UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

CARLOS EDUARDO PONTEL

Síntese e propriedades do óleo de soja funcionalizado com grupos hidroxílicos para aplicação em poliuretanos

São Carlos
2016

CARLOS EDUARDO PONTEL

Síntese e propriedades do óleo de soja funcionalizado com grupos hidroxílicos para aplicação em poliuretanos

Versão corrigida, original na unidade.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Felix de Carvalho

São Carlos
2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

P813s - PONTEL, Carlos Eduardo.
Síntese e propriedades do óleo de soja funcionalizado com grupos hidroxílicos para aplicação em poliuretanos. / Carlos Eduardo Pontel; orientador Antônio José Feliz de Carvalho. São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. óleo de soja. 2. epoxidação. 3. hidroxilação.
4. poliuretanos. 5. funcionalização. 6. óleos insaturados. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: **CARLOS EDUARDO PONTEL**

Título da dissertação: "Síntese e propriedades do óleo de soja funcionalizado com grupos hidroxílicos para aplicação em poliuretanos"

Data da defesa: 27.01.2017

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho** **(Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Drº. **Rosa Lucia Simencio Otero** (Pós-Doutoranda/CNPq)	Aprovado
Prof. Dr. **Clóvis Augusto Ribeiro** (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/ UNESP-Araraquara)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

Aos meus pais, José Silvestre Pontel e Bernadete Maria Pires Pontel; e minha irmã, Eliana Cristina Pontel; com amor, admiração e gratidão; pois sempre me incentivaram aos estudos e me ajudaram a tornar este trabalho uma realidade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio José Félix de Carvalho, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação. À Dra. Rosa Lucia Simencio Otero, que me ajudou na conclusão deste trabalho. À Dra. Letícia Felipe Abdias Pinto, pelo apoio e toda ajuda dada na caracterização dos resultados obtidos.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado e à equipe do departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, por todo o seu empenho em me ajudar tantas vezes na conclusão de todas as etapas do projeto.

À empresa Henkel que me permitiu, como funcionário, fazer este projeto com a USP, garantindo o tempo necessário, além de recursos laboratoriais para o desenvolvimento do projeto. Agradeço especialmente à toda a equipe de Desenvolvimento da Unidade de Jundiaí: Carlos Motta, Guilherme Fernandes, Carlos Milagres, Pedro Bueno, Rodrigo Tarallo, Cristiano Rampazzo, Sérgio Mattos, Fernanda Zagato, Bruna Rodrigues e Fernando Luengo; por toda sua ajuda na realização e concretização dos resultados, além do conhecimento sobre tecnologia de poliuretanos.

Aos meus amigos, com muito carinho, pela amizade e apoio durante todo o tempo dedicado à este projeto: Gil Oliveira, Rafael Pestana, Vonei Cene, Carla Vieira, Elias Feitosa, Gilmar Brito, Marcio Lacerda, Paulo Ribeiro, Pedro Motta, Ewerton Silva e Thiago Albertini, Aline Pereira, Janaína Correa; dentre tantos outros não mencionados aqui diretamente, mas que possuem toda minha gratidão.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos!

"*Tudo flui, nada persiste, nem permanece o mesmo. O ser não é mais o vir-a-ser."*

Heráclito de Éfeso

RESUMO

PONTEL, C.P.**Síntese e propriedades do óleo de soja funcionalizado com grupos hidroxílicos para aplicação em poliuretanos .**119p. Dissertação (Mestrado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Este trabalho teve como objetivo a modificação de óleo de soja por meio da sua funcionalização com grupos hidroxílicos visando seu uso na síntese de poliuretanos. As reações de funcionalização foram conduzidas em duas etapas, uma de epoxidação seguida de hidroxilação utilizando álcoois de baixo peso molecular como agente hidroxilante. Na primeira etapa do processo, a epoxidação, duas amostras foram obtidas variando o grau de funcionalidade de aproximadamente 2 mol de epóxido por mol de óleo epoxidado (F2) e, aproximadamente, 2,5 mol de epóxido por mol de óleo epoxidado (F2,5). Na segunda etapa, variou-se os álcoois utilizados como agentes hidroxilantes da amostra F2 entre metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol; enquanto que a amostra F2,5 foi hidroxilada apenas com etanol. Os óleos modificados foram caracterizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN ^{1}H); determinação do percentual de epóxido, índice de hidroxila e de acidez, distribuição de massa molar e viscosidade dinâmica. Os resultados obtidos foram comparados com os valores típicos do óleo de mamona que por ser naturalmente hidroxilado é muito usado na síntese de poliuretanos. A caracterização estrutural permitiu comprovar a eficácia da síntese, apresentando evidências claras quanto às diferenças estruturais existentes entre as amostras funcionalizadas e o óleo de mamona. As técnicas de FTIR e RMN ^{1}H mostraram a formação do grupo beta-hidroxi-éter, vicinal à hidroxila, de acordo com o tipo de álcool usado na hidroxilação de cada uma das amostras. Variações entre a estimativa do índice de hidroxila, através do percentual de epóxido e o índice de hidroxila experimental sugeriram reações paralelas durante a síntese. A influência da acidez durante o processo e a acidez final de cada uma das amostras também foi determinada. As curvas de GPC comprovaram umas das vias paralelas sugeridas com a formação de fases oligoméricas entre os triglicerídeos. A viscosidade final apresentou grande variação, principalmente em função do grupo beta-hidroxi-éter formado em cada caso, do grau de funcionalidade, além da redução do teor de insaturações do óleo modificado. Dados sobre a energia de ativação de escoamento do fluido em função da temperatura mostraram que o fator mais significativo na variação da viscosidade é o índice de hidroxila final das amostras. As amostras sintetizadas foram usadas na polimerização de poliuretanos. A reatividade das amostras foi determinada através de ensaios de cura acompanhados por FTIR, além de uma caracterização mecânica dos poliuretanos finais feita por Análise Dinâmico Mecânica (DMA). As amostras apresentaram uma alta variação quanto à reatividade no processo de polimerização. Os ensaios de DMA mostraram a relação direta entre a temperatura de transição vítrea e o grau de funcionalidade, além do efeito plastificante gerado pelas cadeias livres contidas na fase flexível formada pelos triglicerídeos parcialmente funcionalizados.

Palavras-chave: óleo de soja, epoxidação, hidroxilação, poliuretanos, funcionalização, óleos insaturados.

ABSTRACT

The objective of this work was the modification of soybean oil by its functionalization with hydroxyl groups for its use in the synthesis of polyurethanes. Functionalization reactions were conducted in two steps, one epoxidation followed by hydroxylation using low molecular weight alcohols as hydroxylating agent. In the first step, two samples were obtained varying the degree of functionality of approximately 2 moles of epoxide per mole of epoxidized oil (F2) and approximately 2.5 moles of epoxide per mole of epoxidized oil (F2,5). In the second step, the process was varied using different alcohols as hydroxylating agents of the F2 sample, which were methanol, ethanol, isopropanol and 1-butanol; while the F2.5 sample was hydroxylated only with ethanol. The modified oils were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{1}HNMR), determination of the percentage of epoxide, hydroxyl and acidity index, molar mass distribution and dynamic viscosity (Brookfield viscosity). The obtained results were compared to the typical values of castor oil which, because it is naturally hydroxylated, is widely used in the synthesis of polyurethanes. The structural characterization allowed proving the efficacy of the synthesis, presenting clear evidence regarding the structural differences between the functionalized samples and castor oil. The results from FTIR and ^{1}HNMR techniques showed the formation of the beta-hydroxyl ether group, side to the hydroxyl, according to the type of alcohol used in the hydroxylation of each of the samples. Variations between the estimation of the hydroxyl number, through the percentage of epoxide and the experimental hydroxyl number, suggested parallel reactions during the synthesis. The influence of the acidity during the process and the final acidity of each of the samples were also determined. The GPC curves confirmed one of the parallel pathways suggested with the formation of oligomeric phases between the triglycerides. The final viscosity showed great variation according to the beta-hydroxyl ether group formed in each case, the degree of functionality and the reduction of unsaturation content in the modified oil. Activation energy values of fluid flow as a function of temperature showed that the most significant factor in the viscosity variation is the final hydroxyl number of samples. The synthesized samples were used in the polymerization of polyurethanes. The reactivity of the samples was determined by curing tests monitored by FTIR technique, in addition to a mechanical characterization of final polyurethanes by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). The samples showed a high variation in reactivity in the polymerization process. The DMTA tests showed the relationship between the glass transition temperature and the degree of functionality in addition to the plasticizing effect generated by free chains contained in the flexible phase formed by the partially functionalized triglycerides.

Key words: soybean oil, epoxidation, hydroxylation, polyurethanes, functionalization, unsaturated oils.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. EXEMPLO DA ESTRUTURA MOLECULAR TÍPICA ENCONTRADA PARA OS TRIGLICERÍDEOS DOS ÓLEOS VEGETAIS EXTRAÍDOS DA SOJA E DA MAMONA. 27

FIGURA 2. ESTRUTURAS MOLECULARES DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS ENCONTRADOS NA COMPOSIÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS EXTRAÍDOS DA SOJA E DA MAMONA. 28

FIGURA 3. ESQUEMA COM AS ETAPAS DE MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA A PARTIR DO PROCESSO DE HIDROFORMILAÇÃO SEGUIDA DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA. 33

FIGURA 4. MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO PARA O PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO DE INSATURAÇÕES EM CADEIAS CARBÔNICAS LINEARES VIA FORMAÇÃO DE PERÁCIDOS ORGÂNICOS. PROCESSO UTILIZADO NAS INSATURAÇÕES DO ÓLEO DE SOJA PURO. (ADAPTADO DE: ULLMANN´S, 2012). 34

FIGURA 5. MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO PARA O PROCESSO DE OXIDAÇÃO (HIDROXILAÇÃO) DO GRUPO EPÓXIDO EM CADEIAS CARBÔNICAS LINEARES VIA CATÁLISE ÁCIDA. PROCESSO USADO NA MODIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA PARCIALMENTE EPOXIDADO (ADAPTADO DE: ULLMANN´S, 2012). 36

FIGURA 6. COMPARAÇÃO ENTRE A HIPOTÉTICA ESTRUTURA DO ÓLEO DE SOJA PARCIALMENTE HIDROXILADO, ATRAVÉS DA ROTA DE EPOXIDAÇÃO SEGUIDA DE HIDROXILAÇÃO, COM A ESTRUTURA TÍPICA DO ÓLEO DE MAMONA. 38

FIGURA 7. REAÇÕES DO GRUPO QUÍMICO ISOCIANATO COM MATERIAIS CONTENDO GRUPOS QUÍMICOS COM HIDROGÊNIO ATIVO. 40

FIGURA 8. ESTRUTURAS DOS ISÔMEROS DOS DOIS MONÔMEROS DE DI-ISOCIANATOS AROMÁTICOS: TOLUENO-DI-ISOCIANATO E DI-FENIL-METANO-DI-ISOCIANATO. 41

FIGURA 9. PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO POLI-PROPILENO-GLICOL A PARTIR DO PROPÓXI-ETILENO VIA CATÁLISE BÁSICA.(ADAPTADO DE: IONESCU (2005)). 42

FIGURA 10. PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO TÍPICO DE UM POLIÉSTER LINEAR MISTO (DI-ÁCIDO AROMÁTICO COM UM DIOL ALIFÁTICO). 43

FIGURA 11. ESQUEMA GRÁFICO QUE MOSTRA O COMPORTAMENTO CINÉTICO DOS PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO DE: ADIÇÃO EM CADEIA, ADIÇÃO POR ETAPA E IÔNICA POR ADIÇÃO.(ADAPTADO DE: SZYCER, 1999). 45

FIGURA 12. ESQUEMA GRÁFICO QUE APRESENTA A VARIAÇÃO DO PESO MOLECULAR FINAL DE POLIURETANOS EM FUNÇÃO DA PROPORÇÃO MOLAR UTILIZADA ENTRE GRUPOS ISOCIANATOS E GRUPOS HIDROXÍLICOS ([-NCO/-OH]). (ADAPTADO DE:

IONESCU, 2005). 46
FIGURA 13. COMPARATIVO ENTRE AS CONFIGURAÇÕES ESTRUTURAIS DE UMA ESPUMA POLIURETANA FLEXÍVEL E OUTRA RÍGIDA. (ADAPTADO DE: IONESCU, 2005)....47
FIGURA 14. CONFORMAÇÃO ESTRUTURAL DAS CADEIAS DE UM POLIURETANO FINAL DE ACORDO COM A SEPARAÇÃO ENTRE AS FASES DE DOMÍNIOS RÍGIDOS E DE DOMÍNIOS FLEXÍVEIS.(IONESCU, 2005).....48
FIGURA 15. ESQUEMA SIMPLIFICADO QUE MOSTRA A ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PELA TÉCNICA DE REFLEXÃO TOTAL ATENUADA – ATR. (FONTE: RECH, 2014).....53
FIGURA 16. ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM VISCOSÍMETRO BROOKFIELD.(ADAPTADO DE: MACARI ET AL., 2000). 57
FIGURA 17. ESQUEMA MECÂNICO DO ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTAS FEITO EM UM EQUIPAMENTO DE DMTA. (FONTE: MCANINCH ET. AL., 2015). 61
FIGURA 18. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS DE: ÓLEO DE SOJA NATURAL, ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO F2,5 E ÓLEO DE SOJA HIDROXILADO F2,5-ET. 62
FIGURA 19. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA HIDROXILADAS: F2-MET (EM PRETO), F2-ET (EM VERMELHO), F2-ISO (EM VERDE) E F2-BUT (EM AZUL). AMPLIAÇÃO PARA DESTAQUE DA BANDA CORRESPONDE À DEFORMAÇÃO AXIAL ASSIMÉTRICA DO GRUPO ÉTER, VICINAL À HIDROXILA FORMADA EM CADA UMA DAS AMOSTRAS. 64
FIGURA 20. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA HIDROXILADAS: F2-ET, F2,5-ET. AMPLIAÇÃO E DESTAQUE DAS BANDAS CORRESPONDENTES AOS GRUPOS HIDROXÍLICOS E DUPLAS LIGAÇÕES PRESENTES NAS ESTRUTURAS DAS AMOSTRAS DE ÓLEO MODIFCADO. 64
FIGURA 21. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO F2,5-ET (EM PRETO) E O ÓLEO DE MAMONA PURIFICADO (EM VERMELHO). DESTAQUE DAS BANDAS CORRESPONDENTES AOS GRUPOS HIDROXÍLICOS, DUPLAS LIGAÇÕES E GRUPOS ÉTERES LATERAIS À CADEIA PRINCIPAL DOS ÁCIDOS GRAXOS. 65
FIGURA 22. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS DO ÓLEO DE SOJA COMERCIAL UTILIZADO NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS POLIÓIS. 66
FIGURA 23. ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS DA AMOSTRA F2-MET: ÓLEO DE SOJA PARCIALMENTE FUNCIONALIZADO COM GRUPOS

hidroxílicos usando metanol como agente hidroxilante. 69
Figura 24. Comparativo entre as estruturas de um di-epóxido e um mono-epóxido e as variações de deslocamento químico nos picos observados na espectrometria de ressonancia magnética nuclear para cada caso. (Adaptado de: Farias et al., 2010). 70
Figura 25. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante. 71
Figura 26. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2,5-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante. 72
Figura 27. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2,5-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante. 73
Figura 28. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2,5-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante. 73
Figura 29. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2,5-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante. 74
Figura 30. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons do óleo de mamona grau 1..... 75
Figura 31. Reação química utilizada na análise de determinação da porcentagem de grupos epóxidos das amostras de óleo de soja modificado. 75
Figura 32. Possíveis reações em paralelo para o processo adaptado de hidroxilação do óleo de soja epoxidado via catalise ácida. (Adaptado de: Suppes et al., 2008)..... 79
Figura 33. Possíveis reações em paralelo para o processo adaptado de hidroxilação do óleo de soja epoxidado via catalise ácida. (Adaptado de: GUO et al, 2007)..... 81
Figura 34. Reações paralelas oriundas da presença de ácido residual durante a segunda etapa do processo de modificação do óleo de soja..... 82
Figura 35. Esquemas que representam os tipo de interações eletrostáticas que ocorrem entre as cadeias de ácidos graxos nos casos do óleo de soja

PURO, ÓLEO DE SOJA MODIFICADO E ÓLEO DE MAMONA. 86
FIGURA 36. ESQUEMAS QUE REPRESENTAM OS FENÔMENOS LIGADOS AO AUMENTO DE VISCOSIDADE DO ÓLEO DE SOJA MODIFICADO EM RELAÇÃO AO ÓLEO DE SOJA PURO:(A) A RESTRIÇÃO DE LIBERDADE DE GIRO EM TORNO DE LIGAÇÕES DE CARBONOS SP3 DA CADEIA PRINCIPAL DOS ÁCIDOS GRAXOS E (B) O EFEITO DE "ENROSCO" ENTRE MOLÉCULAS GERADA PELO GRUPO ÉTER LATERAL FORMADO DENTRO DO PROCESSO DE MODIFICAÇÃO. 86
FIGURA 37. REPRESENTAÇÕES QUE DESTACAM OS DIFERENTES GRUPOS ÉTERES FORMADOS NA SEGUNDA ETAPA DE MODIFICAÇÃO DE ACORDO COM O ÁLCOOL UTILIZANDO COMO AGENTE NUCLEOFÍLICO: METIL-ÉTER (DERIVADO DO METANOL), ETIL-ÉTER (DERIVADO DO ETANOL), ISO-PROPIL-ÉTER (DERIVADO DO ISOPROPANOL) E 1-BUTIL-ÉTER (DERIVADO DO 1-BUTANOL). 87
FIGURA 38. REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO COESIVA, ATRAVÉS DE FORÇAS ELETROSTÁTICOS DO TIPO VAN DER WAALS, ENTRE CADEIAS DE ÁCIDOS GRAXOS DE TRIGLICERÍDEOS: (A) DUAS CADEIAS CONTENDO INSATURAÇÕES DO TIPO *CIS* E (B) ENTRE DUAS CADEIAS TOTALMENTE SATURADAS.....88
FIGURA 39. CURVAS DE VISCOSIDADE DINÂMICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO, ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE SOJA. * DADOS DO ÓLEO DE SOJA EXTRAÍDOS DE DE OLIVEIRA ET AL. (2008). 89
FIGURA 40. CURVAS DA FORMA LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS UTILIZANDO OS DADOS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO, ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE SOJA. 90
FIGURA 41. CURVAS DE CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO: F2-ISO, F2-BUT E F2,5-ET. CURVAS DE CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO: F2-ISO, F2-BUT E F2,5-ET. 92
FIGURA 42. CURVAS DE ACOMPANHAMENTO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO MODIFICADO, E ÓLEO DE MAMONA: A. TAXA DE CONVERSÃO DO GRUPO QUÍMICO ISOCIANATO EM FUNÇÃO DO TEMPO; E B. VARIAÇÃO DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO TEMPO. 95
FIGURA 43. CURVAS OBTIDAS ATRAVÉS DA ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA PARA AS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO, EM COMPARATIVO COM O ÓLEO DE MAMONA, POLIMERIZADAS PURAMENTE COM 4,4 MDI: A. CURVAS DE MÓDULO DE ARMAZENAMENTO E B. CURVAS DE TAN DELTA. 97

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. VALORES MÉDIOS, EM PORCENTAGEM, DA COMPOSIÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS NOS ÓLEOS DE: MAMONA E SOJA. 29

TABELA 2. DADOS DE PROCESSO DA SEGUNDA ETAPA DE FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. 52

TABELA 3. PARÂMETROS DOS ENSAIOS DE DMA OBTIDOS PARA OS POLIURETANOS A PARTIR DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO E ÓLEO DE MAMONA. 61

TABELA 4. RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO GRAXA, PESO MOLECULAR MÉDIO E ÍNDICE DE IODO OBTIDOS PARA O ÓLEO DE SOJA PURO A PARTIR DO ESPECTRO DE RMN-^{1}H. 68

TABELA 5. RESULTADOS ENCONTRADOS A PARTIR DA ANÁLISE DE ÍNDICE DE OXIGÊNIO OXIRÂNICO PARA AS AMOSTRAS DE ÓLEO SE SOJA FUNCIONALIZADO: ETAPAS DE EPOXIDAÇÃO E HIDROXILAÇÃO. 77

TABELA 6. COMPARATIVO DOS RESULTADOS DE ÍNDICE DE HIDROXILA ESTIMADO E EXPERIMENTAL PARA AS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADAS. 77

TABELA 7. DADOS DE ACIDEZ, EM PKA E VOLUME MOLECULAR DOS ALCOOIS UTILIZADOS COMO AGENTES NUCLEOFÍLICOS NO PROCESSO DE HIDROXILAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDADO F2 E F2,5. 80

TABELA 8. RESULTADOS DE ACIDEZ FINAL E ÍNDICE DE HIDROXILA FINAL DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO EM COMPARATIVO COM O ÓLEO DE MAMONA. 83

TABELA 9. DADOS DE VISCOSIDADE DINÂMICA DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO, ÓLEO DE MAMONA, E ÓLEO DE SOJA. 84

TABELA 10. DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE REGRESSÃO LINEAR DA EQUAÇÃO DE ARRHENIUS APLICADA AO CONCEITO DE VISCOSIDADE DAS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO, ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE SOJA. 90

TABELA 11. DADOS EXTRAÍDOS DAS ANÁLISES DE GPC FEITAS PARA AS AMOSTRAS DE ÓLEO DE SOJA MODIFICADO, ÓLEO DE MAMONA E ÓLEO DE SOJA. 93

TABELA 12. DADOS DE TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE DMTA DOS POLIURETANOS FEITOS A PARTIR DO 4,4 MDI POLIMERIZADO COM AS AMOSTRAS DE ÓLEO MODIFICADO EM COMPARATIVO COM O ÓLEO DE MAMONA. 98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOSC	American Oil Chemist´s Society
ASTM	American Society of Testing and Materials
ATR	Reflectância Total Atenuada
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
ELSD	Detector de Espalhamento de Luz por Evaporação
F2	Amostra Epoxidada com 2 mol de epóxido/ mol de óleo epoxidado, aproximadamente
F2,5	Amostra epoxidada com 2 mol de epóxido/ mol de óleo epoxidado, aproximadamente
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
MDI	Difenilmetano-diisocianato
MS	Espectrômetro de Massas
PA	Para análise
PPG	Polipropileno glicol
PU	Poliuretano
RMN-^{1}H	Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons
TDI	Tolueno diisocianato
THF	Tetraidrofurano

LISTA DE SIMBOLOS

Kt	Quilo-toneladas
KJ	Quilo-joules
°C	Graus Celcius
sp2	Orbital híbrido s + p + p
sp3	Orbital hibrido s + p + p + p
Sn2	Substituição nucleofílica bimolecular
Sn1	Substituição nucleofílica monomolecular
Tg	Temperatura de transição vítrea
Hz	Hertz
%Epo	Percentual de epóxido
IOH	Índice de Hidroxila
M	Massa molar
α	Coeficiente de conversão
%NCO	Percentual de isocianato livre
σ	Tensão
sin	Seno
ω	Frequência angular
t	Tempo
cos	Cosseno
ppm	Miligramas por quilo
δ	Deslocamento
Iw	Índice de Iodo, ou Índice de Wijs
mPas	Mili-Pascal
Ea	Energia de ativação
η	Viscosidade dinãmica
d	Função derivada

