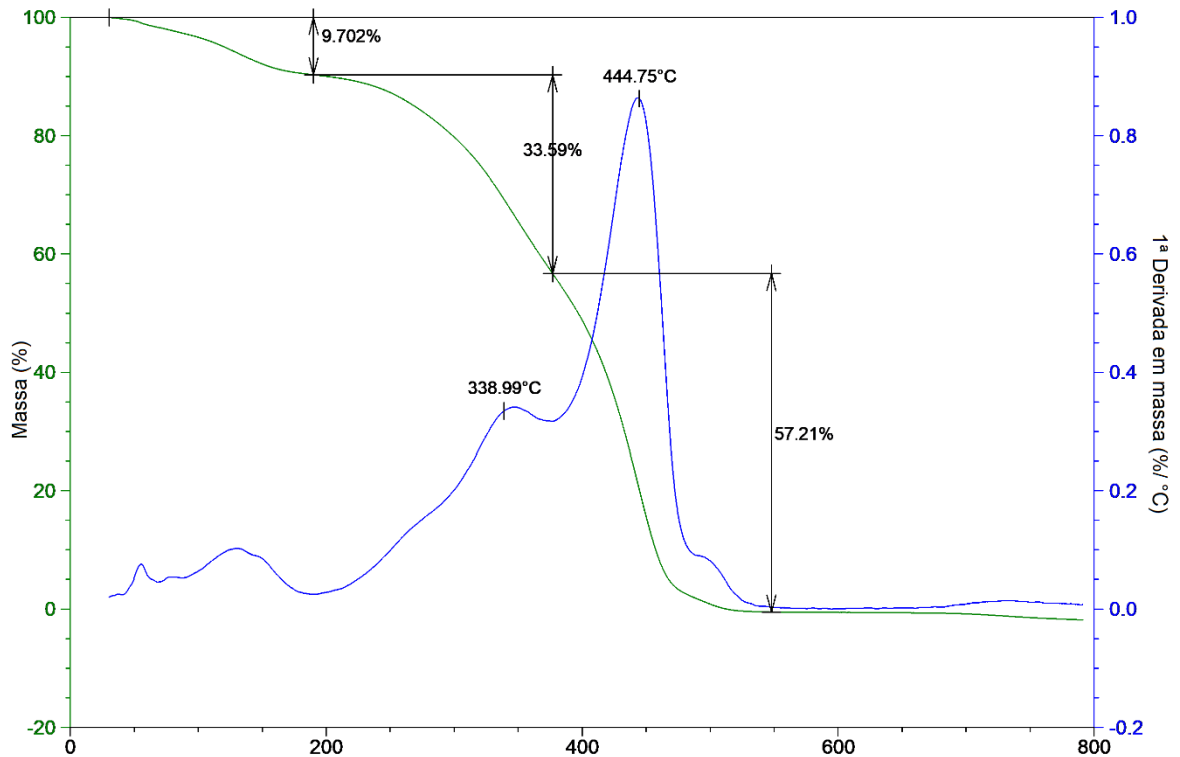
Figura 22 - Termograma do produto OST1.



Fonte: A autora.

Para o produto OST2 a análise termogravimétrica apresentou três processos de perda de massa (Figura 23). No primeiro ocorre uma perda de 9,70 % da massa referente aos voláteis. No segundo processo, que tem a T_{onset} em 285,22 °C e a máxima temperatura de perda de massa em 339 °C, é relativo a perda dos substituintes gerados pelas reações de transesterificação e abertura de anel oxirano do OSE (34%). Já o terceiro processo se refere à degradação da cadeia do polioli (57%), sendo a maior taxa de perda de massa ocorrendo temperatura de 444,75 °C.