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 27
2.1. Óleos vegetais 27
2.2. Etapas de modificação de óleos vegetais insaturados 32
2.2.1. Etapa de Epoxidação 33
2.2.2. Etapa de Hidroxilação 36
2.3. Poliuretanos 38
2.3.1. Materiais precursores de poliuretanos 41
2.3.2. Polimerização e morfologia de poliuretanos 44
3. OBJETIVOS 49
4. METODOLOGIA 49
4.1. Epoxidação 49
4.2. Hidroxilação 50
4.3. Espectrometria na Região do Infravermelho – FTIR 52
4.4. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons -RMN ^{1}H 53
4.5. Determinação da Porcentagem de Oxigênio Oxirânico. 54
4.6. Determinação do Índice de Hidroxila 54
4.7. Determinação da Acidez Residual 55
4.8. Viscosidade Dinâmica - via Viscosímetro Brookfield 56
4.9. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC 57
4.10. Cinética de Polimerização 58
4.11. Obtenção dos Corpos de Prova de Poliuretanos para Análise 59
4.12. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica dos Poliuretanos - DMTA 60
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 62
5.1. Caracterização estrutural por Espectrometria de Infravermelho de Reflexão Total Atenuada – FTIR-ATR 62
5.2. Caracterização estrutural por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons - RMN-^{1}H 66
5.2.1. Caracterização do óleo se soja puro obtenção dos parâmetros de: Índice de Iodo, massa molecular média e composição graxa 66
5.2.2. Análise qualitativa dos espectros de ressonância das amostras de óleo de soja modificado e óleo de mamona 68
5.3. Análise de Porcentagem de Oxigênio Oxirânico e as Estimativas da Funcionalidade e Índice de Hidroxila 75
5.4. Índice de Hidroxila Experimental em comparativo com o IOH_{est} 77
5.5. Índice de Acidez residual dos polióis 82

5.6. Viscosidade Brookfield 84
5.7. Análise de Cromatografia de Permeação em Gel – GPC..... 91
5.8. Curvas de Cinética de polimerização via Espectrometria de Infravermelho..... 94
5.9. Análise Térmica Dinâmico Mecânica dos Poliuretanos Obtidos - DMTA 96
6. CONCLUSÕES 100
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 101
REFERÊNCIAS 102
ANEXOS..... 110
ANEXO A - Curva de GPC da amostra F2-Met. 110
ANEXO B - Curva de GPC da amostra F2-Et. 110
ANEXO C - Curva de GPC da amostra F2-Iso 111
ANEXO D - Curva de GPC da amostra F2-But..... 112
ANEXO E - Curva de GPC da amostra F2,5-Et. 113
ANEXO F - Curva de GPC da amostra de óleo de mamona. 114
ANEXO G - Curva de GPC da amostra de óleo de soja. 115

1. INTRODUÇÃO

O estudo de materiais derivados de fontes vegetais como precursores para a síntese de poliuretanos não é algo novo em pesquisa ou desenvolvimento industrial, contudo, a atual demanda por materiais de fontes renováveis tem impulsionado as pesquisas nesta área com o objetivo de desenvolver novos materiais, com melhores custos de desempenho. A literatura, em especial patentes sobre a utilização do óleo de mamona, são encontradas a partir da década de 60 (ABBOTSON e SHEARING, 1960; BAYER e DIETERICH, 1969), entretanto, a pesquisa sobre o uso de outros materiais de fontes vegetal, como outros óleos de origem vegetal, na tecnologia de polímeros foi ampliada recentemente considerando tanto a demanda por materiais poliméricos mais renováveis quanto a capacidade de serem baratos para competir no mercado, além de atenderem às propriedades desejadas para determinada aplicação.

Baseando-se no desenvolvimento dos poliuretanos, o óleo de mamona tomou destaque por suas características únicas, como: o único óleo vegetal naturalmente funcionalizado com grupos hidroxílico e, portanto, é capaz de ser aplicado diretamente na formação do grupo uretano; que também possui considerável escala de produção mundial e boa homogeneidade de suas propriedades químicas (NAUGHTON e SUMRELL, 1973; OGUNNIYI, 2006). Detalhes sobre a formação de poliuretanos e sobre a estrutura do óleo de mamona serão discutidos neste trabalho.

Uma das estratégias mais estudadas baseia-se na funcionalização de outros óleos vegetais a partir da inserção de grupos funcionais em sua estrutura molecular, utilizando-se de diferentes processos químicos (KHOT et al., 2001; LLIGADAS et al., 2010). Óleos vegetais que possuem insaturações em sua estrutura ganham destaque uma vez que a dupla ligação é propícia para modificações químicas. Para tecnologia de poliuretanos, existe uma motivação em funcionalizar óleos vegetais com grupos hidroxílicos na tentativa de obter produtos similares a estrutura química do óleo de mamona.

O óleo de soja é um dos principais focos destas pesquisas (JAVNI et al., 2000; BHATTACHARYA et al., 2002; ZLATANIC et al., 2004; MONTEAVARO, 2005) principalmente por se tratar de uma *commoditie* e possuir uma produção mundial cerca de cem a mil vezes maior comparada à mamona (INDEX MUNDI, 2016; CASTOROIL, 2016). O Brasil segue esta mesma tendência e atualmente a soja é

produzida em grande parte do país. Dados do relatório de Monitoramento Agrícola da Conab (Companhia Nacional de Abastecimento) apresentam os valores de produção de grãos: 95.630,9 Kt (1000 toneladas) para a soja – junho/2016, enquanto que a mamona tem a estimativa de 34,8 Kt (COMPANHIA DE ABASTECIMENTO NACIONAL – CONAB, JUNHO/2016).

Mesmo com todo o empenho das últimas décadas, a aplicação de óleos vegetais modificados na área industrial de polímeros é pequena visto o potencial que eles possuem. Muitas questões são abertas frente a complexidade da composição química destes novos materiais, além da desvantagem comercial em virtude do preço de mercado que eles ainda possuem em relação àqueles oriundos do petróleo.

Para um bom direcionamento dentro de tecnologias de polimerização, é necessário um claro entendimento das propriedades físico-químicas e estruturais destes materiais e deve-se considerar ainda todo o processo de modificação utilizado em cada caso. A diversidade dos processos possíveis, conciliado com as propriedades desejadas para determinada aplicação, podem otimizar e baratear os custos de produção destes materiais em larga escala.

Este trabalho teve como objetivo funcionalizar o óleo de soja com sítios hidroxílicos através de uma das rotas já bastante conhecida para este processo: a epoxidação das insaturações contidas na estrutura molecular do óleo de soja puro, seguida de uma reação de hidroxilação catalítica dos grupos oxirânicos formados. Entretanto, diferentemente da maioria dos trabalhos encontrados na literatura, optou-se por uma funcionalização parcial das insaturações presentes na estrutura do óleo, ou seja, apenas uma parte das insaturações presentes nos ácidos graxos do óleo de soja serão modificadas pelo processo químico. Partindo deste objetivo, a modificação da primeira etapa foi acompanhada pelas técnicas de espectroscopia de infravermelho e análise de oxigênio oxirânico, que ajudam a determinar e quantitativamente o número de insaturações modificadas ao longo do processo.

Para a segunda etapa de processo, diferentes reagentes foram testados como agentes de hidroxilação: metanol, etanol, isopropanol e 1-butanol. Estas variações interferem diretamente em propriedades importantes para a aplicação destes materiais na tecnologia de polímeros poliuretanos como: viscosidade, funcionalidade final e acidez residual, que foram determinadas nas amostras finais. A caracterização estrutural também foi realizada através das técnicas de espectroscopia de

infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear de prótons (RMN-^{1}H).

As cinco amostras de óleo de soja hidroxilado foram polimerizadas com 4,4-di-fenil-metano-di-isocianato (4,4-MDI) para a obtenção dos respectivos poliuretanos (PU). As amostras de PU foram, então, caracterizadas pela técnica de Análise Mecânica Dinâmica (DMA). Todo o trabalho foi realizado em comparativo com o óleo de mamona puro.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Óleos vegetais

Existe hoje no mercado uma grande variedade de óleos que são obtidos de fontes vegetais. Para este trabalho o foco foi dado a basicamente dois tipos: o óleo de soja e o óleo de mamona. A Figura 1 abaixo apresenta a estrutura molecular média para estes dois óleos:

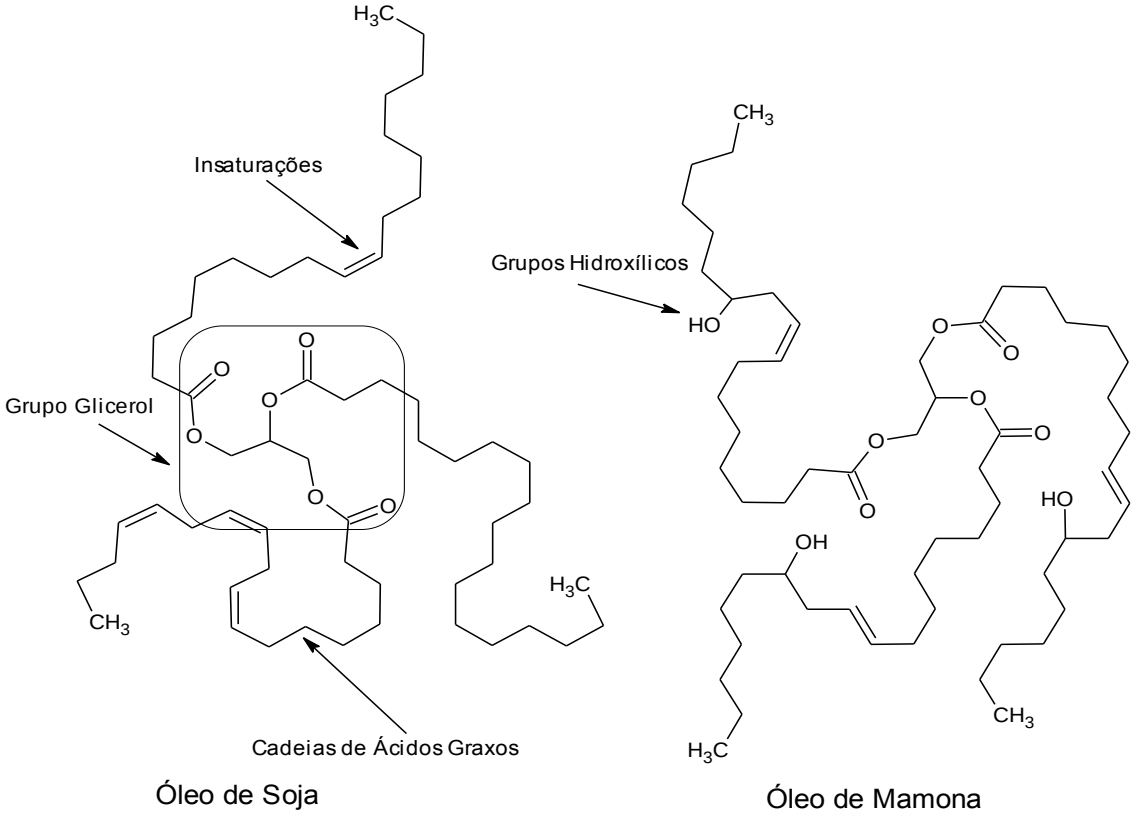


Figura 1. Exemplo da estrutura molecular típica encontrada para os triglicerídeos dos óleos vegetais extraídos da soja e da mamona.

Considerando a grande maioria dos óleos vegetais, incluindo os óleos de soja e mamona, mais de 99% de sua composição química baseia-se em estruturas moleculares com a configuração de triglicerídeos: tri-ésteres lineares formados por três ácidos graxos ligados através de uma molécula de glicerol (glicerina) - Figura 1 (MONTEAVARO et al., 2005; GANDINI; BELGACEM, 2008).

Os ácidos graxos são monoácidos de cadeias carbônicas lineares, ganham destaques os ácidos graxos que possuem de 14 a 22 carbonos. Estas cadeias podem apresentar de uma até três insaturações, que são comumente observadas nos carbonos 9, 12 e 15; ou ainda, serem totalmente saturadas (STACHOWIACK; FOX, 2007). Outra opção, menos comum, é apresentarem naturalmente grupos funcionais ao longo da cadeia carbônica, como é o caso do ácido ricinoleico, principal componente do óleo de mamona e que possui sítio hidroxílico geralmente no carbono 12, além de uma insaturação no carbono 9 (NAUGHTON et al.,1973). A Figura 2 traz a estrutura química dos principais ácidos graxos encontrados na composição dos óleos vegetais de soja e de mamona, sendo ácido ricinoleico presente apenas no óleo de mamona:

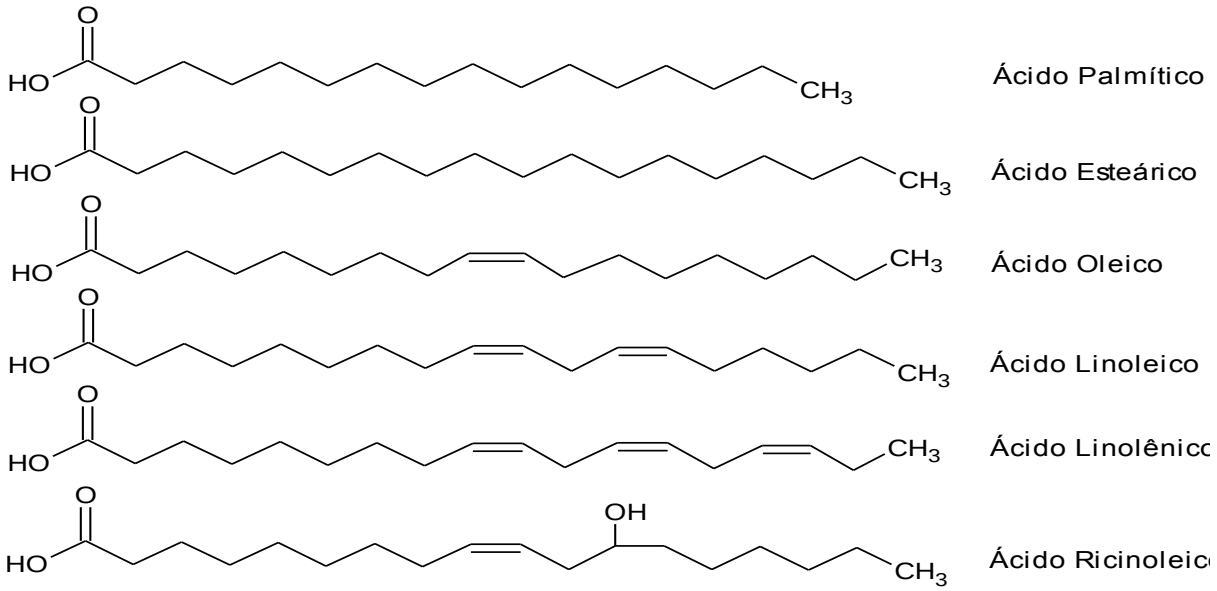


Figura 2. Estruturas moleculares dos principais ácidos graxos encontrados na composição dos óleos vegetais extraídos da soja e da mamona.

Todo óleo vegetal possui uma proporção média de composição formada por vários ácidos graxos, além disso, estes ácidos graxos aparentemente se distribuem

de maneira aleatória nos triglicerídeos formando uma gama grande de possíveis combinações (WOOL; CAMPANELLA; BONNAILLIE, 2008). A Tabela 1 mostra o percentual médio dos ácidos graxos que compõem os dois óleos vegetais mencionados neste trabalho, os valores foram extraídos do trabalho de Guner et. al. (2006).

Tabela 1. Valores médios, em porcentagem, da composição dos ácidos graxos nos óleos de: Mamona e Soja.

Ácido graxo	Estrutura A:B – C*	Óleo de Mamona (%)	Óleo de Soja (%)
Palmítico	16:0	1,5	12
Esteárico	18:0	0,5	4
Oléico	18:1	5	24
Linoléico	18:2	4	53
Linolênico	18:3	0,5	7
Ricinoleico	18:1 - OH	87,5	-
Outros	-	-	-
Total	-	99	100

*A: nº de carbonos; B: nº de insaturações; C: grupo funcional.

Considerando os dados da Tabela 1, nota-se que a estrutura molecular de um óleo vegetal é algo complexo e com a formação de inúmeras possíveis combinações, que variam em composição e número, de acordo com o tipo de óleo vegetal. Características de cultivo também podem oscilar os valores acima, sendo os valores apresentados considerados um padrão típico observado.

Outro ponto importante é a existência de uma porcentagem de ácidos graxos saturados na composição de todo óleo vegetal e que são incapazes de serem funcionalizados. Para o óleo de soja, cerca de 84% da sua composição trata-se de ácidos graxos insaturados, tornando-o, a princípio, uma boa opção para modificações químicas.

Além disso, a homogeneidade na distribuição dos diferentes ácidos graxos dentro da estrutura dos triglicerídeos pode ser outro fator bastante importante. Supondo o exemplo do óleo de soja, a presença de uma quantidade considerável de triglicerídeos que possuíssem uma configuração apenas com ácido palmítico (ácido graxo totalmente saturado), esta característica tornaria o óleo inviável para a modificação pois esta fração do material não incorporaria ao poliuretano final, formando um resíduo indesejável na maioria dos casos. Existe ainda a opção de triglicerídeos que possuem apenas um ou dois ácidos graxos insaturados e, nestes

casos, a formação de apenas um ou dois sítios hidroxílicos também impactam na formação do polímero final e consequentemente nas suas propriedades finais.

Para o caso do óleo de mamona, um óleo vegetal naturalmente hidroxilado, observa-se que mais de 85% de sua composição é de ácido ricinoleico. Este fato explica sua boa aplicabilidade para a área de poliuretanos, especialmente como agente de formação de ligações cruzadas – característica melhor explicada no tópico sobre poliuretanos deste trabalho (IONESCU, 2005).

Avanços tecnológicos na área de química analítica possibilitaram mapear a distribuição destes triglicerídeos de acordo com as possíveis combinações de seus ácidos graxos. Tan e Man (2000) publicaram um trabalho mostrando a distribuição de triglicerídeos que compõem diferentes tipos de óleos vegetais, dentre eles o óleo de soja (tipo comestível) utilizando a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, em fase reversa, acoplada a um detector de Evaporativo com Espalhamento de Luz – HPLC-ELSD. Os autores determinaram que a amostra avaliada continha cerca de 59,8% dos triglicerídeos com os três ácidos graxos insaturados, 35,4% dos triglicerídeos com dois ácidos graxos insaturados e cerca de 4,8% com apenas um ácido graxo insaturado, não sendo encontrada quantidade significativa de triglicerídeos totalmente saturados na composição do óleo.

Jandera et al.(2003) apresenta uma riqueza de detalhes ainda maior para o mesmo tipo de trabalho, porém utilizando a técnica analítica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, acoplada a um detector de Espectrometria de Massas - HPLC-MS. Considerando um desvio de aproximadamente 1,3% do total da composição apresentada, cerca de 45% da composição do óleo de soja trata-se de triglicerídeos contendo os ácidos graxos oleico, linoleico ou linolênico, 54 % contendo dois ácidos graxos insaturados e apenas 3% contendo apenas um ácido graxo insaturado. Novamente, não foram detectadas quantidades consideráveis de triglicerídeos formados apenas de ácidos graxos saturados.

Apesar dos trabalhos citados acima apresentarem um indicativo muito bom quanto à ausência de triglicerídeos totalmente saturados na composição do óleo de soja, este fato não desconsidera que parte dos triglicerídeos não estejam funcionalizados após o processo de modificação, já que o processo idealizado neste trabalho pretende funcionalizar apenas uma parte do total das insaturações. Partindo disso, um aspecto importante é a possibilidade de seletividade química do processo

de funcionalização em relação aos diferentes ácidos graxos insaturados que compõem o óleo (oléico, linoléico e linolênico).

Wool e Scala (2002) realizaram um estudo sobre a cinética de funcionalização de diferentes óleos vegetais pelo processo de epoxidação via ácido per-fórmico (rota similar a utilizada neste trabalho), com base em diferentes variáveis do processo, dentre elas a diferença de proporção dos ácidos graxos insaturados (C18:1, C18:2 e C18:3) existentes nestes óleos. Eles concluíram que a reatividade e, conseqüentemente, a suscetibilidade a reação química é dependente de efeitos estéricos e eletrônicos. Com base na estrutura de um triglicerídeo, quanto mais próxima a dupla ligação estiver das extremidades dos ácidos graxos (ex.: C15 do ácido linolênico) mais suscetível ela estará para a funcionalização. A explicação baseia-se nos efeitos estéricos. Além disso, quanto mais insaturado for o ácido graxo (C18:3) sua maior densidade eletrônica faz com que ele seja mais reativo no processo - explicação por efeito eletrônico. Desta forma, o trabalho mostrou a maior reatividade que o ácido linolênico possui inicialmente para a formação de grupos epóxidos na sua estrutura.

Lin et al.(2003) também realizaram um trabalho com o objetivo de conhecer a distribuição dos diferentes triglicerídeos que o compõe o óleo de mamona e concluíram que cerca de 71% dos triglicerídeos são formados por três ácidos graxos do tipo ricinoleico, formando uma estrutura de triol (molécula de contém 3 grupos hidroxílicos – Figura 1); 17,5% possuem dois ácidos do tipo ricinoleico mais um ácido graxo insaturado ou saturado, formando uma estrutura de diol (molécula que contém dois grupos hidroxílicos) e menos de 1% da composição é formada por monoóis, moléculas que contém apenas um ácido do tipo ricinoleico. Cerca de 12% da composição não foi estabelecida, porém, os valores quantificados apresentam uma ideia de como os ácidos graxos estão distribuídos na estrutura do óleo.

Baseando-se nos resultados dos trabalhos sobre a composição dos dois óleos vegetais estudados e supondo uma funcionalização do óleo de soja com número de grupos hidroxílicos muito próxima do óleo de mamona, os dados levam a conclusão que o óleo funcionalizado apresentaria uma composição muito diferente do óleo de mamona natural. Contudo, a obtenção de novos polióis a base de óleos vegetais insaturados, com a possibilidade de variar suas propriedades de acordo com o grau de funcionalidade e a estéreo-química de distribuição destes grupos, torna-se objeto

de estudo de novos materiais com aplicação em polímeros.

Para entender melhor o processo de funcionalização usado neste trabalho e os aspectos químicos importantes para cada uma das duas etapas dele, um breve detalhamento sobre as duas reações envolvidas, descritas aqui como epoxidação e hidroxilação, é dado a seguir.

2.2. Etapas de modificação de óleos vegetais insaturados

Atualmente, inúmeras são as formas de se modificar a estrutura dos triglicerídeos através das insaturações contidas nos ácidos graxos (Yang et.al.; GUPTA et. al.; KESSLER et al., 2017). Partindo de óleo insaturado, Ronda et al. (2011) trabalharam na inserção de monômeros olefínicos de estireno através do processo de copolimerização catiônica e aquecimento por micro-ondas. Os materiais sintetizados apresentaram melhorias em aspectos mecânicos e na aplicação como retardantes de chama.

Seguindo para a formação direta de polióis, Petrovic, Guo e Denydov (2002) sintetizaram polióis com base óleo de soja através da rota de hidroformilação catalisada por complexos de ródio e cobalto seguida de uma hidrogenação com catalisador Ni-Raney e hidrogênio em um sistema sob alta pressão. Os resultados mostraram maior eficiência (95% de conversão) utilizando complexos de ródio como catalisadores da primeira etapa (Figura 3). O aspecto interessante desta rota é a formação de grupos hidroxílicos primários, em geral mais reativos que os secundários encontrados no óleo de mamona, por exemplo (IONESCU, 2005). Entretanto, o alto custo dos reagentes utilizados, além de aspectos de segurança de processo em larga escala tornam esta rota menos interessante para fins industriais.

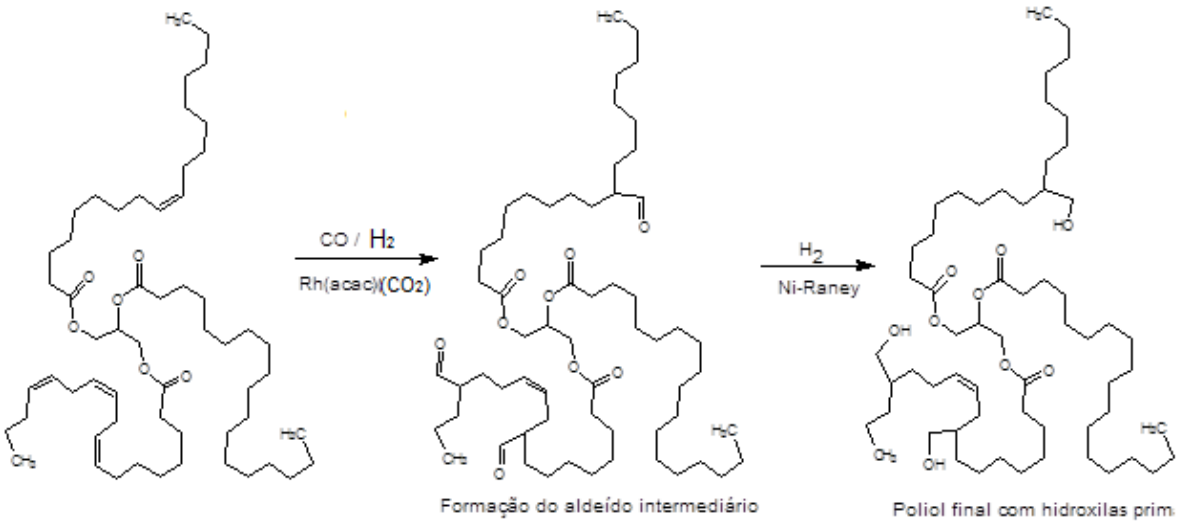


Figura 3. Esquema com as etapas de modificação química do óleo de soja a partir do processo de hidroformilação seguida de hidrogenação catalítica.

2.2.1. Etapa de Epoxidação

Para a obtenção de polióis, a maioria dos trabalhos descritos na literatura empregam o óleo de soja epoxidado (IONESCU, 2005). A explicação para isso está associada à descomplicada e prática obtenção desta resina, além da boa reatividade que o grupo oxirânico possui devido à sua polaridade e tensão de ligação no anel formado por três carbonos (PARKER; ISAACS, 1959; ULLMANN's, 2012). Além do uso como intermediário de rotas de modificação, o óleo de soja epoxidado possui diversas aplicações comerciais como plastificantes para poli-cloreto de vinila – PVC (BALART et. al., 2009) e lubrificantes mecânicos de alta resistência térmica (ERHAN; ADHVARU, 2002).

A reação de epoxidação de óleos vegetais insaturados já foi bastante estudada (SALIMON; ABDULLAH, 2010; SAURABH et. al., 2011). A rota preferencial é a epoxidação ácida, feita através de perácidos orgânicos, que são formados a partir de ácidos carboxílicos na presença de agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio e peróxido de benzoíla. Este processo também recebe o nome de reação de Prilezhaev (ULLMANN's, 2012).

Devido à baixa miscibilidade química entre o óleo e os outros dos reagentes empregados, a reação pode ser feita na presença de solventes. A reação sem solvente também é possível com formação de uma emulsão. Esta emulsão interfere

diretamente na eficiência e velocidade de conversão das duplas ligações, já que a reação ocorrerá na interface entre as duas fases. Os dois ácidos orgânicos mais utilizados e estudados nesta rota são o ácido fórmico e acético (ULLMANN's, 2012).

O mecanismo proposto na Figura 4 para a reação de epoxidação através de perácidos orgânicos compreende duas etapas de reação: a formação do perácido orgânico seguida da formação do grupo epóxido. Dentro da segunda etapa, ocorre a formação de um complexo bi-cíclico intermediário (estado de transição) onde há transferência do oxigênio e a consequente formação do anel oxirânico.

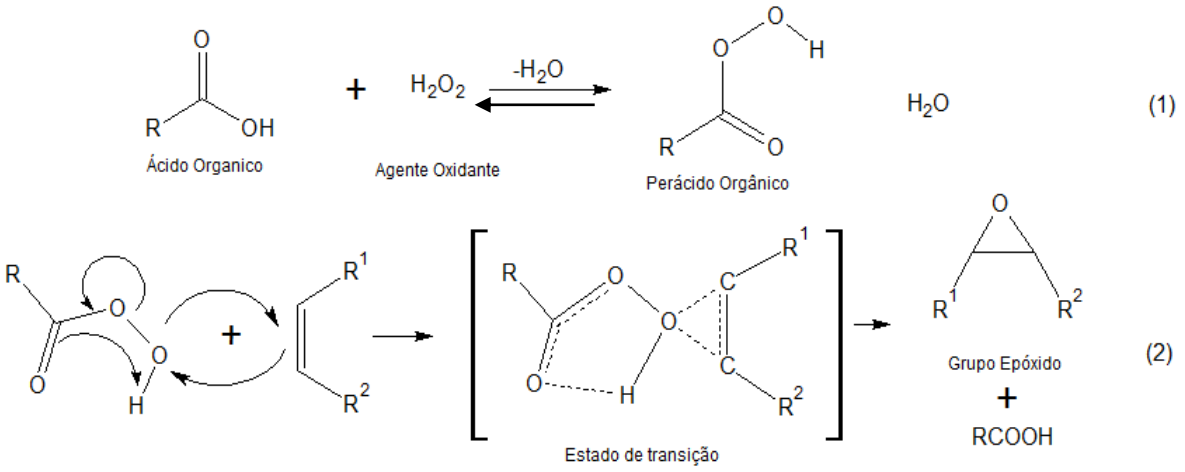


Figura 4. Mecanismo de reação proposto para o processo de epoxidação de insaturações em cadeias carbônicas lineares via formação de perácidos orgânicos. Processo utilizado nas insaturações do óleo de soja puro. (Adaptado de: ULLMANN´s, 2012).

Outro aspecto importante deste mecanismo de adição é que ele mantém a configuração do isômero inicial correspondente à insaturação, ou seja, insaturações na conformação *cis* geram grupos *cis*-epóxido, enquanto que insaturações *trans* geram *trans*-epóxidos (ULLMANN's, 2012). Considerando o fato que o óleo de soja apresenta apenas porcentagens significativas de ácidos graxos contendo instaurações na conformação *cis* (oleico, linoleico e linolênico (PRYDE, 1985)), estima-se de os grupos epóxidos formados no processo devem permanecer, portanto, nesta mesma conformação *cis* de isomeria.

A reação de epoxidação apresenta uma cinética de segunda ordem em função da concentração das duplas ligações e do ácido utilizado (SAURABH et. al, 2011).

Além disso, trata-se de uma reação bastante exotérmica (cerca de 250 $kJ.mol^{-1}$) (ULLMANN's, 2012). Estudos cinéticos sobre a reação de epoxidação também foram realizados considerando as diversas variáveis do processo. Cai et al. (2008) estudaram a cinética de epoxidação de três óleos vegetais (soja, milho e girassol), em três temperaturas diferentes (45, 65 e 75°C) e utilizando per-ácido acético (ácido acético e peróxido de hidrogênio), juntamente com ácido sulfúrico em quantidades catalíticas. Os resultados mostraram que o óleo de soja sofre a modificação mais rápido em relação aos outros óleos insaturados testados (dados do processo à 75°C). A variação da temperatura mostrou que, para o óleo de soja, a velocidade reacional é diretamente proporcional ao aumento de temperatura, contudo, o aumento da temperatura também interfere na estabilidade do grupo epóxido formado, possibilitando a formação de reações paralelas como a abertura do anel oxirânico pelos dois ácidos usados. Dados cinéticos de constante de reação e energia de ativação de epoxidação foram obtidos deste sistema: $10^{-6} mol^{-1}.s^{-1}$ e 43,11 $kJ.mol^{-1}$, respectivamente.

Como mencionado anteriormente, a primeira etapa de modificação também é responsável na determinação dois fatores importantes do óleo modificado final: o grau de funcionalização e a seletividade química com relação aos diferentes ácidos graxos insaturados. O grau de funcionalidade da resina pode ser acompanhado de maneira semi-qualitativa através da técnica de Espectroscopia de Infravermelho, porém, a análise quantitativa é obtida pela análise titulométrica do percentual de oxigênio oxirânico – método AOCS Cd 9-57 (AOCS, 2009).

Com relação à seletividade química, o trabalho citado anteriormente de Wool; Scala (2002) utilizou também a técnica de ressonância magnética de prótons (RMN-^{1}H) para elaborar seu estudo de cinética. Considerando um outro aspecto interessante, sobre a formação de grupos epóxidos adjacentes em um mesmo ácido graxo, Farias, Martinelli e Bottega (2010), em seu trabalho de epoxidação do óleo de soja, também mostrou, através da técnica de RMN-^{1}H, a formação de grupos epóxidos adjacentes depois de oito horas após início do processo, considerando suas características de processo. Outros trabalhos também foram publicados neste mesmo sentido e utilizam diferentes condições de processo e reagentes (JACOBS; AERTS, 2004; ANUAR et al., 2012).

2.2.2. Etapa de Hidroxilação

Como citado anteriormente, devido sua boa reatividade, muitas formas de modificação já foram testadas partindo da abertura do anel oxirânico do óleo de soja epoxidado. Considerando a obtenção de polióis, de maneira geral, a grande maioria dos trabalhos utiliza água ou álcoois na presença de catalisadores ácidos (GUO et al., 2005; Yang, 2009), ou ainda, utilizam ácidos de baixo peso molecular como o próprio agente hidroxilante da reação (Cai et. al., 2008; LLIGADAS et. al., 2010).

Para o caso dos processos que utilizam álcoois, a presença de um catalisador ácido favorece a reação de hidroxilação devido a formação reversível de uma estrutura conjugada do grupo epóxido protonado (PARKER e ISAAC, 1959). O mecanismo de reação proposto para esta etapa do processo é apresentado na Figura 5:

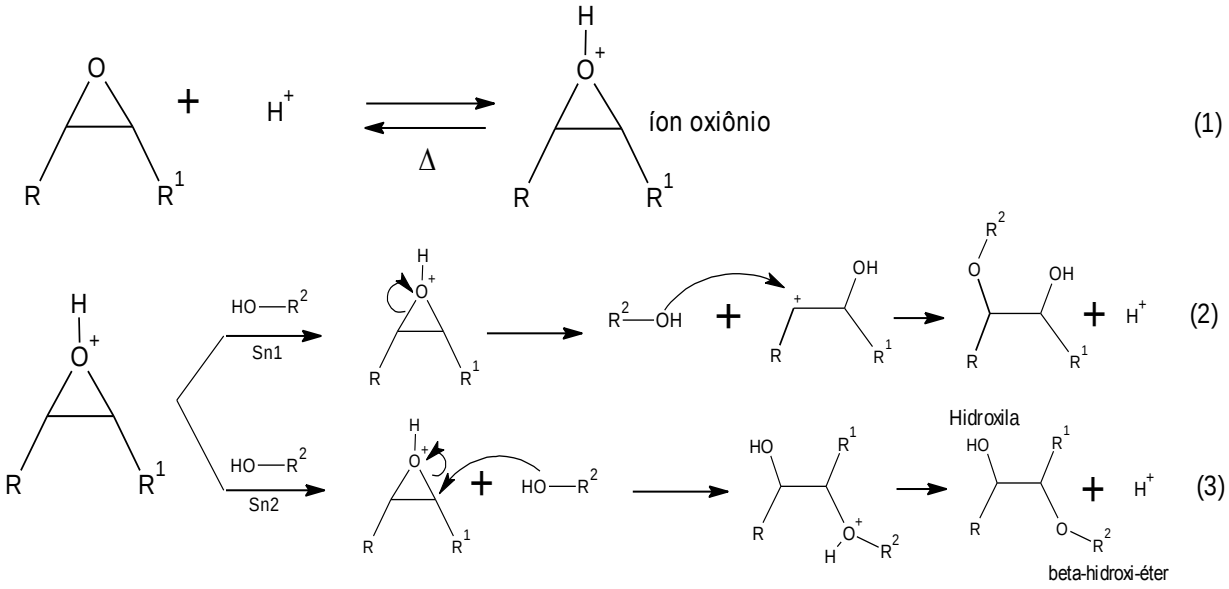


Figura 5. Mecanismo de reação proposto para o processo de oxidação (hidroxilação) do grupo epóxido em cadeias carbônicas lineares via catálise ácida. Processo usado na modificação do óleo de soja parcialmente epoxidado (Adaptado de: ULLMANN´s, 2012).

A estrutura conjugada, formada em meio ácido (íon oxiônio), enfraquece as ligações entre os carbonos e o oxigênio, permitindo a reação de substituição nucleofílica da base conjugada do álcool. Um ponto interessante sobre esta reação,

em catálise ácida, é que ela permite a reação de substituição nucleofílica via mecanismos Sn_1 ou Sn_2, como apresentado na figura acima; o resultado disso é a formação de uma mistura de isômeros onde a hidroxila e o grupo beta-hidroxi-éter vicinal alternam como novos ligantes entre os dois carbonos que formavam o grupo epóxido precursor.

Partindo para pesquisas com diferentes catalisadores para o processo, Suppes et al. (2009) investigaram a reação de abertura do anel oxirânico na presença de catalisadores ácidos e aminas terciárias, e utilizando metanol e etileno glicol como agentes hidroxilantes. Os autores constataram uma melhor eficiência do ácido para-tolueno sulfônico como catalisador de ambas as reações, em uma condição de temperatura de 150°C. Posteriormente, neste mesmo trabalho, mostraram que a variação da condição de temperatura para valores altos, afim de aumentar a eficiência da reação, pode acarretar em um aumento de reações paralelas ao longo do processo.

Apesar do avanço mostrado na citação acima, a grande maioria das pesquisas relacionadas para esta via de reação utiliza metanol como agente nucleofílico e solução aquosa 50% (m/M) de ácido tetra-fluorobórico como catalisador, respectivamente (PETROVIC; IONESCU; WAN, 2007; CAI et al., 2008; LLIGADAS et al., 2010). Estes reagentes são preferidos pois o processo é realizado em condições brandas de temperatura e pressão, além de proporcionar bons rendimentos na conversão dos grupos epóxidos.

Quanto aos aspectos relacionados à configuração final da estrutura, a geometria de hibridização dos orbitais dos carbonos, inicialmente insaturados, varia ao longo do processo. Partindo da dupla ligação inicial entre os carbonos, eles possuem uma hibridização trigonal plana sp^2 para chegar à dois carbonos em hibridização sp^3, contendo quatro ligantes distintos. Esta transformação geométrica torna-se importante em relação à diminuição das restrições de movimento de grupo, o que pode afetar diretamente na viscosidade e reatividade do óleo final.

A Figura 6 apresenta a comparação direta com a estrutura hipotética do óleo de soja parcialmente funcionalizado, utilizando um álcool de baixo peso molecular, e a estrutura típica encontrada para o óleo de mamona ajuda na observação das diferenças de similaridades esperadas para os dois casos:

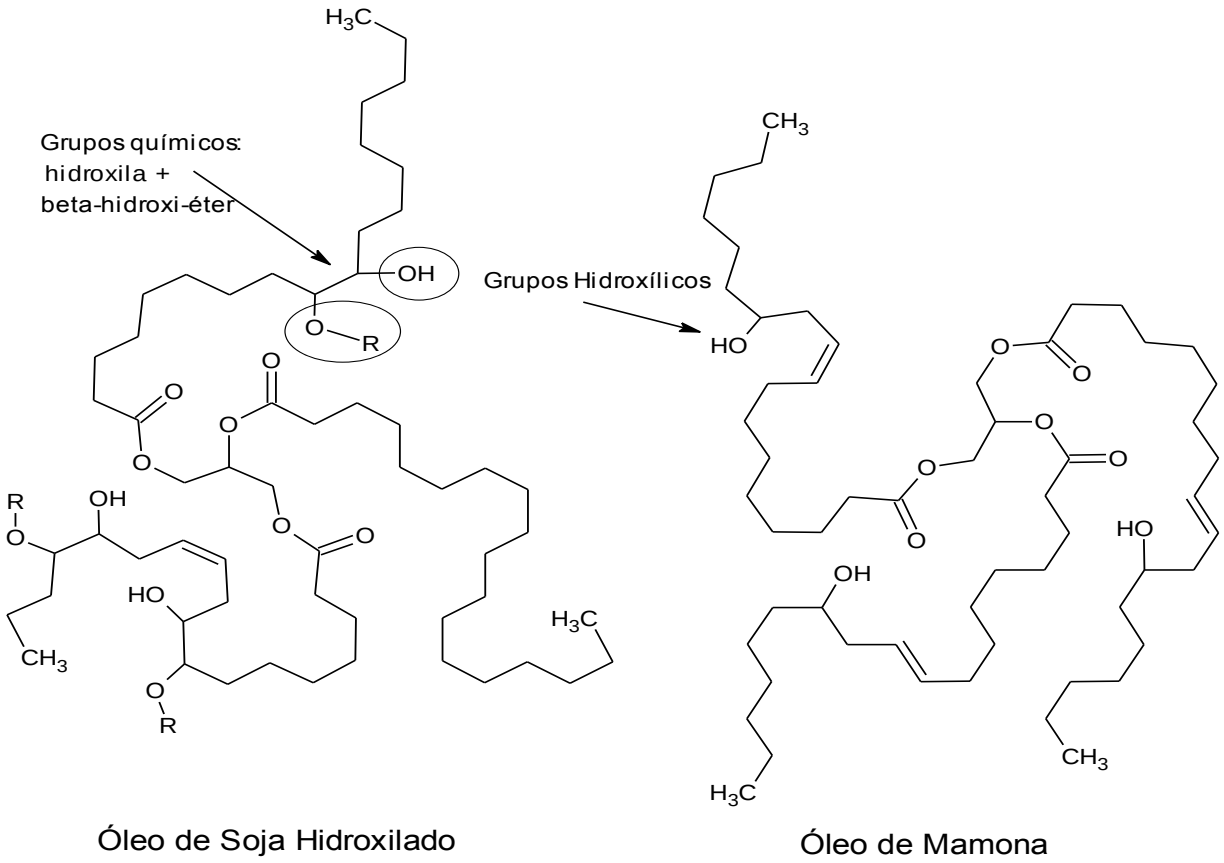


Figura 6. Comparação entre a hipotética estrutura do óleo de soja parcialmente hidroxilado, através da rota de epoxidação seguida de hidroxilação, com a estrutura típica do óleo de mamona.

Comparando as duas estruturas, observa-se que ambas possuem hidroxilas secundárias, sendo que, diferentemente do óleo de mamona, o óleo de soja modificado pode variar a posição desta hidroxila entre os carbonos 9-10, 12-13 ou 15-16, ou ainda, apresentar mais de uma hidroxila em um mesmo ácido graxo do triglicerídeo. Além disso, o óleo modificado apresenta um grupo lateral beta-hidroxi-éter, que varia de acordo com o agente nucleofílico usado no processo de hidroxilação. A presença deste grupo lateral pode interferir diretamente em diferentes propriedades do óleo modificado final quando comparado ao óleo de mamona.

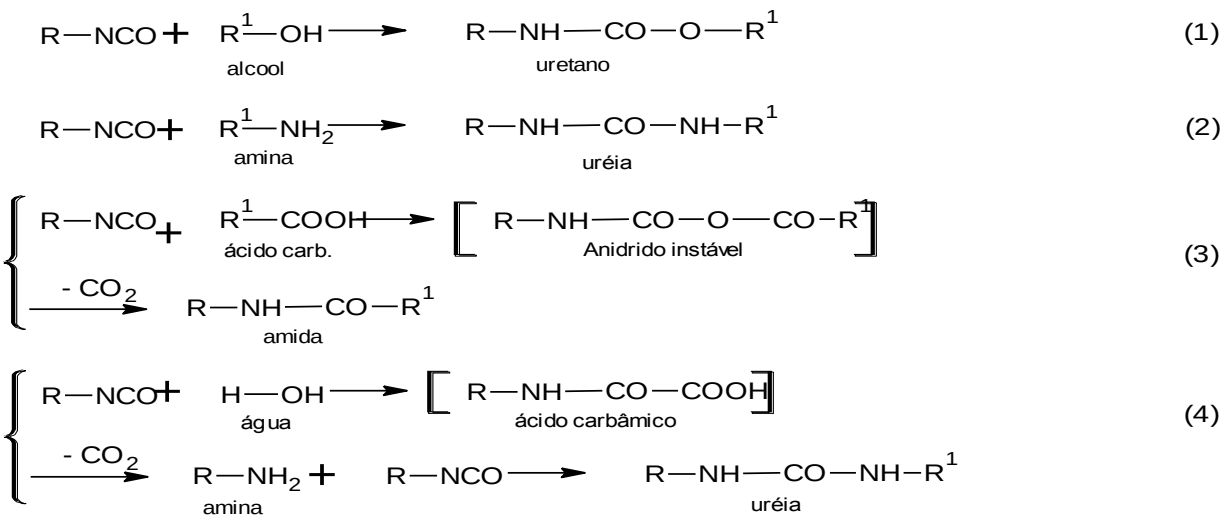
Além das características de processo e das propriedades finais obtidas para estes diferentes tipos de poliois de fonte vegetal, entender os detalhes técnicos sobre o processo de polimerização de poliuretanos também é necessário.

2.3. Poliuretanos

Desde a descoberta da rota de polimerização por Otto Bayer, em 1937, até os dias atuais, polímeros poliuretanos formam um dos grupos mais versáteis e de grande uso comercial, atendendo aos vários tipos de mercados (VILAR, 2004; SAUNDERS, 1988). Esta versatilidade de aplicações é dada principalmente pela grande quantidade de monômeros e até outros polímeros que podem ser usados como precursores na construção da macromolécula final. Outro aspecto que mostra a versatilidade deste grupo de polímeros é a capacidade de apresenta diversas formas macro-estruturais: espumas rígidas e flexíveis, elastômeros rígidos e flexíveis e resinas termoplásticas (SAUNDERS, 1988).