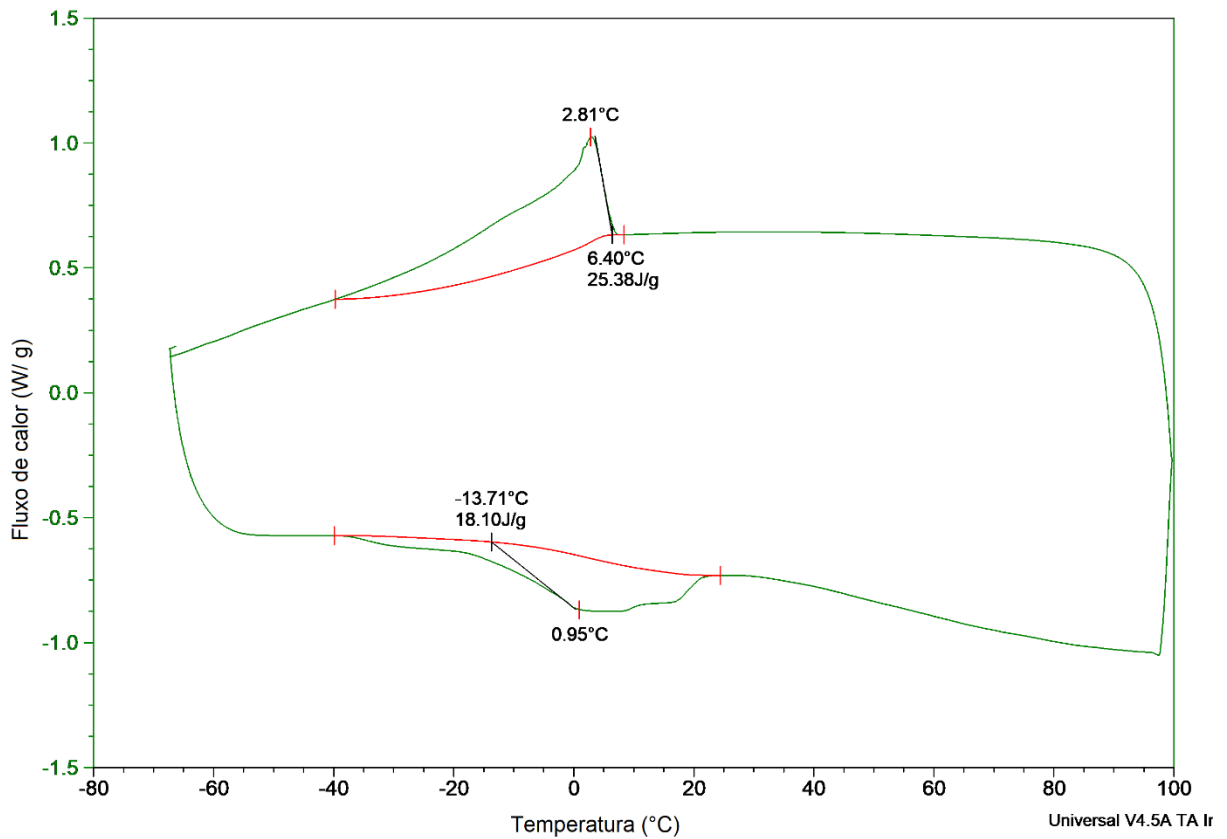
Figura 23 - Termograma do produto OST2.



Fonte: A autora.

Na curva calorimétrica DSC do OST1 (figura 24) foi determinado no resfriamento que o composto inicia sua cristalização a uma temperatura de 6,40 °C e continua a cristalizar por um grande intervalo de temperatura (até -60 °C). No aquecimento o poliál funde próximo de -40 °C e continua o processo de fusão até aproximadamente 20 °C, sendo sua temperatura máxima de fusão em 0,95° C. Esse comportamento é característico para produtos derivados de matérias-primas naturais como o óleo de soja.