Poliuretanos são definidos genericamente como o grupo de polímeros que contém o grupo químico uretano responsável pela unidade sequenciamento e repetição dentro da estrutura macromolecular. A reação química mais comum que descreve a formação dos grupos uretanos é reação entre um grupo isocianato e um grupo hidroxílico – (Figura 7- (1)). De uma forma mais abrangente, a reação de formação do grupo uretano está enquadrada em um grupo de reações típicas do grupo funcional isocianato com materiais que possuem um grupo químico com hidrogênio "ativo" capaz de interagir eletronicamente com o oxigênio do grupo isocianato e iniciar o processo de formação uretânica (SAUNDERS, 1988; FAZENDA, 2005).

Reações de Primárias:



Reações de Secundárias:

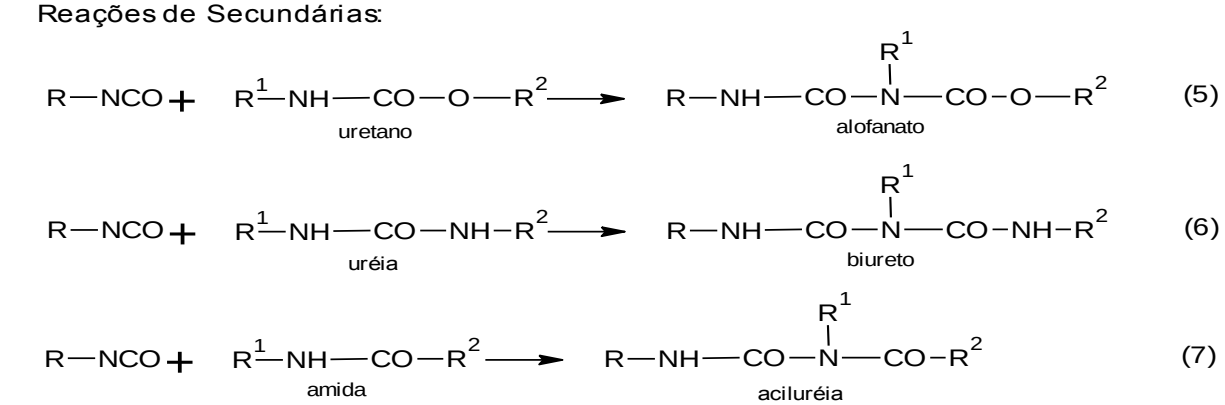


Figura 7. Reações do grupo químico isocianato com materiais contendo grupos químicos com hidrogênio ativo.

Além da reação de formação do grupo uretano, as outras reações químicas do grupo funcional isocianato classificadas como primárias são importantes pelo fato de serem muito comuns dentro de algumas aplicações da tecnologia de poliuretanos. O exemplo mais comum disso, é a sequência de reações químicas da Figura 7- (4), que mostra a reação do isocianato com água, reação extremamente comum na formação de espumas poliuretanas (SAUNDERS, 1988). A formação de dióxido de carbono dentro do meio reacional na forma gasosa é uma das maneiras clássicas de fazer a massa poliuretana se expandir, gerando a espuma final.

As reações classificadas como sendo de secundárias são reações do grupo isocianato com o produto final oriundo das reações primárias. Essas reações ocorrem em temperaturas mais altas que o usualmente usado para as reações primárias e podem ser desejadas ou indesejadas no processo (VILAR, 2004). De maneira geral,

elas são responsáveis principalmente pelo aumento de viscosidade, da densidade e da rigidez do polímero final, principalmente por serem responsáveis pela formação de ligações cruzadas na estrutura da macromolécula.

2.3.1. Materiais precursores de poliuretanos

Um aspecto curioso sobre os poliuretanos é que, diferentemente da maioria dos outros polímeros, a construção da macromolécula se principia tanto de monômeros quanto de outros polímeros como: poliésteres, polióis e as carbodiimidas (fase polimérica formada a partir do monômero puro do 4,4 MDI).

Para os isocianatos, destacam-se os monômeros aromáticos bifuncionais (que possuem dois grupos isocianatos): Tolueno-Di-Isocianato (TDI) e Di-fenil-Metano-Di-Isocianato (MDI). Estes monômeros aromáticos possuem destaque principalmente em função da sua maior reatividade em relação aos monômeros alifáticos. Tanto o TDI quanto o MDI tratam-se de monômeros onde os dois grupos funcionais alternam sua posição no anel aromático, gerando isômeros de posição em cada caso: 2,4 e 2,6 para o TDI; 2,2, 2,4 e 4,4 para o MDI. A Figura 8 apresenta a estrutura dos isômeros de ambos os casos:

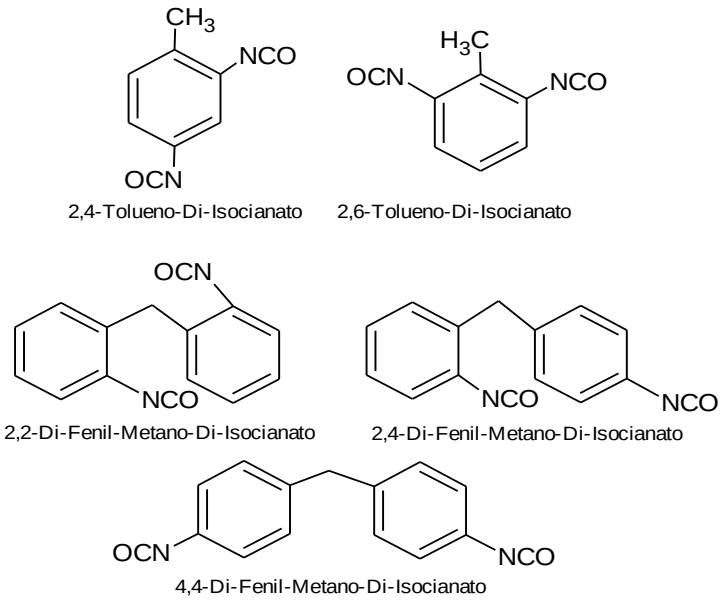


Figura 8. Estruturas dos isômeros dos dois monômeros de di-isocianatos aromáticos: tolueno-di-isocianato e di-fenil-metano-di-isocianato.

Os monômeros de TDI e MDI podem ser encontrados comercialmente como

uma mistura de seus isômeros, ou ainda, cada um dos isômeros puros. No caso de misturas, o TDI é comercialmente encontrado nas proporções 65:35 e 80:20 (2,4:2,6), enquanto que o mais comum para o MDI é ser encontrado em uma mistura próxima de 50:50 entre os isômeros 2,4 e 4,4, o isômero 4,4 puro (sólido), ou ainda polimerizado na forma de carbodiimidas ou uretoniminas (VILAR, 2004).

Com relação aos reagentes que contém o grupo hidroxila para a formação do uretano, os polímeros polióis e os poliésteres ganham destaque.

Polióis são polímeros derivados da polimerização por adição de epóxidos de baixo peso molecular, obtidos através da oxidação de frações de baixo peso molecular do petróleo (IONESCU, 2005). Além da variação de acordo com o monômero utilizado, esses materiais podem variar em função do peso molecular médio e grau de funcionalidade em que se apresentam. A Figura 9 apresenta o exemplo de um poli-propileno-glicol (PPG), obtido através da polimerização do propóxi-etileno.

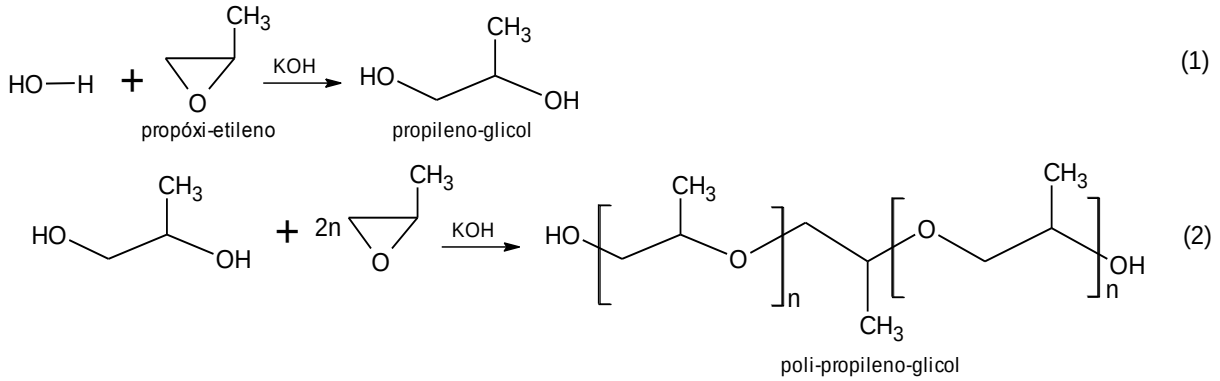


Figura 9. Processo de polimerização do poli-propileno-glicol a partir do propóxi-etileno via catálise básica.(Adaptado de: Ionescu (2005)).

Com relação a nomenclatura,os polióis são classificados de acordo com seu peso molecular e funcionalidade. Como exemplo, um PPG que possui peso molecular médio de aproximadamente 1000 Daltons recebe o nome de PPG 1000 e assim é descrito para toda a classe desta família. Um poliol que possui funcionalidade três, é conhecido como poliéter-triol seguido do seu respectivo peso molecular também.

Os poliésteres também formam outra família de polímeros extremamente utilizada na polimerização de poliuretanos. Eles são obtidos através da reação de poli-condensação entre um grupo ácido carboxílico e um grupo hidroxílico, gerando um éster como grupo químico responsável pela sua unidade de sequenciamento

(IONESCU, 2005). Em geral, são usados di-ácidos, aromáticos ou alifáticos; e dióis de baixo peso molecular, gerando estruturas com uma distribuição de peso molecular de cadeias lineares terminadas em dois sítios hidroxílicos não reagidos nas extremidades. Para a obtenção de poliésteres com funcionalidade maior que dois grupos hidroxílicos terminais, utiliza-se agentes hidroxílicos tri-funcionais, como o glicerol, ou poli-funcionais como o penta-eretritol (PHAM; MULLER, 1990). Quanto à configuração estrutural, os poliésteres podem ser totalmente alifáticos, partindo de monômeros alifáticos, ou mistos, onde são usados tanto monômeros alifáticos quanto aromáticos na formação da cadeia principal. Outra variável importante, assim como para os polióis, os poliésteres podem ser encontrados em uma ampla faixa de peso molecular médio, que depende principalmente da proporção entre os monômeros iniciais usados. A Figura 10 apresenta a estrutura típica encontrada para um poliéster do tipo misto:

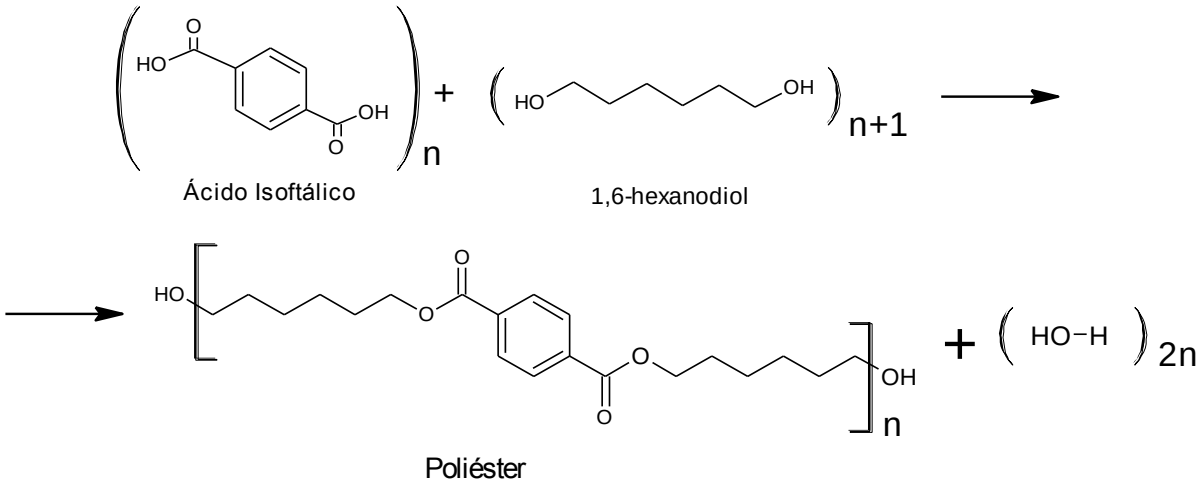


Figura 10. Processo de polimerização típico de um poliéster linear misto (di-ácido aromático com um diol alifático).

Materiais provenientes de fontes renováveis também são usados dentro da tecnologia de poliuretanos. O óleo de mamona ganhou um destaque grande dentro desta classe devido à sua prática aplicação como precursor destes polímeros. Como visto anteriormente, cerca de 70% do óleo de mamona apresenta-se em uma estrutura tri funcional de grupos hidroxílicos, o que lhe confere a propriedade de ser um agente reticulante dentro da matriz polimérica (IONESCU, 2005).

Com respeito aos polióis obtidos a partir de óleos vegetais modificados, estes

também são estudados e aplicados à tecnologia de poliuretanos. Devido à diversidade de processos de obtenção destes materiais, além das diferentes propriedades que eles apresentam de acordo com o processo usado, grande parte dos estudos baseia-se na variação de algumas propriedades especificas, como grau de funcionalidade e agente hidroxilante usado; e com foco em aplicações específicas dentro do mercado de poliuretanos. Wool, Campanella e Bonaillie (2008) estudaram dois polióis obtidos a partir do óleo de soja funcionalizado com diferentes agentes hidroxilantes (metanol, água), além de um poliol obtido pelo método de formação de resinas alquídicas. Afim de obterem poliuretanos na forma de espumas flexíveis, eles concluíram uma grande variação na morfologia microestrutural das espumas obtidas com cada um dos polióis. Monteavaro et. al. (2005), estudaram polióis com diferentes funcionalidades, obtidos através da hidroxilação feita a partir do ácido fórmico como agente hidroxilante. O grupo mostrou, utilizando ensaios de DMA, um aumento da temperatura de transição vítrea (Tg) e da densidade de ligações cruzadas na estrutura do poliuretano final em função do aumento da funcionalidade do poliol.

Além da grande quantidade de precursores para a formação dos poliuretanos, aspectos específicos da polimerização destes materiais são responsáveis pela forma final em que são obtidos e as propriedades de aplicação solicitadas em cada caso. A seguir, é feita uma breve introdução a respeito das características da polimerização e morfologia final destes materiais.

2.3.2. Polimerização e morfologia de poliuretanos

Sobre o aspecto de reação química, a polimerização de poliuretanos é classificada como uma polimerização por condensação (FAZENDA, 2005), porém, considerando os aspectos da cinética de formação de poliuretanos, alguns autores preferem a classificação de polimerização de adição por etapa (SZYCER, 1999; KROL e PIELICHAWSKI, 1992; THIELE, 2007). Independente da definição utilizada, é possível destacar algumas características importantes deste processo como o consumo rápido dos monômeros dentro do sistema para a formação de oligômeros: dímeros, trímeros e tetrâmeros; formados a partir dos monômeros iniciais, mas que ainda possuem baixo peso molecular. A partir de determinado momento, muito próximo da conversão completa da reação, o peso molecular das macromoléculas se

eleva rapidamente. O gráfico da Figura 11 representa esquematicamente esta característica do processo (SZYCER, 1999; IONESCU, 2005):

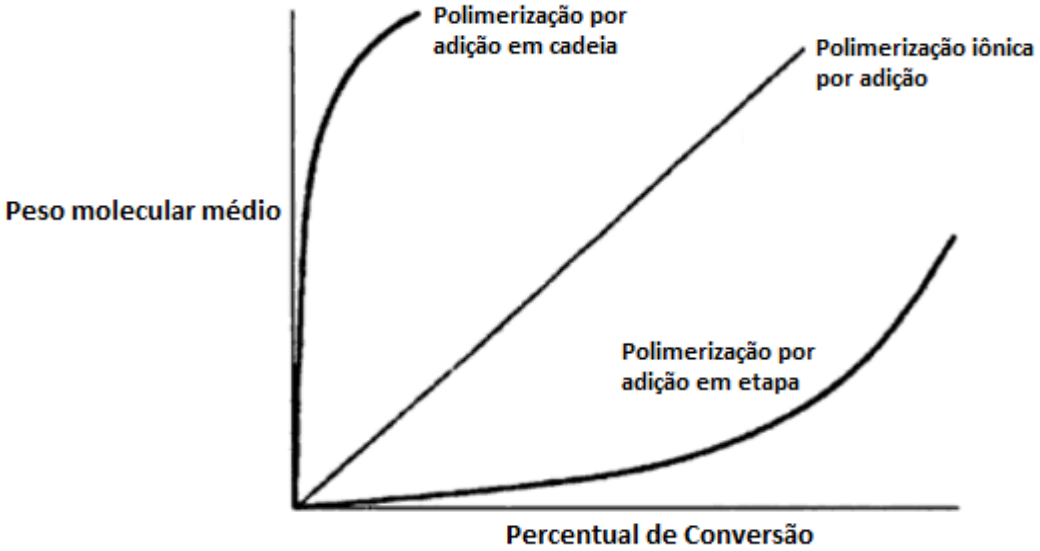


Figura 11. Esquema gráfico que mostra o comportamento cinético dos processos de polimerização de: adição em cadeia, adição por etapa e iônica por adição. (Adaptado de: SZYCER, 1999).

Outro aspecto muito importante relacionado à polimerização de poliuretanos é a faixa de distribuição do peso molecular final, em geral, bastante ampla (alta poli-dispersividade) e que sofre grande influência da proporção molar entre os dois grupos funcionais: isocianatos (-NCO) e hidroxilas (-OH). A Figura 12 mostra a variação de peso molecular obtido em função da variação desta proporção, nota-se que o maior peso molecular capaz de ser obtido é sempre dado pela relação molar [NCO]/[OH]=1. Pequenas variações de excesso de ambos os grupos funcionais reduzem drasticamente o valor de peso molecular (SZYCER, 1999; IONESCU, 2005):

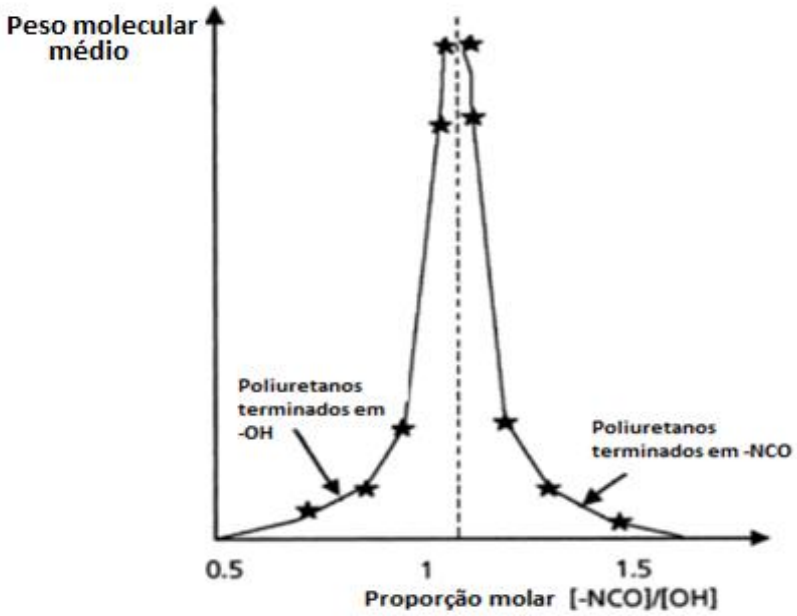


Figura 12. Esquema gráfico que apresenta a variação do peso molecular final de poliuretanos em função da proporção molar utilizada entre grupos isocianatos e grupos hidroxílicos ([-NCO/-OH]). (Adaptado de: IONESCU, 2005).

Quanto aos aspectos da morfologia destes materiais, grande parte do mercado de poliuretanos no mundo se destina a produzir espumas poliuretanas, que podem ser rígidas ou flexíveis. Ambos os tipos de espumas são obtidos através de uma matriz poliuretana reticulada, onde a estrutura forma uma malha tridimensional a partir de processos de ligações cruzadas entre as cadeias. Este processo de formação de ligações cruzadas pode ser realizado de diferentes maneiras: o uso de precursores com funcionalidade maior que dois (como é o caso do óleo de mamona), precursores pré-reticulados, ou ainda, através das reações químicas de segunda ordem do grupo isocianato, apresentadas na Figura 7.

A obtenção de um material do tipo rígido ou flexível é função de outras propriedades como: o grau de reticulação da matriz, ou seja, a quantidade de ligações cruzadas em um determinado volume do material; o tamanho da cadeia carbônica dos precursores usados, em especial os agentes hidroxílicos (polióis e poliésteres) que, em geral, são precursores com grandes cadeias carbônicas lineares; ou ainda, a estrutura química dos precursores pois, como explicado anteriormente, isocianatos aromáticos conferem um caráter de maior rigidez aos poliuretanos finais. Para o caso dois precursores hidroxílicos, os poliésteres conferem maior rigidez em relação aos

polióis. Na Figura 13 é possível observar, em estruturas de duas dimensões, as diferenças entre a morfologia de um poliuretano de matriz reticulada rígida e outro flexível.

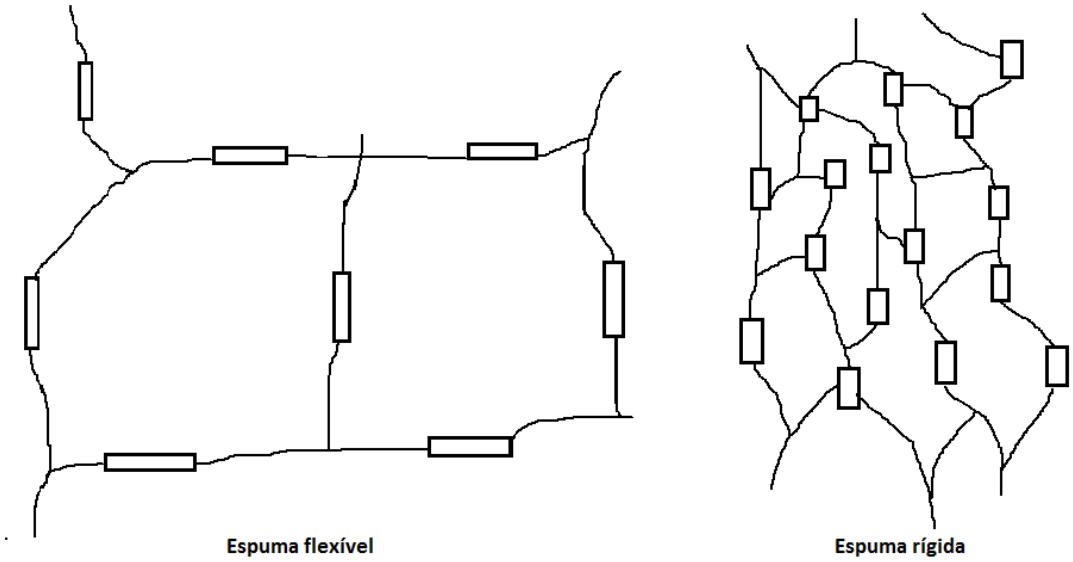


Figura 13. Comparativo entre as configurações estruturais de uma espuma poliuretana flexível e outra rígida. (Adaptado de: IONESCU, 2005).