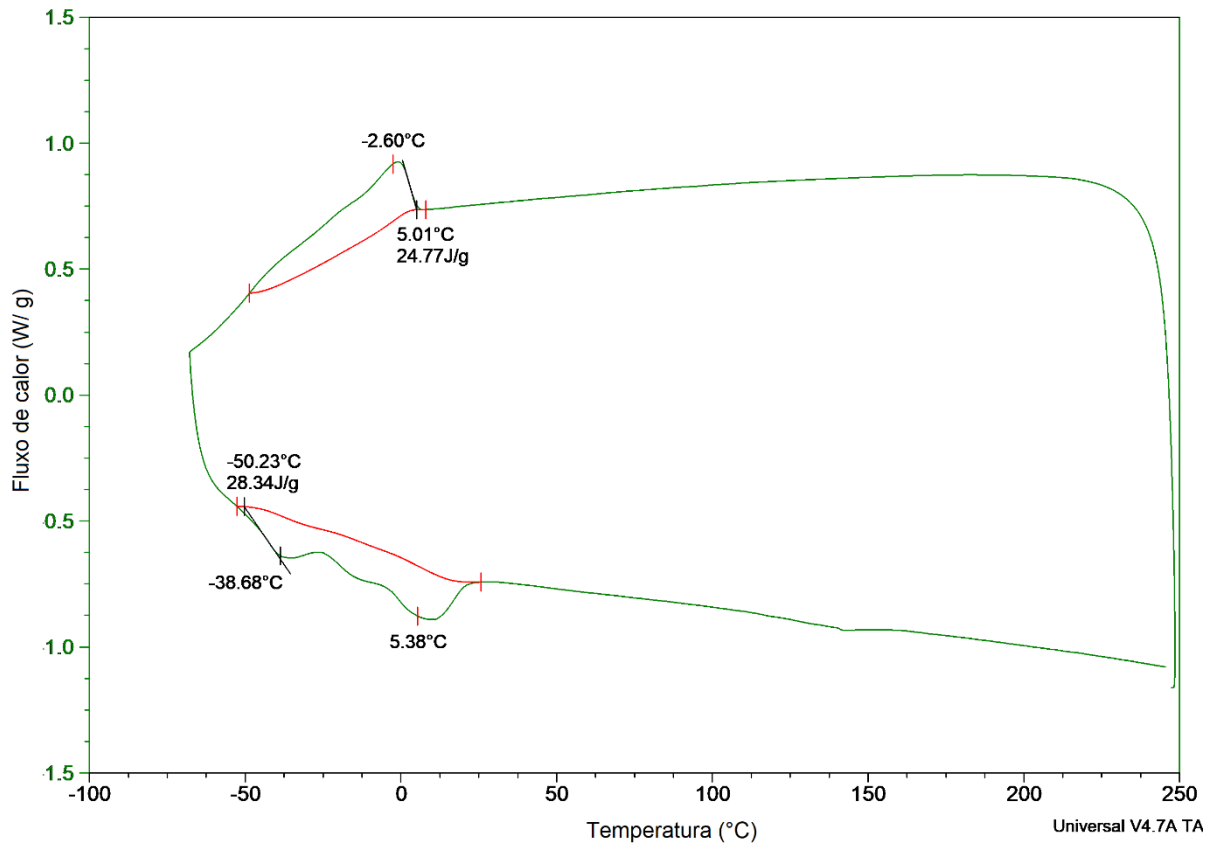
Figura 24 - Curva calorimétrica do produto OST1.



Fonte: A autora.

A curva calorimétrica de DSC do produto OST2 (figura 25) apresenta início de cristalização em 5,01 °C e continua o processo de cristalização até aproximadamente -50 °C. Na curva de aquecimento o polioliol começa a fundir em uma temperatura próxima a -50 °C, tendo dois picos de fusão, o primeiro em -38,68 °C e o segundo em 5,38 °C, indicando uma heterogeneidade da amostra.

Figura 25 - Curva calorimétrica do produto OST2.



Fonte: A autora.

Apesar dos dois produtos se decomporem em temperaturas mais elevadas, eles não poderiam ser utilizados para a produção de biolubrificante, visto que começam a cristalizar em temperaturas consideráveis, como 6,40 e 5,01 °C sendo um problema para locais com temperaturas mais frias.

7.6. ANÁLISE REOLÓGICA

Com a reologia do OST1 foi determinada as viscosidades dinâmicas nas temperaturas de 40 °C e 100 °C obtendo-se os valores de 246,5 cP e 15,3 cP respectivamente. Estes valores estão de acordo com o esperado, visto que com um aumento da temperatura a viscosidade dinâmica do fluido diminui. Para fins de comparações, admitindo que a densidade do OST1 é igual a 1 kg.m³ para determinar o índice de viscosidade. O valor obtido de acordo com a norma DIN 51563 seria de 40, valor muito abaixo do necessário para o uso do polioli na produção de

biolubrificante, já que o valor mínimo indicado para o índice de viscosidade neste uso é de 100 ¹⁶.

7.7. SÍNTESE DA ESPUMA POLIURETANA FLEXÍVEL

A espuma poliuretana flexível feita a partir da formulação já descrita anteriormente, utilizando o OST1 como polioli pelo fato de terem sido realizadas todas as caracterizações necessárias para síntese e ter obtido resultados satisfatórios, apresentou um aspecto visual adequado para uma espuma flexível logo após a reação de cura (cerca de duas horas), porém, após 24h tornou-se esfarelenta e extremamente quebradiça. Este resultado pode ser explicado devido à baixa massa molar do polioli OST1, que tem como massa molecular 1220 g.mol^{-1} sendo que o mínimo para a preparação de uma espuma poliuretana flexível segundo a literatura é de 3000 g.mol^{-1} ⁶. Outro fator que pode ser considerado é o baixo índice de hidroxilas (32,84 mg KOH/ g de amostra) conforme descrito também na literatura⁶. A figura 26 apresenta uma foto da espuma logo após a mesma passar por um processo de cura de 2 dias e ser desenformada.

Figura 26 - Foto da espuma poliuretana flexível feita a partir do polioli OST1.



Fonte: Aluna de mestrado do professor Cesar, Paola Stradolini.

8 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Para avaliação de custos, foi consultado o catálogo da empresa Sigma Aldrich (Merck) para obter os valores e as quantidades dos reagentes empregados para a produção do polioli OST2 que alcançou a maior massa entre os polióis produzidos¹⁷. Também foram obtidos o valor e a quantidade do polipropileno glicol de massa molar de aproximadamente 4000 g/mol, sendo este, o polioli de fonte fóssil mais empregado na produção de espumas flexíveis de poliuretana^{9,17}. Assim, na tabela 8 encontram-se os reagentes, suas quantidades e custos e seu custo unitário (R\$/g).

Tabela 8 – Custo por unidade de cada reagente utilizado na produção do polioli OST2 e do polioli de origem fóssil.

Reagente	Quantidade (g)	Custo (R\$)	Custo unitário (R\$/g)
OSE	1000	926	0,926
1,4 -Butanodiol	100	454	4,54
KOH	1000	285	0,285
HBF ₄	25	4124	164,96
Polipropileno Glicol	250	714	2,856

Fonte: Adaptado de Sigma Aldrich.

Após isso, foi calculado o custo total para produção de 10 g do polioli OST2 (tabela 9), indicando que o valor agregado a sua produção é em torno de R\$ 102, enquanto 10 g do polipropileno glicol é aproximadamente R\$ 30, um valor bem abaixo do encontrado para o polioli de fonte renovável, isto porque o óleo de soja epoxidado necessita passar por diversas modificações químicas para se conseguir características de um polioli com uso em espumas flexíveis de poliuretana.

Tabela 9 - Custo total para produzir 10 g do polioliol OST2.

OSE	1,4 – Butanodiol	KOH	HBF4	Total (R\$)
10 g	18,70 g	0,03 g	0,05 g	-
R\$ 9,26	R\$ 83,54	R\$ 0,01	R\$ 8,25	101,06

Fonte: Adaptado de Sigma Aldrich.

9 CONCLUSÃO

Neste projeto foram feitas diversas reações tanto de transesterificação como abertura de anéis oxiranos no óleo de soja epoxidado comercial para obtenção de um polioliol de fonte renovável que seria utilizado na preparação de espumas poliuretanas flexíveis. No entanto, apenas alguns destes polióis obtiveram características mais próximas para a síntese da espuma flexível de poliuretana.

O produto OST1 foi utilizado em uma formulação de espumas de PU flexível após ter sido caracterizado pelas técnicas de ¹H-RMN, GPC, IA, IOH, TGA, DSC e reologia, porém devido sua baixa massa molar e baixo índice de hidroxilas, a espuma não manteve sua estabilidade, ficou esfarelenta e quebradiça. As análises térmicas e reológicas desse produto, mostraram que o mesmo não pode ser usado na produção de biolubrificante em geral, devido sua alta temperatura de cristalização e baixo índice de viscosidade.

O produto OST2 obteve características melhores quanto a massa molar comparado ao OST1, também foi possível caracterizá-lo por outras técnicas como: ¹H-RMN, TGA, DSC. Apesar disso, pela situação de pandemia da COVID-19 não foi possível realizar as análises de índice de acidez e índice de hidroxilas, essenciais para o seu uso na síntese de espumas PU flexíveis, inviabilizando esse processo. Porém suas análises térmicas também evidenciaram que o polímero não pode ser utilizado para biolubrificante devido a temperatura de cristalização ser em torno de 2-5°C.

Mesmo que a síntese da espuma poliuretana flexível fosse bem-sucedida com algum dos polióis formados, a questão econômica ainda seria um problema a ser discutido. Isto porque mesmo utilizando uma matéria-prima que é um recurso natural vasto em nosso país, todas as reações e tempo de produção para sintetizar o polioliol de fonte renovável tornam o valor do produto muito alto, quando comparado ao polioliol provindo da petroquímica.