Poliuretanos termoplásticos também podem ser obtidos utilizando-se apenas precursores lineares e um bom controle do processo de polimerização. Contudo, é uma família de materiais que possui uma característica peculiar que torna sua estrutura sempre parecida com a de um material reticulado (XU, 2008). A explicação para este efeito está na capacidade dos grupos uretanos formarem ligações de hidrogênio entre si dentro da matriz poliuretana. A flexibilidade das longas cadeias carbônicas, oriundas dos polióis e poliésteres, permite que estes grupos uretanos, altamente polares, passem a se agrupar na estrutura gerando uma espécie de separação de fases: fase de grupos uretanos agrupados como domínios de alta rigidez dispersos em uma outra fase constituída pelas cadeias carbônicas de baixa polaridade e compondo domínios de maior flexibilidade (domínios flexíveis) (PETROVIC, 1991; IONESCU, 2005). A Figura 14 ilustra este fenômeno:

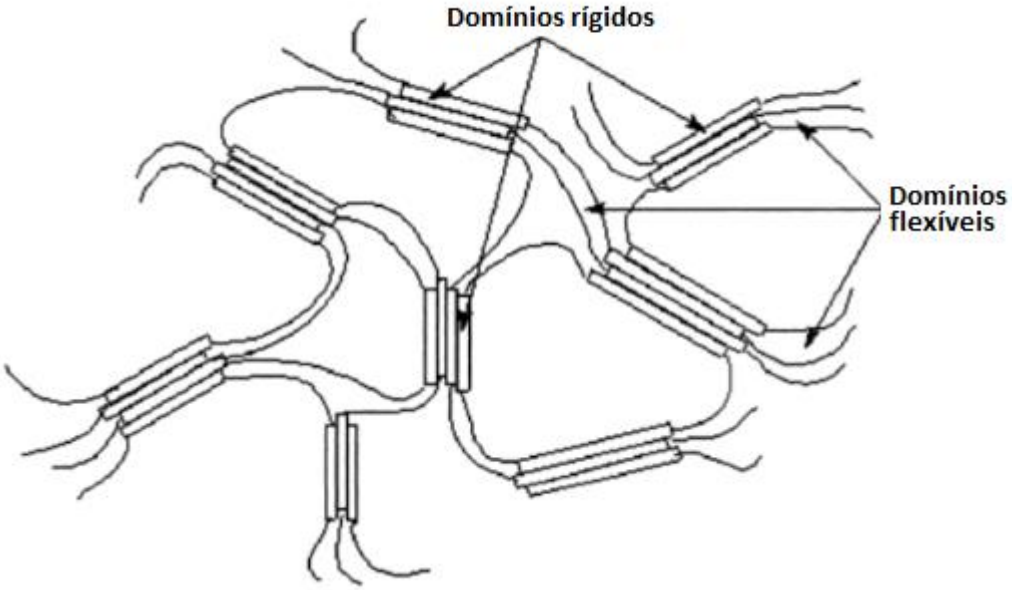


Figura 14. Conformação estrutural das cadeias de um poliuretano final de acordo com a separação entre as fases de domínios rígidos e de domínios flexíveis.(IONESCU, 2005).

Os domínios rígidos são constituídos em geral pelos grupos uretanos além da estrutura molecular do monômero de diisocianato usado na polimerização. Esta fase pode ser ampliada com o uso de “extensores de cadeia”, que são dióis ou di-aminas de baixo peso molecular, incorporados através a reação com os monômeros de isocianato, mas que não são capazes de se agregar a fase flexível por conta de seu tamanho (BARCKWELL; NAGARAJAN; HOITINK, 1982).

A partir dos detalhes descritos, é possível considerar compreender a prática inserção dos polióis oriundos de óleos vegetais modificados dentro da tecnologia poliuretana. Contudo, a versatilidade de produtos oriundos das diferentes formas de modificação possíveis, geram uma gama ainda maior de materiais, com diferentes propriedades para se trabalhar na tecnologia dos poliuretanos. Desta forma, é importante pesquisar e entender como cada um dos aspectos da modificação realizada pode afetar as propriedades do polímero final.

3. OBJETIVOS

Sintetizar e determinar as propriedades de amostras de óleo de soja funcionalizadas com grupos hidroxílicos através do processo de epoxidação seguido de hidroxilação, variando o grau de funcionalidade na primeira etapa e o tipo de agente hidroxilante na segunda etapa. Posteriormente avaliar aspectos destes materiais funcionalizados na formação de poliuretanos como a reatividade química e o comportamento mecânico do produto final sintetizado.

4. METODOLOGIA

Todos os materiais foram adquiridos através de iniciativa privada, fornecidos pela empresa Henkel Ltda. Os experimentos e grande parte da caracterização das amostras também foram realizados dentro das instalações laboratoriais da empresa, na cidade de Jundiaí-SP.

O grupo de cinco amostras de polióis foram sintetizadas através do procedimento descrito a seguir:

4.1. Epoxidação

Reagentes: Óleo de soja refinado (Óleo de Soja Comercial Liza - Cargill) - 2000 ± 70 g (2,30 ± 0,08 mol), Ácido Fórmico 85% (marca Synth) - 75± 10 g (1,4 ± 0,2 mol), Peróxido de Hidrogênio 50% (v/V) (adicionado em função do grau de funcionalidade final solicitado em cada amostra) (marca Synth). Todo o procedimento foi realizado em 4 bateladas: três bateladas obtendo-se um material com grau de funcionalidade próximo de 2,0 mol de epóxido/ mol de óleo vegetal, e uma batelada com, aproximadamente, 2,5 mols de epóxido/ mol de óleo vegetal.

Adicionou-se o óleo de soja em um reator de fundo redondo acomodado sobre uma manta aquecedora e adaptado a um agitador mecânico, um condensador e um termômetro digital. Iniciou-se o aquecimento do óleo até a temperatura de 60°C. Durante o aquecimento, adicionou-se o ácido sobre agitação forte. Com a mistura à 60°C, iniciou-se a adição do agente oxidante. Devido à elevada exotermia do processo, a temperatura do sistema subiu rapidamente, sendo interrompida a adição

do agente oxidante quando a temperatura atingiu 75°C. Todos os processos mostraram picos de aquecimento entre 95°C e 98°C, havendo um refluxo da fase aquosa no condensador. A cada pico de temperatura, esperou-se a temperatura cair para 65°C e reiniciar o processo de adição do agente oxidante. Quando obtido o valor de Índice Oxirânico desejado, esperou-se a temperatura do reator chegar a ambiente e o motor de agitação foi desligado por mais de 12 horas, esperando-se a separação das fases. Descartou-se a fase aquosa, enquanto que a fase óleos a foi novamente aquecida até 70°C; com agitação. Para eliminar a acidez residual do material, adicionou-se 1,5 L de uma solução aquosa de bicarbonato de sódio 2% (m/M), havendo efervescência durante a adição da solução. Terminada a efervescência, desligou-se novamente a agitação mantendo a emulsão novamente em repouso até nova separação das fases. Descartou-se a fase aquosa e o procedimento foi repetido, porém, utilizando apenas de água comum de torneira. Novamente, separou-se a fase oleosa que passou por um processo de destilação da água residual, com temperatura máxima de 150°C durante uma hora. Com o material em temperatura próxima do ambiente, descarregou-se o balão.

Para as amostras de funcionalidade próxima de 2,0 (F2), foram produzidas 3 quantidades com 2 Kg de óleo em cada processo. Antes deste material ser usado na segunda etapa (a hidroxilação) estes três processos foram misturados usando o seguinte procedimento: adicionou-se os três volumes de óleo epoxidado em um tambor de polipropileno disposto sobre uma chapa aquecedora/agitadora. O material foi aquecido até 60°C, e ligou-se a agitação. O sistema foi mantido por 1 hora em agitação para uma boa homogeneidade de toda a quantidade produzida.

As duas amostras finais (F2 e F2,5) foram caracterizadas pelas técnicas de: porcentagem de oxigênio oxirânico e Espectrometria de Infravermelho.

4.2. Hidroxilação

Para a segunda etapa do processo de funcionalização, a mistura da fase de epoxidação foi dividida em quatro quantidades de 1,5 Kg, sendo que cada quantidade foi usada para o processo de hidroxilação com um álcool diferente: Metanol P.A. 99%, Etanol Anidro 99%, Isopropanol P.A. 99% e n-Butanol P.A. 99%. Todos os processos foram realizados de acordo com o procedimento abaixo e as quantidades

estabelecidas na tabela 2. Esta etapa da reação necessitou de variações de acordo com agente hidroxilante usado.

Reagentes: Óleo de Soja Epoxidado (Tópico 4.1), Metanol 99%, Etanol 99%, Isopropanol 99%, 1-Butanol 99% e Solução Aquosa de Ácido Tetra-fluobórico 50%.

O reator utilizado para esta etapa foi similar ao da primeira etapa. Adicionou-se o óleo epoxidado e o respectivo álcool ainda em temperatura ambiente. Todos os álcoois mostraram boa homogeneidade com o óleo epoxidado sendo observada uma única fase para todos os processos. Iniciou-se o aquecimento até o refluxo do respectivo álcool em cada processo: 65-70°C para o Metanol, 88°C para o Etanol, 110°C para o isopropanol e 129°C para o 1-butanol. Desligou-se o aquecimento e esperou-se a temperatura diminuir cerca de 5°C. Com o decaimento da temperatura adicionou-se o catalisador. Houve exotermia nesta fase observando-se aumento brusco de temperatura, principalmente para os álcoois de menor peso molecular. Com o cessar da exotermia, a presença de epóxido na amostra foi avaliada por espectroscopia de infravermelho e, em casos onde a presença das bandas epóxido ainda era obervada, uma segunda dose do catalisador era adicionada. Com o desaparecimento das bandas características dos grupos epóxidos através da análise de espectroscopia de infravermelho, passou-se a avaliar o teor residual de epóxido através da análise de índice de oxigênio oxirânico. Progrediu-se com o processo até a obtenção de valores iguais ou menores que 0,3 mol de epóxido por mol de óleo epoxidado. Desligou-se o aquecimento. Abaixo de 75°C, foram adicionados 500 mL de solução aquosa de Hidróxido de Potássio – solução feita calculando a quantidade de hidróxido necessária para neutralizar o ácido utilizado como catalisador no processo. Manteve-se a emulsão em repouso até a separação de fases. Separou-se a fase aquosa, que foi descartada. A fase oleosa passou por um processo de destilação, com temperatura máxima de 150°C por uma hora.

Tabela 2. Dados de processo da segunda etapa de funcionalização do óleo de soja.

Amostras	F2 - Met	F2 - Et	F2 - Iso	F2 – But	F2,5-Et
Óleo Epoxidado (%)	90	87	87	82	85
Álcool (%)	10	13	13	18	14
Catalisador (%)	0,15	0,23	0,35	0,34	0,25
Temperatura (°C)	72	92	102	136	110 *

*Reação violenta com a adição de catalisador.

As cinco amostras finais foram caracterizadas através das técnicas de: porcentagem de oxigênio oxirânico, índice de hidroxila, acidez e viscosidade.

Para caracterização estrutural, utilizou-se as técnicas de: espectroscopias de Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN-^{1}H), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). As amostras foram comparadas em relação aos óleos vegetais de soja e mamona.

Posteriormente foram realizados testes de cinética de polimerização das amostras com o monômero puro do isômero 4,4-MDI. Além disso, foram obtidas amostras de poliuretanos das amostras polimerizadas com o 4,4-MDI e que foram caracterizadas pela técnica de Análise Mecânica Dinâmica (DMA).

4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

Os espectros de infravermelho foram obtidos através da técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR). Esta técnica caracteriza-se por obter o resultado com pequena quantidade do material, não ser destrutiva e não necessitar de preparo da amostra.

Cerca de uma gota do material foi aplicada sobre um cristal de Seleneto de Zinco (ZnSe) com diâmetro de meio centímetro. O feixe de luz, com faixa espectral de comprimentos de onda na região do infravermelho, atravessa o cristal e reflete na superfície da amostra, retorna ao cristal e é captado no detector (MEDEIROS, 2009). A análise é feita através da diferença de intensidade entre a energia enviada da fonte e a energia absorvida pela superfície da amostra em contato com o cristal na respectiva faixa espectral da luz. A Figura 15 apresenta um esquema simplificado do método:

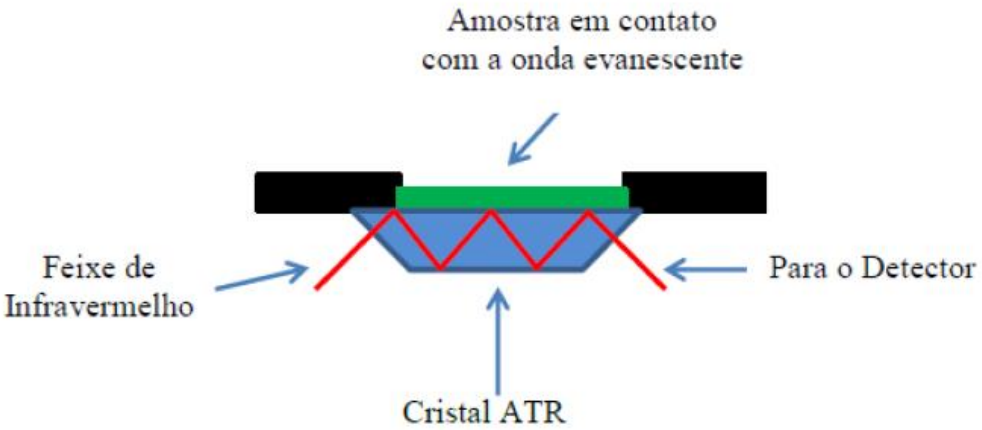


Figura 15. Esquema simplificado da análise por espectroscopia na região do infravermelho pela técnica de Reflexão Total Atenuada – ATR. (Fonte: RECH, 2014).

Foi utilizado um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One. As amostras de polióis obtidas, assim como os óleos vegetais puros de óleo de soja e de mamona foram analisados dentro da faixa de comprimentos de onda da luz entre 4000 – 600 cm^{-1}.

4.4. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons -RMN ^{1}H

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear possui um conceito similar à técnica de FTIR, sendo uma outra forma de espectroscopia de absorção. Contudo, seu princípio baseia-se na absorção de radiação na região de radio-frequência, em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra (SILVERSTEIN, 2006).

Os espectros de RMN-^{1}H foram obtidos das amostras finais de óleo vegetal modificado e dos óleos vegetais de soja e mamona puros. Utilizou-se um equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 500/54 Premium Shielded, frequência de 400 MHz, temperatura de 26ºC, tempo de relaxação 1 s, pulso 45º, tempo de aquisição de 5,1118 s, faixa espectral de 6410,6 Hz e 128 transientes para cada decaimento induzido livre.

As amostras foram preparadas a partir da dissolução de quatro gotas das mesmas em clorofórmio deuterado com padrão interno de tetrametilsilano (TMS). Os espectros foram tratados através do programa ACD/NMR Processor Academic

Edition. .

4.5. Determinação da Porcentagem de Oxigênio Oxirânico.

A análise foi realizada de acordo com o método internacional AOCS Cd 9-57.

Pesou-se a amostra em um erlenmeyer de 125 mL de acordo com a relação dada pela equação (1) considerando a porcentagem teórica esperada:

$$m = \frac{2{,}6}{\%Epo_{esperada}} \quad (1)$$

Onde: ***m*** é a massa necessária para pesagem e ***%Epo***$_{esperada}$ é a porcentagem teórica esperada para a amostra.

Adicionou-se a um erlenmeyer de 250mL: 10 mL de Ácido acético, 10 mL de uma solução de Brometo de Tetra-etil-amônio 20% (m/V) em Ácido Acético (corrigida com indicador violeta de metila e gotas de solução de Ácido Perclórico 0,1N) e 2 gotas do indicador violeta de metila. Agitou-se a mistura por cerca de 30 segundos e titulou-se com uma solução e ácido perclórico 0,1N em Ácido Acético até a coloração passar de violeta intenso para verde esmeralda. A porcentagem de grupos epóxidos (***%Epo***) é dada através da equação (2):

$$\%\,Epo = \frac{V \times f \times 0{,}16}{m} \quad (2)$$

Onde: ***V*** é o volume de titulante gasto, ***f*** é o fator de correção da solução titulante e ***m*** é a massa pesada de amostra.

As análises foram feitas em triplicata para as amostras primeira etapa e foi utilizada uma bureta manual. Para as amostras da segunda etapa, as análises foram feitas em duplicata e foi utilizada uma bureta automática com duas casas de precisão com volume medido em mililitro (mL)

4.6. Determinação do Índice de Hidroxila

O Índice de Hidroxila dos polióis sintetizados foi determinado a partir do método internacional ASTM D-4274 (ASTM, 2005).

Pesou-se a amostra em um frasco de 100mL, tipo autoclavável, de acordo com a relação dada pela equação (3) e considerando-se o índice percentual de

hidroxila esperado:

$$m = \frac{204}{IOH_{esperado}} \quad (3)$$

Onde: ***m*** é a massa necessária para pesagem e ***IOH*$_{esperado}$** é a porcentagem teórica esperada para a amostra.

Adicionou-se 12,5 mL da solução acetilante (113g de Anidrido Ftálico, 17 gramas de Imidazol dissolvidos em 700 mL de Piridina P.A.). A mistura foi agitada, até a completa dissolução do poliol na solução acetilante e levada à uma estufa à 100ºC por trinta minutos. Após este tempo, retirou-se o frasco da estufa mantendo-o em repouso até o retorno à temperatura ambiente. Com o auxílio de uma proveta, adicionou-se 10 mL de água deionizada, mantendo em agitação por cinco minutos. Adicionou-se mais 15 mL de Piridina P.A., mantendo em agitação por mais cinco minutos. A solução final foi titulada com solução de Hidróxido de Potássio 0,5 M através de um titulador potenciométrico automático, marca Metrohm e modelo Titrino. As amostras foram analisadas em duplicata e uma amostra de "branco" foi feita em conjunto. O resultado do índice de hidroxila experimental ($IOH_{exp.}$) é determinado através da equação (4):

$$IOH_{exp.} = \left[\frac{(V_B - V_A) \times f \times 28{,}05}{m}\right] \quad (4)$$

Onde: ***V*$_B$** é o volume gasto na titulação do branco, ***V*$_A$** é o volume gasto na titulação da amostra, ***f*** é o fator de correção da solução titulante e ***m*** é a massa pesada de amostra.

4.7. Determinação da Acidez Residual

A acidez residual das amostras finais foi determinada a partir do método descrito pela norma ASTM D-4662 (ASTM, 2008).

Adicionou-se cerca de 40 mL de uma solução 50:50 % (m/M) de Tolueno P.A. e Etanol 99% em um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com duas gotas de fenolftaleína e um agitador magnético. A mistura foi neutralizada com solução 0,5 M de Hidróxido de Potássio (obtenção de uma coloração levemente rósea). O erlenmeyer foi então colocado em uma balança analítica e o poliol foi pesado de acordo com a relação dada pela equação (5).

$$m = \frac{30}{A_{teor.}} \quad (5)$$

Onde: ***m*** é a massa de amostra pesada e $\boldsymbol{A_{teor.}}$ é a acidez teórica espera (considerou-se o valor de 2 mgKOH/g).

A mistura permaneceu por agitação por um minuto, conferindo-se visualmente a total dissolução do poliol na mistura alcoólica. Titulou-se a solução com solução aquosa 0,5 M de hidróxido de potássio, a análise foi realizada com apenas uma medida. A acidez final é dada através da equação (6):

$$A_{res.} = \frac{V \times f \times MM_{KOH}}{m \times M_{KOH}} \quad (6)$$

Onde: ***V*** é o volume titulado, ***f*** é fator de correção da solução titulante, $\boldsymbol{MM_{KOH}}$ é a massa molar do Hidróxido de Potássio, ***m*** é massa pesada e $\boldsymbol{M_{KOH}}$ é a molaridade da solução titulante.

4.8. Viscosidade Dinâmica - via Viscosímetro Brookfield

A viscosidade Brookfield possui método padrão para polióis descrito pela norma ASTM D-4878 (ASTM, 2008). A amostra foi colocada em um tubo cilíndrico contendo um outro cilindro metálico de eixo concêntrico imerso na própria amostra. O cilindro interno gira e força de cisalhamento deste cilindro com a amostra é usada na determinação da viscosidade em função da temperatura do sistema. A temperatura é controlada pela camisa se água externa ao cilindro contendo a amostra. A Figura 16 traz o esquema da análise:

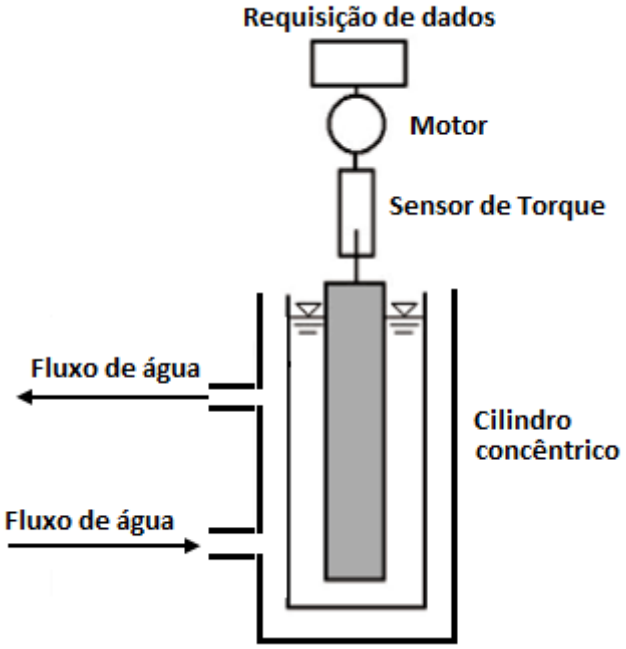


Figura 16. Esquema de funcionamento de um viscosímetro Brookfield.(Adaptado de: MACARI et al., 2000).

Neste trabalho foi utilizado um viscosímetro digital Brookfield modelo RVDV-II+PRO acoplado a um banho termostático responsável pelo controle da temperatura da camisa de água. As amostras foram avaliadas em dois valores de temperatura, 25 e 40 °C. As amostras também foram mantidas 15 minutos no equipamento, para garantir a estabilidade de temperatura antes da aferição de cada resultado. Os parâmetros: número do *spindle* e velocidade de rotação foram inseridos no equipamento de tal forma que a porcentagem estatística liberada pelo equipamento estivesse entre 30 e 60 % para garantir a precisão do resultado.

4.9. Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

A técnica se baseia na separação de frações moleculares da amostra de acordo com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução.

A separação é feita passando-se a amostra, que está dissolvida em uma fase líquida, por uma coluna de gel poroso que retém as frações de menor volume hidrodinâmico por mais tempo, enquanto que as frações de maior volume hidrodinâmico passam em um menor tempo pela coluna porque não são retidas nos

poros da fase gel. (CANEVAROLO JR., 2007).

Dissolveu-se 10 mg da amostra em 4 mL de tetraidrofurano (THF), grau HPLC. A amostra foi armazenada em geladeira até o momento de ser analisada. Foi usado o equipamento da marca Waters com bomba binária, acoplado a um detector por índice de refração, fase móvel de tetraidrofurano (THF) grau HPLC com fluxo contínuo de 1mL/min e fase estacionária de colunas *Styragel* (0,5; 1,0; 2,0 e 4,0). O equipamento foi previamente calibrado com padrões de poliestireno (Mp = 580, 1.220, 4.900, 9.960, 30.230, 69.650, 217.900, 465.600 $g.mol^{-1}$).