10 REFERÊNCIAS

1. BRASIL. **Guia Prático para Buscas de Patentes**. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/assuntos/informacao/guia-pratico-para-buscas-de-patentes>. Acesso em: 18 out. 2021;
2. PATENTSCOPE. **PESQUISA SIMPLES**. Disponível em: <https://patentscope.wipo.int/search/pt/search.jsf>. Acesso em: 18 out. 2021;
3. PATENTSCOPE. WO2007095713 - **COMPOSIÇÃO PARA PREPARAR UMA ESPUMA À BASE DE POLIURETANO BIODEGRADÁVEL E UMA ESPUMA DE POLIURETANO BIODEGRADÁVEL**. Disponível em: https://patentscope.wipo.int/search/pt/detail.jsf?docId=WO2007095713&tab=PCDESCRIPTION&_cid=P21-KVJXTU-60494-1. Acesso em: 03 nov. 2021;
4. SCIFINDER®. **Research Topic Candidates**. Disponível em: <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>. Acesso em: 26 nov. 2021
5. EMBRAPA. **Soja em números (safra 2020/21)**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/soja/cultivos/soja1/dados-economicos>. Acesso em: 20 out. 2021;
6. BAUMANN, Horst; BÜHLER, Matthias; FOCHEM, Heinz; HIRSINGER, Frank; ZOEBELEIN, Hans; FALBE, Jürgen. **Natural Fats and Oils—Renewable Raw Materials for the Chemical Industry**. Angewandte Chemie International Edition In English, [S.L.], v. 27, n. 1, p. 41-62, jan. 1988. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.198800411>;

7. PETROVIĆ, Z. S.; **Polyurethanes from Vegetable Oil**. Polymer Reviews, 48:109–155, 2008, London;
8. ENGINEERING, Eurochem. **Epoxidation of soybean oil to obtain ESBO**. Disponível em: <https://www.eurochemengineering.com/Epoxidation-of-soybean-oil-to-obtain-ESBO.aspx>. Acesso em: 03 nov. 2021.
9. Vilar, W.; **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**; Vilar Consultoria; 3a ed.; Rio de Janeiro, 2002;
10. Liu, W.; Duan, F.; Bi, Y.; **Fast and simple transesterification of epoxidized soybean oil to prepare epoxy methyl esters at room temperature**. Royal Society of Chemistry Adv., 2018, 8, 13048-13053;
11. VERONESE, Vinícius Bassanesi. **Correlação entre estrutura e propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais**. 2009. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
12. Hwang, Hong-sik; Erhan, Sevim Z. **Modification of Epoxidized Soybean Oil for Lubricant Formulations with Improved Oxidative Stability and Low Pour Point**. Jaocs. Peoria, p. 1179-1184. jan. 2001;
13. Kurańska, Maria et al. **Effect of homogeneous catalysts on ring opening reactions of epoxidized cooking oils**. Journal Of Cleaner Production, [s.l.], v. 230, p.162-169, set. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.096>;

14. FERNANDES, Edson; VICENTE, Jéssica; CRUZ, Rogério; NELE, Márcio; NUNES, Érika; COSTA-FÉLIX, Rodrigo. **A methodology free of pyridine for measuring hydroxyl value in polymers and oils**. Polymer Testing. Rio de Janeiro, p. 16-20. nov. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014294181300216X?via%3Dihub>. Acesso em: 21 out. 2021;

15. LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. BIODIESEL: **PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS**. Química Nova, Salvador, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, jul. 2009.

16. WEBSTORE, Ansi. **DIN 51563**. Disponível em: <https://webstore.ansi.org/standards/din/din515631976>. Acesso em: 04 nov. 2021.

17. ALDRICH, Sigma. **Catálogo de Produtos**. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt>. Acesso em: 18 nov. 2021.

APÊNDICE A – TABELAS USADAS PARA DETERMINAÇÃO DO IA E IOH.

Tabela A - 1 - Massas, volumes e IA do OST1.

Replicatas	Massa pesada de amostra (g)	Volume determinado (mL)	IA (mg KOH/ g de amostra)
1	1,0056	2,80	9,77
2	0,9954	2,90	10,22
3	1,0309	2,50	8,51

Fonte: A autora.

Tabela A - 2 - Valores obtidos para determinação do IOH do OST1.

Replicatas	Volume do branco (mL)	Massa de amostra pesada (g)	Volume da amostra (mL)	IOH (mg KOH/ g de amostra)
1	39,10	1,4959	38,25	36,07
2	40,75	1,5003	38,55	29,61

Fonte: A autora.