4.10. Cinética de Polimerização

O processo de polimerização com o monômero de 4,4-MDI foi acompanhado pela técnica de FTIR-ATR.

O 4,4-MDI foi pesado em frasco de vidro, ao qual foi adicionado um agitador magnético. O frasco foi inicialmente vedado e o 4,4-MDI fundido sobre uma chapa aquecedora/agitadora, T = 60°C. Com o 4,4-MDI totalmente fundido, ligou-se a agitação leve e abriu-se o frasco adicionando uma purga de nitrogênio gasoso e um termômetro digital. O poliol foi adicionado ao sistema baseado em uma proporção molar (NCO/OH) entre 2,2 e 2,5 mols de isocianato para cada mol de hidroxilas, garantindo um leve excesso de isocianato, que reagirá posteriormente com a umidade do ar, terminando o processo de polimerização. Com a adição do poliol, a temperatura foi mantida entre 40 e 55 °C sendo influenciada, a partir deste ponto, pela exotermia do respectivo processo. O material foi analisado com intervalos de 5 minutos. Para as amostras F2-Met e F2- Et, o acompanhamento foi feito até o endurecimento da massa, que impossibilitou a continuidade da análise. A amostra F2- But foi acompanhada durante duas horas de processo não endurecendo durante este período de tempo.

As curvas de conversão do isocianato (α_{NCO}) em função do tempo foram obtidas através da integração da área da banda correspondente aos grupos isocianatos livres (2200 - 2300 cm^{-1}) normalizadas em função da banda considerada padrão (3000-2800 cm^{-1}) já que seu valor de área não se altera ao logo do processo de polimerização. A equação (7) define a relação de conversão (DANIEL-DA-SILVA; MARTINEZ; BORDADO, 2008):

$$\alpha_{NCO} = 1 - \left[\frac{\left(A_{NCO}/A_P\right)_t}{\left(A_{NCO}/A_P\right)_0}\right] \quad (7)$$

Onde ***A_{NCO}*** é o valor da banda correspondente ao grupo isocianato, ***A_P*** é o valor de área correspondente a banda usada como padrão e ***t*** e ***0*** são índices que indicam respectivamente os valores em um determinado tempo de processo e os valores no tempo zero (inicial) de processo.

4.11. Obtenção dos Corpos de Prova de Poliuretanos para Análise Mecânica Dinâmica

Para que a análise de DMA obtenha valores consistentes é importante obter corpos de prova sem a presença de bolhas. Desta forma, os poliuretanos foram obtidos de acordo com o procedimento descrito a seguir:

Os polióis, assim como o óleo de mamona, foram mantidos 1,5 horas sobre agitação vigorosa, aquecimento entre 90-110 °C e purga de nitrogênio, ao mesmo tempo que uma quantidade pré-pesada de 4,4-MDI foi fundida em uma estufa mantida à 70 °C. Após este tempo, o poliol foi resfriado até 40 °C e o 4,4-MDI foi adicionado com uma proporção onde a mistura final tem uma porcentagem de grupos isocianatos livres (***$\%NCO_{final}$***) entre 1,0 e 1,5 %, obtida através da equação (8).

$$\%NCO_{final} = \left[\left(\frac{n_{4,4MDI} \times \%NCO_{4,4MDI}}{M_{NCO}}\right) - \frac{n_{poliol} \times IOH_{fin.(poliol)}}{M_{KOH} \times 10}\right] \times M_{NCO} \quad ((8)$$

Onde: ***$n_{4,4MDI}$*** é a fração mássica do 4,4-MDI na mistura, ***$\%NCO_{4,4MDI}$*** é a porcentagem de grupos isocianatos livres inicial do 4,4-MDI, ***M_{NCO}*** é a massa molar do grupo isocianado (-NCO), ***n_{poliol}*** é a fração mássica do poliol na mistura, ***$IOH_{fin.(poliol)}$*** é o índice de hidroxila final do respectivo poliol (obtido experimentalmente - 5.4.) e ***M_{KOH}*** é a massa molar do hidróxido de potássio puro (KOH).

Manteve-se a mistura sob agitação lenta, evitando a formação de bolhas, por cerca de cinco minutos. Após o tempo de mistura, a massa pré-polimérica foi despejada em moldes circulares de polietileno que foram dispostos em uma câmara de vidro pré-aquecida entre 65-70°C. A câmara foi vedada e houve a aplicação de

vácuo (entre -7 e -10 Psi de pressão) até a remoção total das bolhas residuais (aproximadamente 1 hora). A câmara contendo os moldes foi então levada a uma estufa mantida entre 65-70°C por pelo menos 10. Os corpos prova foram retirados do molde, e deixados ao ambiente por mais 24 horas. A porcentagem de grupos isocianatos livre dentro da mistura reagem com a umidade do ar formando uma taxa residual de poliuréia dentro do sistema (Figura 7 – (2)).

4.12. Análise Mecânica Dinâmica dos Poliuretanos - DMA

O equipamento de DMA determina aspectos do comportamento mecânico da amostra de um polímero baseando-se no conceito de viscoelasticidade observado neste grupo de materiais em função da temperatura, além disso, ele possibilita a determinação da temperatura de transição vítrea de polímeros.

Todo material polimérico, quando submetido a um esforço mecânico, possui um comportamento com dois tipos de respostas distintas ao mesmo tempo: uma resposta elástica, onde a energia relacionada à força aplicada é totalmente armazenada (comportamento de uma mola ideal); e uma resposta viscosa, onde parte da energia se dissipa ao longo do tempo de aplicação do esforço mecânico (comportamento de um amortecedor ideal) (CANEVAROLO, 2007). Este tipo de comportamento é conhecido como visco elástico e é muito característico desta família de materiais. A deformação viscosa também é conhecida como deformação plástica e se caracteriza por ter um módulo de resposta fora de fase em relação a uma determinada força aplicada (CANEVAROLO, 2007).

O grau de influência de cada uma das duas respostas no comportamento mecânico total final do material varia em função da temperatura ao qual o material é submetido. Desta forma, o equipamento avalia ambos as componentes de resposta do comportamento mecânico do material através de uma rampa de aquecimento do ambiente ao qual o material é exposto.

O equipamento aplica determinada força sobre o corpo de prova da amostra em uma frequência que pode ser contínua ou variada. As duas respostas de tensão (σ), elástica e viscosa, são detectadas separadamente de acordo com a equação abaixo (CANEVAROLO, 2007):

$$\sigma(t) = \sigma_0[\sin(wt)\cos(\delta) + \cos(wt)\sin(\delta)] \quad (9)$$

Onde: $\sigma_0 sin(wt)cos(\delta)$ descreve a componente de tensão elástica (σ') e $\sigma_0 cos(wt)sin(\delta)$ descreve a componente de tensão viscosa (σ''), w é a frequência de oscilação da força aplicada e δ é o ângulo de fase.

Para este trabalho foi usado um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo DMA 8000. Testes prévios mostraram resultados consistente com a aná;lise sendo realizada através do móldulo de flexão em três pontas onde: um corpo de prova retangular da amostra (cerca de 25,0 x 6,0 x 2,0 mm^3) é adaptado ao equipamento pelas extremidades enquanto que um ponto central sofre um trabalho de flexão - Figura 17. A seleção do módulo depende de fatores como: as dimensões do corpo de prova e suas características de deformação:

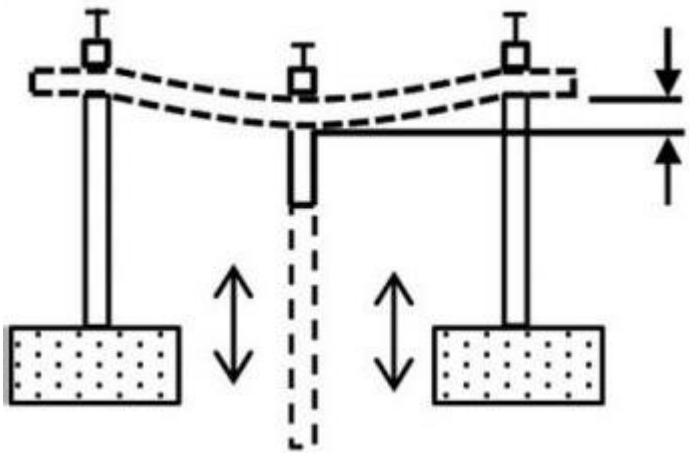


Figura 17. Esquema mecânico do ensaio de flexão em três pontas feito em um equipamento de DMTA. (Fonte: McANINCH et. al., 2015).

A frequência de movimentos foi contínua sendo estabelecida em 1Hz. A faixa de temperatura das análises foi dada por uma rampa de aquecimento entre -100 e 100 °C, com uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A Tabela 3 mostra as medidas dos corpos de prova, além da constante geométrica e o fator e deformação para cada uma das amostras analisadas.

Tabela 3. Parâmetros dos ensaios de DMA obtidos para os poliuretanos a partir das amostras de óleo de soja modificado e óleo de mamona.

Amostras	Medidas dos corpos de prova - mm			Constante Geométrica	Fator de Deformação
	Comprimento	Largura	Espessura		
F2-Met	25,0	5,80	1,80	$9,996x10^{-6}$	11,52
F2-Et	25,0	5,00	3,00	$1,659x10^{-6}$	14,4
F2-Iso	25,0	6,50	2,15	$8,095x10^{-6}$	10,32
F2-But	25,0	7,00	2,20	$9,331x10^{-6}$	10,56
F2,5-Et	25,0	7,35	2,40	$5,405x10^{-5}$	8,64
Óleo de Mamona	25,0	5,70	2,60	$1,243x10^{-5}$	12,48

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização estrutural por Espectroscopia de Infravermelho de Reflexão Total Atenuada – FTIR-ATR

A análise de espectroscopia de infravermelho permite observar os grupos químicos presentes em uma amostra de maneira rápida e simples. Como o processo envolve a formação e o consumo de diferentes grupos químicos em cada uma das etapas, esta caracterização foi bastante útil para observar o progresso em cada uma delas.

A Figura 18 traz os espectros referentes à síntese da amostra F2,5-Et em três diferentes momentos: óleo de soja inicial, pós etapa de epoxidação e pós etapa de hidroxilação:

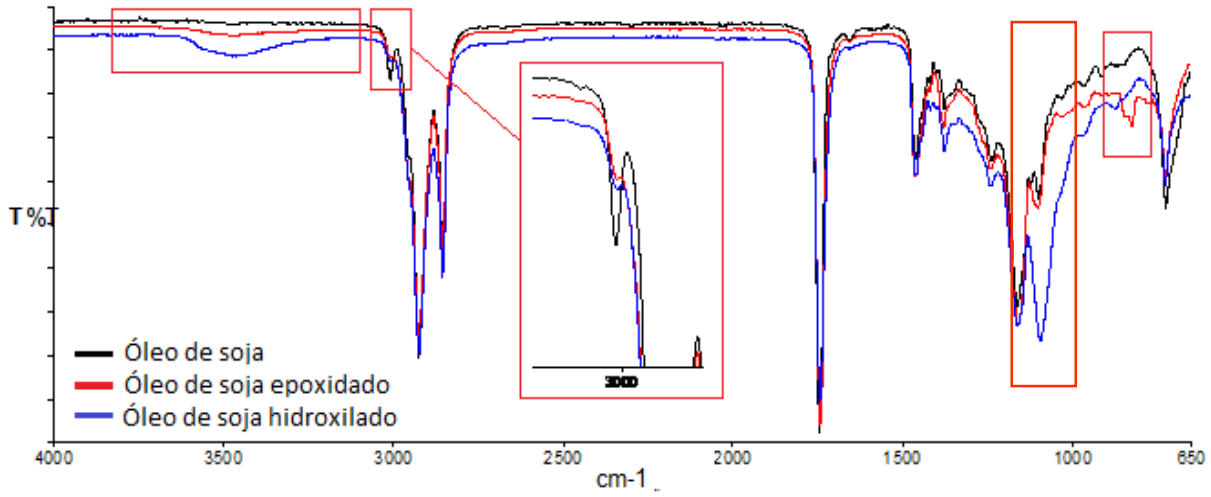


Figura 18. Espectros de Infravermelho obtidos para as amostras de: óleo de soja natural, óleo de soja epoxidado F2,5 e óleo de soja hidroxilado F2,5-Et.

Considerando-se a etapa de epoxidação, transição do óleo de soja puro (espectro em preto) para o óleo de soja epoxidado (espectro em vermelho), observa-se a redução da banda em aproximadamente 3000 cm^{-1}, correspondente à deformação axial da ligação C-H das insaturações dos ácidos graxos (SILVERSTEIN, 2006) e o surgimento das bandas nas regiões de 825 cm^{-1} (conhecida como banda de "12 mícrons") e 845 cm^{-1} (correspondente à deformação axial do anel oxirânico) que indicam a formação do grupo epóxido na estrutura do óleo de soja (Suppes, 2009) . Para a etapa de hidroxilação, transição do óleo de soja epoxidado para o óleo de soja hidroxilado (espectro em azul), observa-se o desaparecimento das bandas correspondentes ao grupo epóxido e o surgimento da banda relacionada à deformação axial da ligação O-H, em 3500 $cm^{-1,}$ correspondente aos grupos hidroxílicos e que evidencia o sucesso da síntese. Uma banda bastante intensa também surge na região entre 1100-1200 cm^{-1} e corresponde à deformação axial assimétrica do grupo éter vicinal à hidroxila (SILVERSTEIN, 2006).

De acordo com o mecanismo químico proposto, o grupo éter formado vicinal à hidroxila tem sua estrutura dependente do álcool utilizado na síntese, no F2,5-Et, o grupo éter formado é do tipo etóxido (-OCH2CH3). A Figura 19 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para o grupo F2,0 de amostras que variaram o álcool utilizado na segunda etapa:

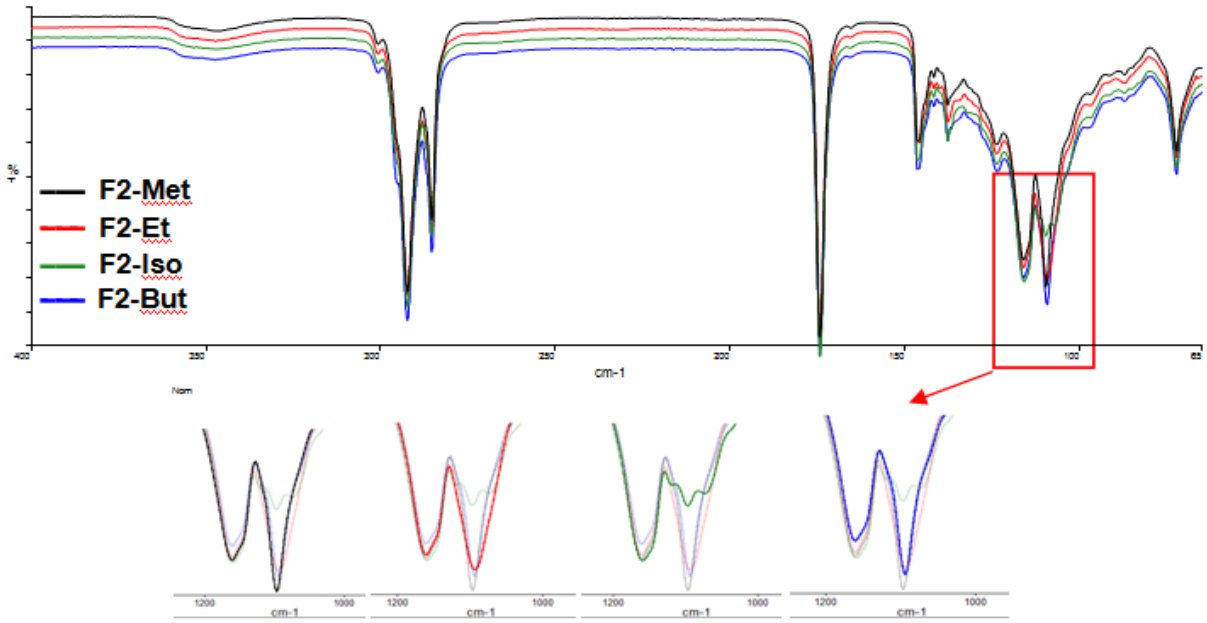


Figura 19. Espectros de Infravermelho das amostras de óleo de soja hidroxiladas: F2-Met (em preto), F2-Et (em vermelho), F2-Iso (em verde) e F2-But (em azul). Ampliação para destaque da banda corresponde à deformação axial assimétrica do grupo éter, vicinal à hidroxila formada em cada uma das amostras.

A banda ampliada (1100 cm^{-1}) corresponde à deformação axial assimétrica das ligações C-O-C, fenômeno vibracional mais característico do grupo éter. As amostras processadas a partir de álcoois lineares (F2-Met, F2-Et e F2-But) apresentam uma banda simples e bastante intensa. Para o caso da amostra hidroxilada com um álcool secundário, F2-Iso, a ramificação –CH3 no carbono adjacente ao oxigênio leva à subdivisão desta banda e gera o triplete destacado no espectro em verde (SILVERTEIN, 2006).

Partindo para a diferença no grau de conversão das amostras, a Figura 20 traz um comparativo entre as duas amostras hidroxiladas utilizando o etanol, porém com índices de hidroxilas diferentes:

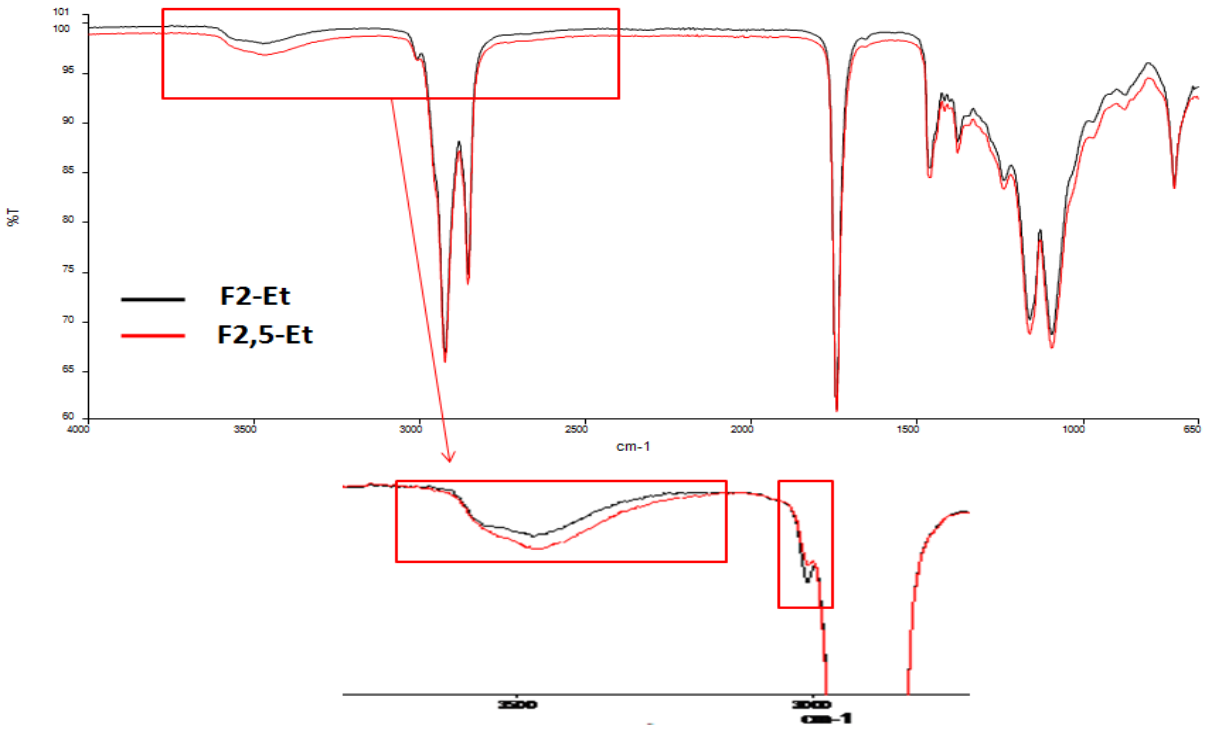


Figura 20. Espectros de Infravermelho das amostras de óleo de soja hidroxiladas: F2-Et, F2,5-Et. Ampliação e destaque das bandas correspondentes aos grupos hidroxílicos e duplas ligações presentes nas estruturas das amostras de óleo modifcado.

Basicamente observa-se a variação das duas bandas que envolvem os grupos químicos envolvidos na transformação sem considerar a etapa intermediária de epoxidação. A menor intensidade da banda conrrespondente às insaturações no espectro da amostra F2,5-Et está diretamente ligada ao aumento da intensidade da correspondente aos grupos hidroxílicos formados.

Figura 21 mostra um comparativo entre os espectros do óleo de mamona e da amostra F2,5-Et, que tem um índice de hidroxila mais próximo do óleo de mamona dentre as amostras modificadas:

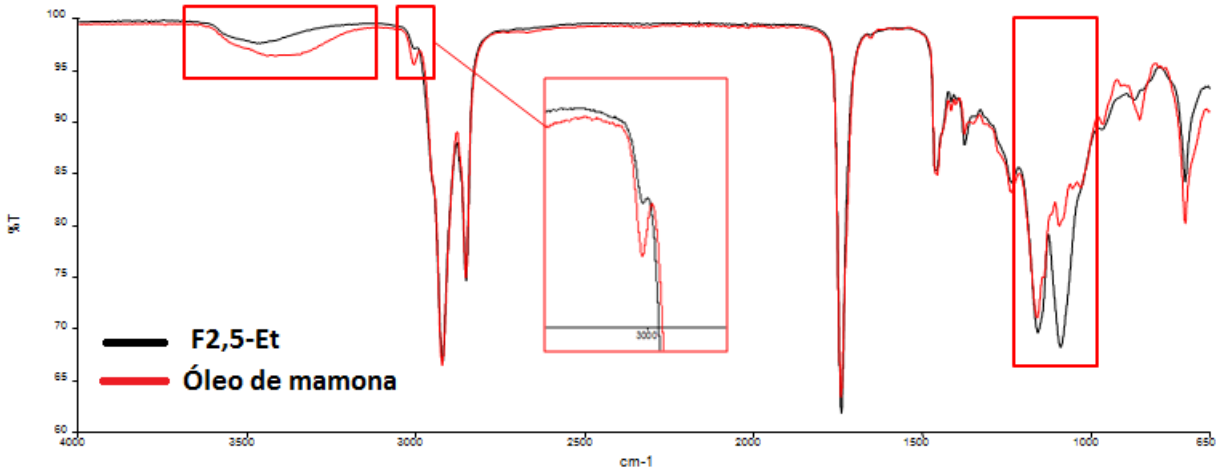


Figura 21. Espectros de Infravermelho das amostras de óleo de soja modificado F2,5-Et (em preto) e o óleo de mamona (em vermelho). Destaque das bandas correspondentes aos grupos hidroxílicos, duplas ligações e grupos éteres laterais à cadeia principal dos ácidos graxos.

A partir das duas bandas destacadas no espectro da Figura 21 alguns pontos importantes sobre diferenças estruturais entre os dois óleos comparados, podem ser discutidos. O óleo de mamona possui um número de grupos hidroxílicos maior quando comparado com o poliol sintetizado, entretanto, diferente do que foi observado entre as amostras modificadas, o número de insaturações também é maior, visto que, o ácido ricinoleico, além da hidroxila, possui uma insaturação no carbono 9. Outra diferença importante está na ausência da banda correspondente ao grupo éter, que no caso do óleo de mamona trata-se de apenas um hidrogênio. Estas diferenças estruturais mostram claramente poliol obtido do óleo de soja (ou qualquer outro óleo vegetal insaturado), mesmo contendo o mesmo número de hidroxilas próximo, não é

um óleo similar ou substituto direto do óleo natural extraído da mamona. Diversas são as propriedades que podem variar ente ambos os materiais e os próximos itens pretendem abordar alguns destes aspectos.

5.2. Caracterização estrutural por Ressonância Magnética Nuclear de Prótons - RMN-^{1}H

5.2.1. Caracterização do óleo se soja puro obtenção dos parâmetros de: Índice de Iodo, massa molecular média e composição graxa

O espectro de RMN-^{1}H para o óleo de soja puro é apresentado na Figura 22, juntamente com a representação do ácido graxo linoleico interpretada de acordo com os sinais encontrados no espectro:

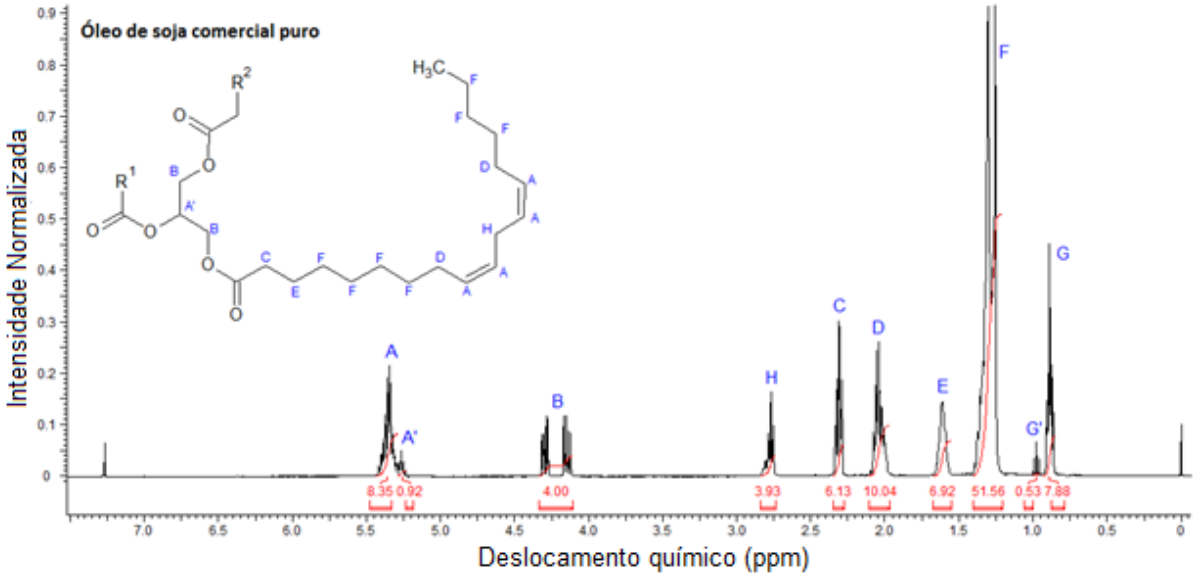


Figura 22. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons do óleo de soja comercial utilizado no processo de obtenção dos polióis.

O sinal G' (δ = 1,00-0,95 ppm), não evidenciado na estrutura molecular apresentada do ácido linoleico, refere-se ao grupo metílico (-C**H**$_3$) terminal de ácidos graxos do tipo linolênico, que contém três instaurações (OTERO, 2014).

De acordo com a modificação química proposta no trabalho, é importante destacar também os sinais que de alguma forma relacionam-se com a presença de duplas ligações na estrutura do óleo de soja purificado: o sinal A (δ = 5,28-5,44 ppm), referente aos grupos C**H** das duplas ligações na conformação *cis*; o sinal H (δ = 2,69-2,90 ppm), referente ao grupo C**H**$_2$ entre duas insaturações e que evidencia os ácidos graxos do tipo linoleico e linolênico; e o sinal D (δ = 1,93 - 2,13 ppm) que se relaciona aos grupos -C**H**$_2$ adjacentes às insaturações contidas nos ácidos graxos (FARIAS, 2010).

A técnica de RMN-^{1}H também pode ser empregada na obtenção de dados quantitativos do óleo de soja puro. Os valores de integração, em vermelho na Figura 22, foram obtidos tomando-se como padrão do sinal B (δ = 4,10-4,35 ppm) que corresponde aos quatro hidrogênios dos dois grupos C**H**$_2$ da estrutura do glicerol. A partir destes valores de integração, foi possível calcular alguns parâmetros como: índice de iodo (ou Índice de Wijs - **Iw**), que determina a porcentagem de insaturações na estrutura do óleo; a massa molecular média obtida para os triglicerídeos que compõem o óleo (**MW$_{exp.}$**); e a composição graxa, que define a composição de ácidos graxos da amostra: o percentual de ácido graxo do tipo linolênico (**%Ln)**, o percentual de ácido do tipo linoleico (**%L)**, o percentual de ácido graxo do tipo oleico (**%O)** e a soma o percentual de ácidos graxos saturados na composição do óleo (**%S)** (OTERO, 2014). Estas relações foram obtidas de acordo com as seguintes equações:

$$\%Ln = 100\left[\frac{G'}{(G+G')}\right] \quad ((16)$$

$$\%L = 100\left\{\left(\frac{H}{C}\right) - 2\left[\frac{G\prime}{(G+G\prime)}\right]\right\} \quad ((17)$$

$$\%O = 100\left\{\left(\frac{D}{2C}\right) - \left(\frac{H}{C}\right) + \left[\frac{G\prime}{(G+G\prime)}\right]\right\} \quad ((18)$$

$$\%S = 100 \times \left[1 - \frac{D}{2C}\right] \quad ((19)$$

$$MW_{exp.} = \frac{15{,}034(G+G\prime)}{3(B/4)} + \frac{14{,}026(C+D+E+F+H)}{2(B/4)} + \frac{26{,}016[A-(B/4)]}{2(B/4)} + 173{,}1 \quad ((20)$$

$$Iw = \left[\frac{253,2}{2} \times A \times 100\right] \div MW_{exp.} \quad ((21)$$

Onde os termos: **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** e **G'** são os valores de integralização (em vermelho) da Figura 22. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4. Resultados da composição graxa, peso molecular médio e Índice de Iodo obtidos para o óleo de soja puro a partir do espectro de RMN-^{1}H.

%S - %	18,1
%O - %	24,1
%Ln - %	6,3
%L - %	51,5
MW - g.mol-1	871,9
Iw - gI.100g-1	107,9

Os valores encontrados para a composição graxa estão próximos dos valores apresentados na revisão bibliográfica (Tabela 1), retirados da literatura. O valor calculado para a massa molar será utilizado para estimativas da funcionalização feito no óleo. O valor de Índice de Iodo traz uma ideia do grau de insaturação do óleo de soja.

5.2.2. Análise qualitativa dos espectros de ressonância das amostras de óleo de soja modificado e óleo de mamona

Os espectros das amostras de óleo de soja modificado são apresentados sequencialmente abaixo e uma análise qualitativa dos sinais espectrométricos é feita de acordo com cada caso. Para facilitar a interpretação da análise, as figuras trazem três estruturas moleculares que evidenciam três das maiores probabilidades da nova estrutura molecular presente nas posições das duas insaturações do ácido linoleico, o qual compõe cerca de 51,5% da amostra. As três estruturas são identificadas de acordo com os sinais encontrados em cada um dos espectros:

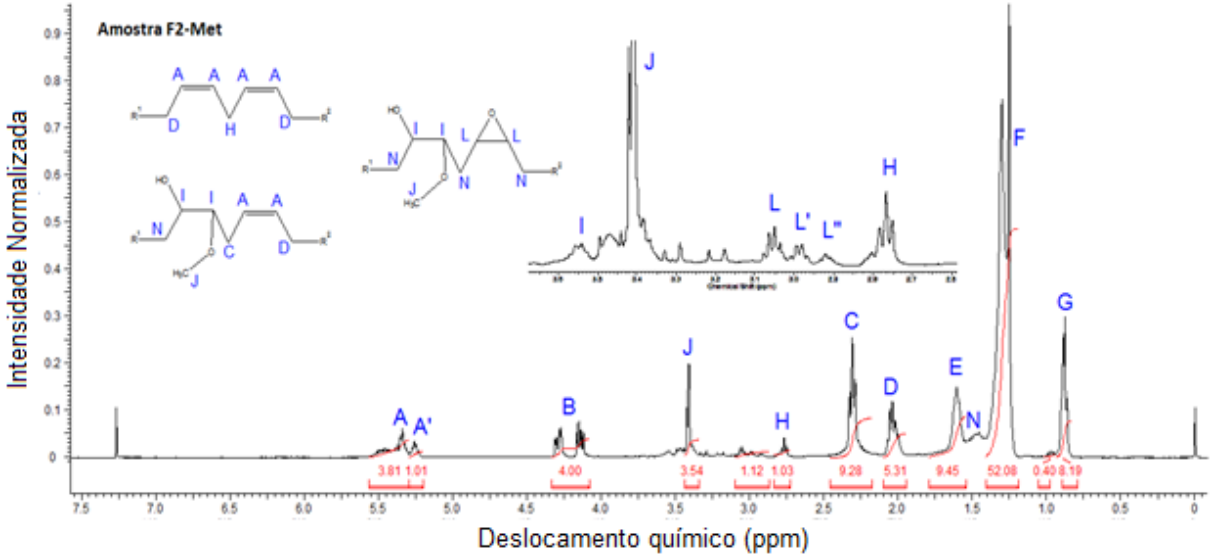


Figura 23. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2-Met: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando metanol como agente hidroxilante.

De acordo com o que fora discutido na caracterização por FTIR, o espectro da Figura 23 mostra que os valores de integração dos picos A, D e H da amostra F2,0-Met sofrem um decaimento relacionado ao consumo das insaturações dos ácidos graxos no processo de funcionalização quando se compara os mesmos sinais do espectro do óleo de soja puro (Figura 22). Ao mesmo tempo, novos sinais surgem, correspondendo aos novos grupos funcionais.

O sinal mais evidente do processo de hidroxilação é caracterizado por J (δ = 3,44-3,44 ppm) e refere-se aos hidrogênios do grupo metílico (OC**H**$_3$) vicinal à hidroxila, enquanto que o sinal I (δ = 3,43-3,60 ppm), muito sutil, corresponde ao hidrogênio ligado ao mesmo carbono onde a hidrolixa foi formada (C**H**OH) (CAMPANELLA; BALTANÁS, 2008; CAI et. al., 2008).

A queda no valor de integração para os sinais H e D também é explicado pelo surgimento do sinal N (δ = 1,40-1,55 ppm) referente aos hidrogênios do grupo -C**H**$_2$ deslocados para essa região do espectro devido à presença do novo grupo funcional no lugar de uma ou mais insaturações (WANG et al., 2008). A sobreposição deste sinal entre os sinais E e F não permitiu sua clara integração. O aumento no valor de integração do sinal C refere-se ao deslocamento sofrido pelos grupos –C**H**$_2$, que podem estar entre uma instauração e um grupo funcional final (hidroxila + éter vicinal), ou ainda, um grupo funcional final e um grupo epóxido residual.

Três picos, descritos como L, L' e L'', são observados com intensidade muito baixa e descrevem a presença de grupos epóxidos residuais. O sinal L' (δ = 2,95-3,00 ppm), está relacionado à presença tanto de mono-epóxidos como di-epóxidos de configuração *cis* (Figura 24), enquanto que o sinal L com (δ= 3,00-3,10 ppm), relacionam-se apenas com a presença de grupos di-epóxidos com configuração *cis*. A presença de grupos epóxidos na configuração *trans* não é observada pois o sinal característico deste sistema (d= 2,63 ppm) não é observado no espectro (JACOB e AERTS, 2004; DU et al., 2004; FARIAS et al., 2010).

Para a caracterização do sinal L'' (δ = 2,86-2,95 ppm) utilizou-se a ferramenta NMR Predict (PATINY, 2004), que é capaz de estimar o espectro de um determinado composto químico baseando-se na estrutura química. O software trabalha com a previsão dos deslocamentos químicos através da técnica de redes neurais (GASTEIGER et. al., 2002). Diferentes possibilidades foram testadas para o arranjo de grupos oxirânicos entre as estruturas dos ácidos oleico, linoleico e linolênico. O arranjo mais adequado que propõe um deslocamento químico próximo ao observado para o sinal L'' é a formação de dois grupos oxirânicos com isomeria *cis* na estrutura do ácido linolênico separados por uma insaturação *cis* (Figura 24). Esta estimativa está de acordo com o previsto por Parker e Swern (1956), que preveem esta estrutura como sendo a mais provável de ocorrência no ácido linolênico considerando os aspectos de impedimento estérico e probabilidade de reação.

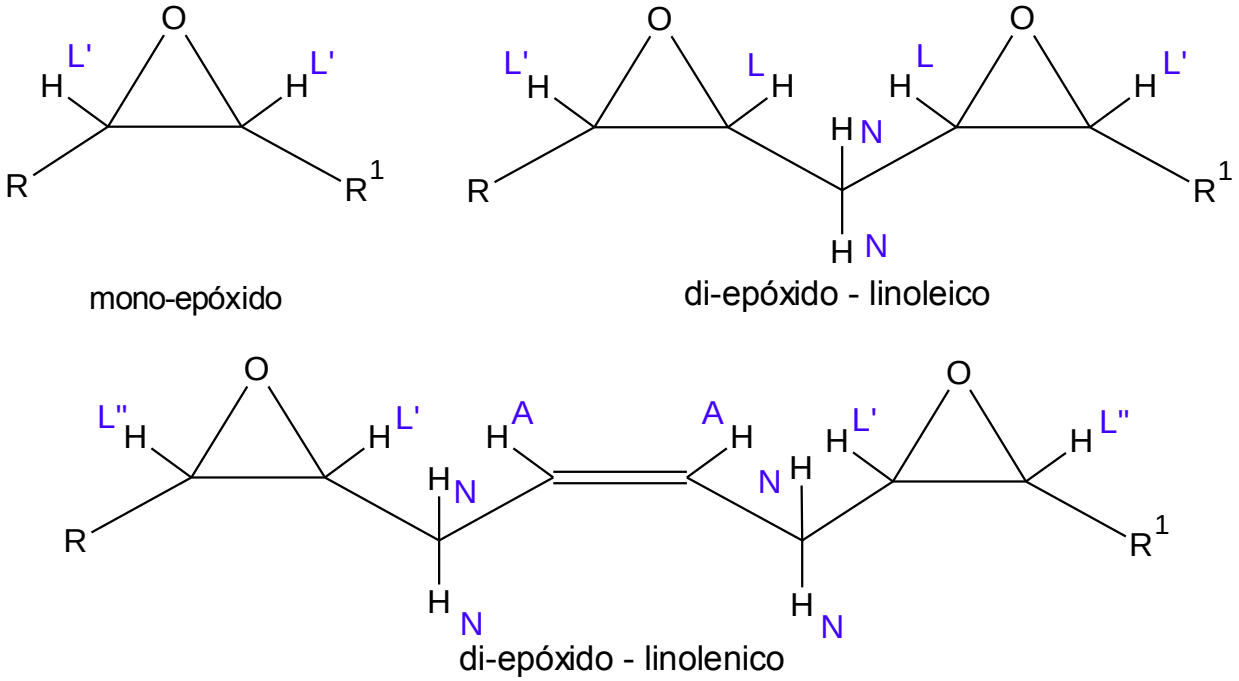


Figura 24. Comparativo entre as estruturas de um di-epóxido e um mono-

epóxido e as variações de deslocamento químico nos picos observados na espectrometria de ressonância magnética nuclear para cada caso. (Adaptado de: Farias et al., 2010).

Além das evidências já explicadas para o caso da amostra F2-Met, o espectro da amostra F2-Et (Figura 25) apresenta o sinal J, correspondente ao grupo metílico do éter vicinal (do tipo etóxido: -$OCH_2C\mathbf{H}_3$) deslocado para uma região totalmente diferente do espectro (δ = 1,10-1,25 ppm), enquanto que os hidrogênios do grupo -$C\mathbf{H}_2$ do mesmo grupo etóxido são indicados por P (δ = 3,35-3,55 ppm).

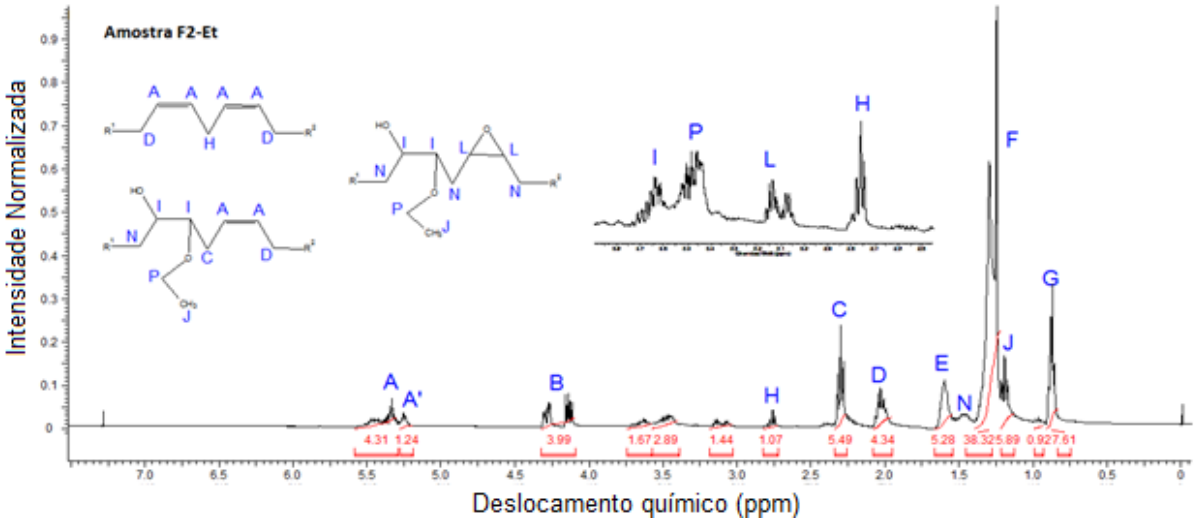


Figura 25. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante.

A Figura 26, abaixo, apresenta o espectro correspondente à amostra F2,5-Et, que também traz a mesma distribuição de picos no espectro da Figura 25, entretanto, a maior funcionalidade da amostra traz variações na intensidade de alguns picos:

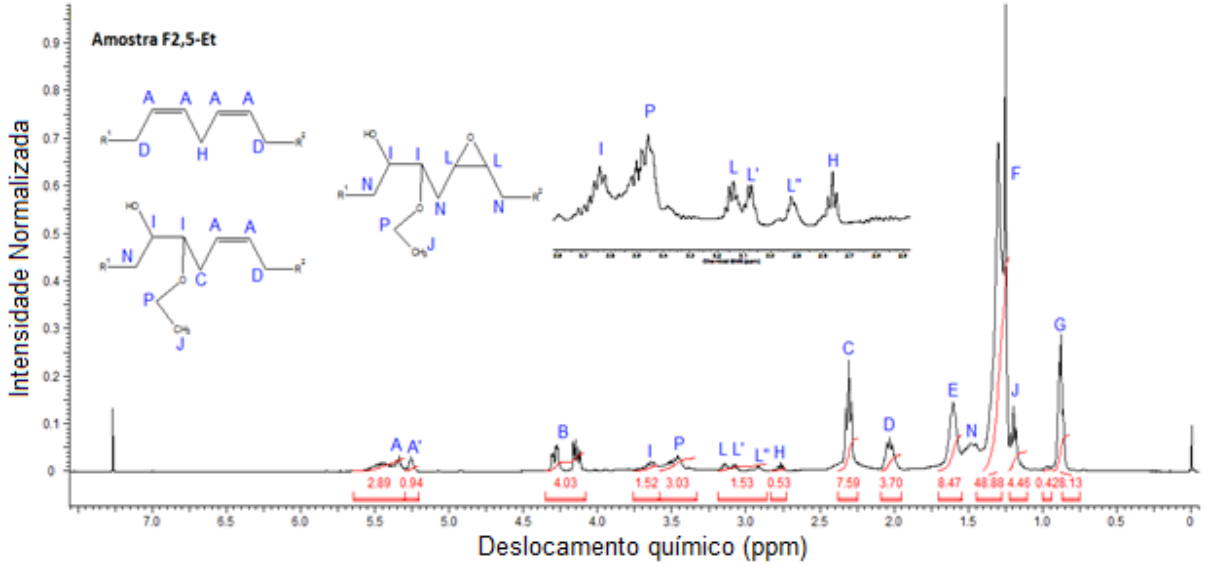


Figura 26. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2,5-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante.

A Figura 27 mostra um comparativo dos sinais presentes entre δ = 4,0- 2,5 ppm para as duas amostras sintetizadas a partir do etanol. O sinal H tem considerável variação, e está intimamente ligado à primeira etapa de reação já que representa o consumo das duplas ligações durante a modificação química. Porém, diferente daquilo que é esperado inicialmente, os sinais I e P, intimamente ligados à segunda etapa do processo não variam sua intensidade da mesma forma. Este resultado leva à suposição que parte dos grupos oxirânicos, formados na primeira etapa do processo, não necessariamente passaram pela reação prevista na sega etapa, gerando a suspeita de reações paralelas.

É importante notar que a diferença de intensidade de grupos oxirânicos residuais entre as duas amostras é causada pelo total desaparecimento do sinal L", que corresponde aos grupos oxirânicos residuais do ácido linolênico (Figura 24).

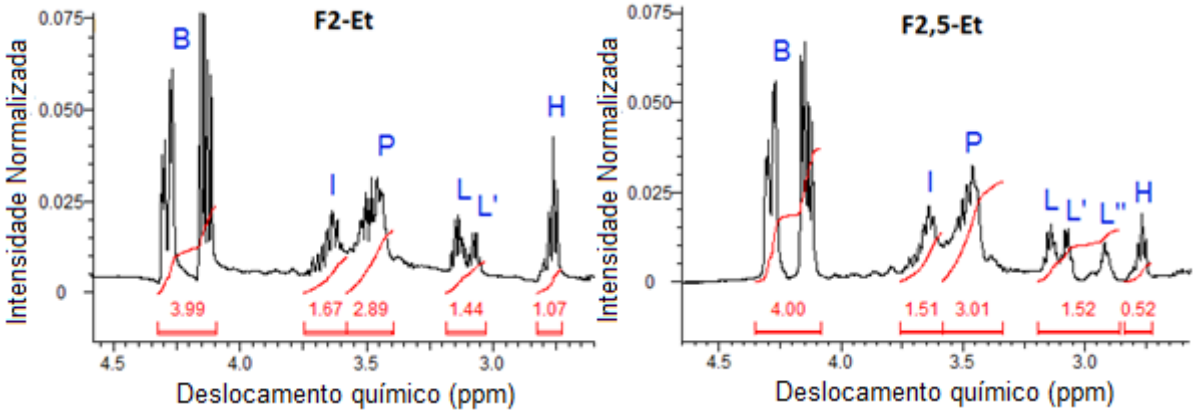


Figura 27. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons das amostras F2-Et e F2,5-Et: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando etanol como agente hidroxilante.

O espectro da Figura 28, correspondente à amostra hidroxilada com isopropanol (F2,0-Iso), apresentou uma baixa intensidade para os sinais observados entre δ = 4,00-3,00 ppm. O sinal J (δ= 1,00-1,18 ppm), referente aos grupos metila do éter iso-propóxido [-CH(C**H**$_3$)$_2$], sofre um leve deslocamento em relação às amostras hidroxiladas com o etanol, além disso, o sinal I, com muito baixa intensidade, também passa a se referir ao grupo -C**H** do mesmo grupo éter.

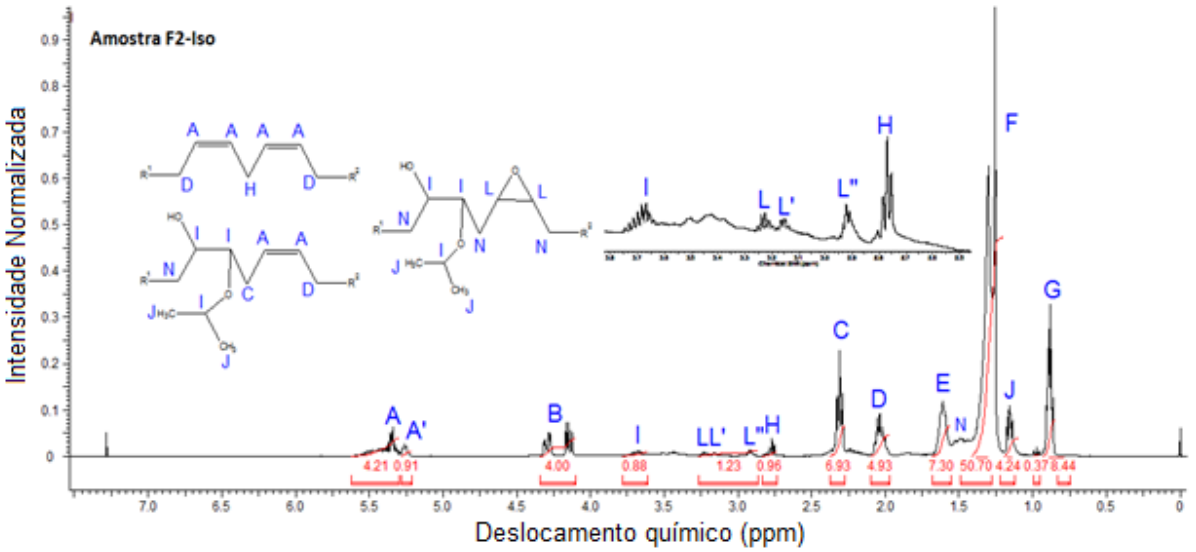


Figura 28. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2-Iso: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando isopropanol como agente hidroxilante.

Para o caso da amostra F2-But o espectro da Figura 29 mostra que o sinal destacado como J nas outras amostras se sobrepõe quase que totalmente com o pico G aumentando sua intensidade. O sinal E também aumenta seu valor de integração devido a sobreposição do sinal N além dos hidrogênios do grupo CH2C**H2**CH3 do novo grupo lateral. O sinal P também aparece, assim como para os outros grupos éteres lineares laterais, correspondendo aos hidrogênios do grupo C**H2**CH2CH3.

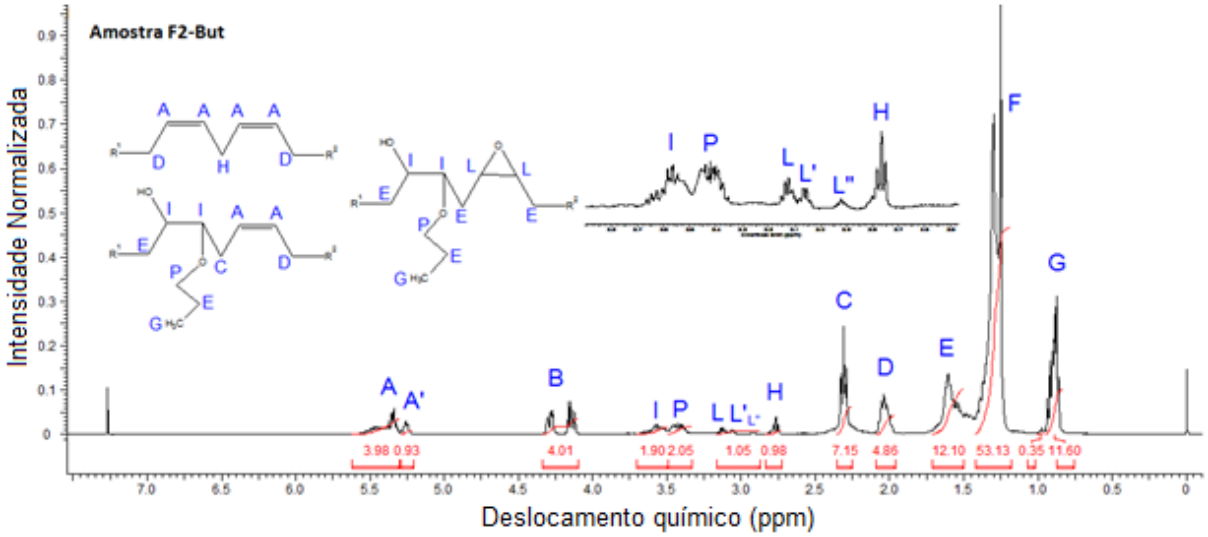


Figura 29. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons da amostra F2-But: óleo de soja parcialmente funcionalizado com grupos hidroxílicos usando 1-butanol como agente hidroxilante.

O óleo de mamona também foi avaliado pela técnica e seu espectro é apresentado na Figura 30. Além dos sinais típicos encontrados também no óleo de soja puro, o espectro do óleo de mamona apresenta três sinais novos e importantes; o trabalho de Zhou et al. (2014), foi utilizado como base na caracterização de alguns sinais. Os sinais R (δ= 2,14-2,23 ppm) e T (δ= 1,38-1,5 ppm) relacionam-se com os grupos -C**H2**- adjacentes ao carbono contendo a hidroxila; o valor de integração mais alto do sinal T refere-se a sua sobreposição sutil com o sinal F. O sinal I (δ= 3,53-3,65 ppm) sofre um leve deslocamento quando comparado ao mesmo sinal das amostras

sintetizadas a partir do óleo de soja. O sinal W (δ= 1,66-1,91 ppm), que possui um sinal mais largo, refere-se ao hidrogênio do grupo -O**H** e não foi observado em nenhum dos polióis sintetizados (SILVERSTEIN, 2006).

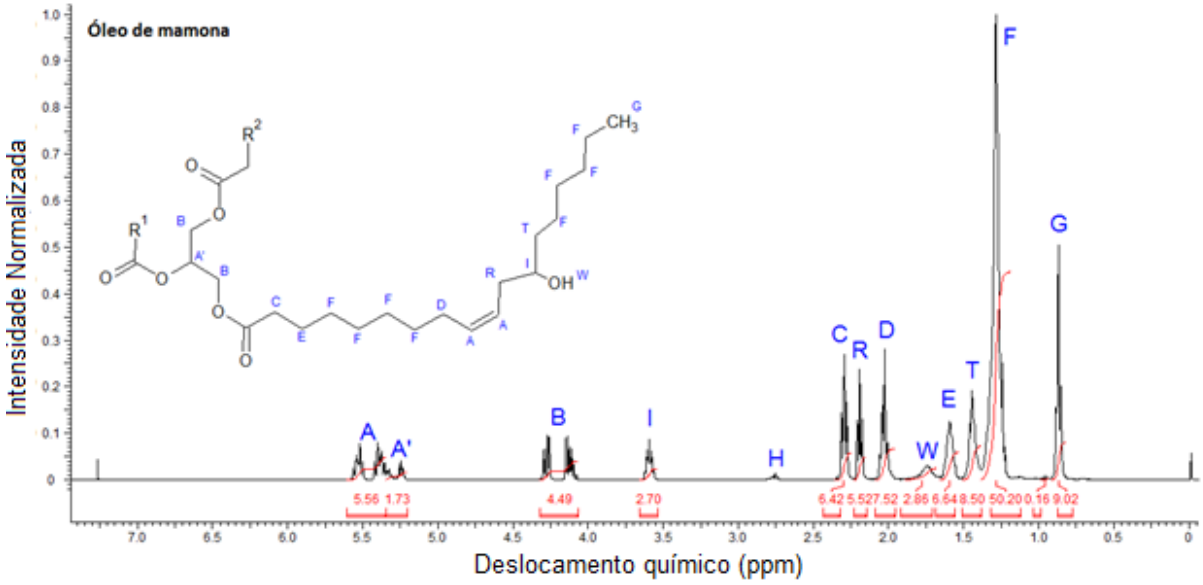


Figura 30. Espectro de ressonância magnética nuclear de prótons do óleo de mamona grau 1.

5.3. Análise de Porcentagem de Oxigênio Oxirânico e as Estimativas da Funcionalidade e Índice de Hidroxila

A análise de porcentagem de oxigênio oxirânico determina quantitativamente a presença do grupo epóxido inserido na estrutura do óleo vegetal a partir da primeira etapa do processo utilizado, além de determinar a porcentagem residual de grupos epóxidos contidos após a segunda etapa do processo. Tratando-se de uma análise titulométrica, a equação química que descreve a reação durante a análise pode ser simplificada como:

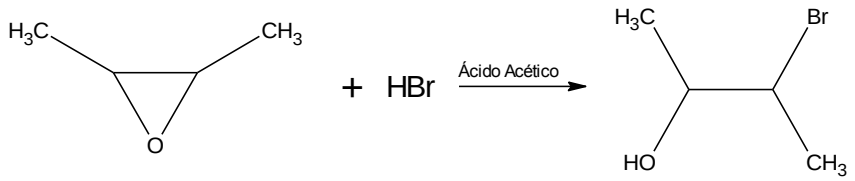


Figura 31. Reação química utilizada na análise de determinação da porcentagem de grupos epóxidos das amostras de óleo de soja modificado.

Considerando o alto rendimento desta reação, a estequiometria da equação química (1:1) e usando os valores de volume e massa usados nas análises, é possível estimar o grau de funcionalidade obtido em cada amostra a partir da equação:

$$F_{est.} = \frac{V \times f \times c}{\left(\frac{m}{M_{ep}}\right) \times 1000} \quad (10)$$

Onde $F_{est.}$ é o valor de funcionalidade, estimado em mols de epóxido por mols de óleo vegetal epoxidado ($mol_{ep}/mol_{óleoep}$); ***V*** é o volume usado de titulante, ***f*** é o fator de correção da solução titulante, ***c*** é a concentração molar da solução titulante, ***m*** é a massa de amostra pesada para a análise e M_{epo} é a massa molar do óleo epoxidado. O valor de Mep foi obtido para as duas amostras de óleo de soja epoxidado (F2 e F2,5) de acordo com a relação abaixo:

$$M_{epo} = M_{exp.} + \left(N \times M_{oxigênio}\right) \quad (11)$$

Onde: $M_{exp.}$ é a massa molar média obtida para o óleo de soja através da determinação realizada por H-RMN em 5.2.1, ***N*** é o valor teórico de grupos oxirânicos inseridos na estrutura do óleo de soja em cada caso (2 $mol_{ep}/mol_{óleoep}$ para a amostra F2 e 2,5 $mol_{ep}/mol_{óleoep}$ para a amostra F2,5) e $M_{oxigênio}$ é a massa molar do oxigênio atômico obtida pela Tabela Periódica.

Nas amostras de polióis finais, a mesma análise foi realizada para a obtenção da porcentagem residual de epóxido. Aplicando-se o mesmo conceito da equação (10) com estes resultados, obtém-se também a funcionalidade residual de grupos oxirânicos F_r das amostras finais. A diferença entre o valor de funcionalidade estimada para o óleo epoxidado da primeira etapa e o valor da funcionalidade residual de grupos oxirânicos (***f´***), fornece o número real de grupos funcionais que reagiram durante a segunda etapa do processo**.**

$$f' = F_{est.} - F_r \quad (13)$$

Desta forma, o índice de hidroxila teórico ($IOH_{teor.}$) pode ser estimado para as amostras dos polióis obtidos considerando-se os valores de ***f'*** como a funcionalidade de grupos hidroxílicos na estrutura do poliol final dentro da equação (14) que define o conceito do índice de hidroxila em função da funcionalidade e do peso molecular médio de cada amostra (IONESCU, 2005) :

$$IOH_{est} = \frac{f' \times 56100}{M_{poliol}} \quad (14)$$

Onde: ***f´*** é a funcionalidade de grupos hidroxílicos dentro da estrutura do poliol

e M_{poliol} é a massa molar do poliol final. O valor de M_{poliol} foi estimado para cada amostra através da relação dada pela equação (15):

$$Mn_{poliol} = M_{exp.} + \left[f' \times \left(M_{oxigênio} + M_{alcool}\right)\right] + \left(F_r \times M_{oxigênio}\right) \quad (15)$$

Onde: $M_{exp.}$ é a massa molar do óleo de soja; $M_{oxigênio}$ é a massa molar do átomo de oxigênio e $M_{álcool}$ é a massa molar do respectivo álcool usado em cada amostra final de poliol.

Os valores de porcentagem de oxigênio oxirânico, funcionalidade estimada, funcionalidade residual, o número de grupos epóxidos reagidos no final da segunda etapa e o índice de hidroxila final estão relacionados na Tabela 5:

Tabela 5. Resultados encontrados a partir da análise de Índice de Oxigênio Oxirânico para as amostras de óleo se soja funcionalizado: etapas de epoxidação e hidroxilação.

Etapa	Resultados - unidade	F2-Met	F2-Et	F2-Iso	F2-But	F2,5-Et
Epoxidação	%Epo - %	3,42 ± 0,38				4,27 ± 0,02
	$F_{est.}$ - $mol_{ep.}/mol_{óleoep}$	1,94 ± 0,21				2,45 ± 0,01
Hidroxilação	%Epo - %	0,239	0,056	0,543	0,183	0,448
	F_r - $mol_{ep.}/mol_{óleoep}$	0,135	0,032	0,307	0,193	0,253
	f´ - $mol_{ep.}/mol_{óleoep}$	1,81 ± 0,21	1,91 ± 0,20	1,63 ± 0,21	1,75 ± 0,30	2,18 ± 0,01
	$IOH_{est.}$ - $mgKOH.g^{-1}$	105,2± 12,2	107,8± 11,3	91,0± 11,7	94,7±16,2	120,4 ± 0,6

$M_{F2\text{-}Met}$=960,93; $M_{F2\text{-}Et}$ =990,93; $M_{F2\text{-}Iso}$ =1000,90; $M_{F2\text{-}But}$ =1032,65; $M_{F2,5\text{-}Et}$ = 1011,53. Valores medidos em $g.mol^{-1}$.

5.4. Índice de Hidroxila Experimental em comparativo com o IOH_{est}

O índice de hidroxila também pôde ser obtido experimentalmente. Os resultados foram comparados aos valores obtidos através da estimativa feita através da análise de porcentagem de oxigênio oxirânico. A terceira linha da Tabela 6 traz também a diferença percentual entre os valores de cada caso:

Tabela 6. Comparativo dos resultados de índice de hidroxila estimado e

experimental para as amostras de óleo de soja modificadas.

Resultado - unidade	F2-Met	F2-Et	F2-Iso	F2-But	F2,5-Et
$IOH_{est.}$ - $mgKOH.g^{-1}$	105,2 ± 12,2	107,8 ± 11,3	91,0 ± 11,7	94,7 ± 16,2	120,4 ± 0,6
IOH_{exp} - $mgKOH.g^{-1}$	97,4 ± 1,1	95,7 ± 1,4	93,0 ± 1,2	90,9 ± 1,0	111 ± 1,5
* Diferença - %	7,4	11,1	-2,2	4,0	7,8

*Diferença = $[(IOH_{est.} – IOH_{exp.})/IOH_{est.}] \times 100$

Um comparativo direto entre os valores estimados e experimentais mostra que, com exceção dos valores apresentados pela amostra F2-Iso, todas as outras amostras obtiveram um índice de hidroxila experimental menor em relação ao valor estimado. Entretanto, é importante observar que os valores de desvio padrão dos valores estimados são bastante imprecisos fazendo com que todos os valores experimentais se enquadrem dentro desta faixa. Para minimizar este problema, seriam necessárias mais medidas da análise de percentual oxirânico, afim de obter resultados mais precisos. Apenas a amostra F2,5-Et apresentou um valor mais consistente tornando possível uma comparação melhor entre os dois valores.

Desta forma, tomando como base os resultados da amostra F2,5-Et, a variação observada entre os resultados ressurge a hipótese levantada dentro da análise feita dos espectros de RMN-^{1}H sobre possíveis reações paralelas durante o processo da segunda etapa.

Suppes et al. (2008), estudaram o processo similar de abertura do anel oxirânico em amostras de óleo epoxidado e trazem três possíveis reações paralelas considerando um sistema em meio ácido: a reação entre o grupo hidroxílico formado e uma segunda molécula do respectivo álcool formado uma estrutura de di-éter (figura 32 - (1)), a reação de desidratação por aquecimento, que consome a hidroxila formada e gera uma nova insaturação na estrutura (Figura 32 - (2)); e a reação entre dois grupos oxirânicos, que também é catalisada pela presença de ácido no sistema, formando oligômeros (Figura 17 - (3)).

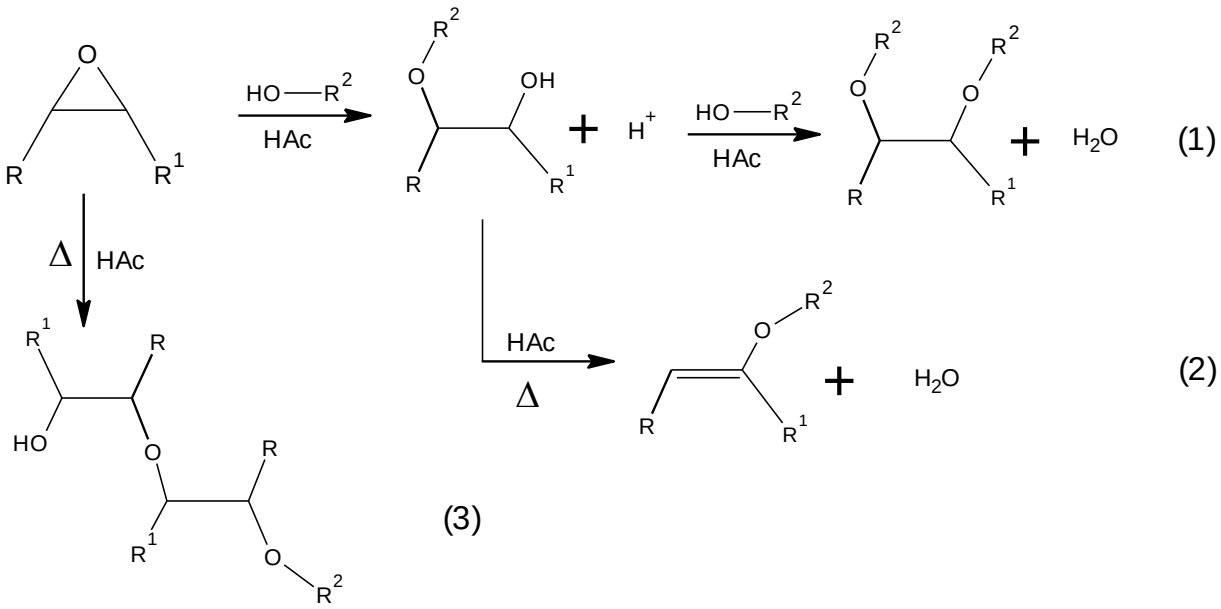


Figura 32. Possíveis reações em paralelo para o processo adaptado de hidroxilação do óleo de soja epoxidado via catalise ácida. (Adaptado de: Suppes et al., 2008).

Considerando as três rotas apresentadas, todas elas levam a uma redução do índice de hidroxila do produto final. As rotas (1) e (2) consomem a hidroxila formada durante no processo principal e reduzem diretamente o índice de hidroxila da amostra final, enquanto que a rota 3 determina uma redução indireta deste percentual, já que também consome o grupo epóxido antes mesmo de passar pelo processo hidroxilação e mostra que esta rota também é independente do processo principal. Considerando que todo o processo da segunda etapa, incluindo as rotas em paralelo citadas, envolvem mecanismos químicos de substituição, os fatores de força de reação do agente nucleofílico e impedimento estérico são determinantes.

Partindo do processo inicial de abertura do anel oxirânico, o fator de impedimento estérico exerce baixa influência, já que as amostras de óleo epoxidado inicial possuem baixa diferença entre si. Desta forma a força de reatividade do agente nucleofílico, no caso os alcoóis, influencia no rendimento da reação principal que passa a competir com a rota (3) da Figura 32. A força de reação dos álcoois pode ser determinada através dos valores de acidez (pKa), que são apresentados na tabela 7 (HOWARD, 1997).

Partindo agora da situação onde o anel oxirânico já está reagido pelo processo principal, o efeito de impedimento estérico adquire um papel maior de

influência sobre a rota (1) da Figura 32, principalmente devido à presença do grupo lateral beta-hidroxi-éter. Tanto o volume deste grupo, assim como o volume do agente nucleofílico (neste caso, o excesso de álcool utilizado) diminuem probabilidade de ocorrência desta reação em função do aumento do volume espacial de ambos. Os valores de volume molecular, obtidos através do programa Marvin Sketch (SZABO, 2016) através do método de contribuição de grupos (PRAUSNITZ; JANES; FREDENSLUND, 1975), também são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Dados de acidez, em pKa e volume molecular dos alcoois utilizados como agentes nucleofílicos no processo de hidroxilação das amostras de óleo de soja epoxidado F2 e F2,5.

Álcool	pKa	Volume molecular
Metanol	15,3	36,84
Etanol	15,9	53,73
Isopropanol	17,1	87,73
1-Butanol	16,1	70,77

A partir destes dados e, considerando os efeitos de força de reatividade do agente nucleofílico e impedimento estérico, é possível supor que as amostras sintetizadas utilizando os álcoois de maior peso molecular (isopropanol e 1-butanol) favoreceriam a rota principal. Entretanto a imprecisão obtida nos valores de IOH estimados não permitem que esta conclusão seja evidente a partir dos dados de índice de hidroxila.

A rota (2) da Figura 32 traz um processo de desidratação, que poderia sofrer forte influência da temperatura do processo. Entretanto, os espectros obtidos por FTIR não apresentaram um aumento na intensidade da banda correspondente às insaturações e que mostrassem uma influência substancial desta rota.

Guo et. al. (2007) sugerem ainda a reação paralela com a umidade residual do meio, onde a água faz o papel de agente nucleofílico no lugar do álcool e forma dois grupos hidroxílicos vicinais.

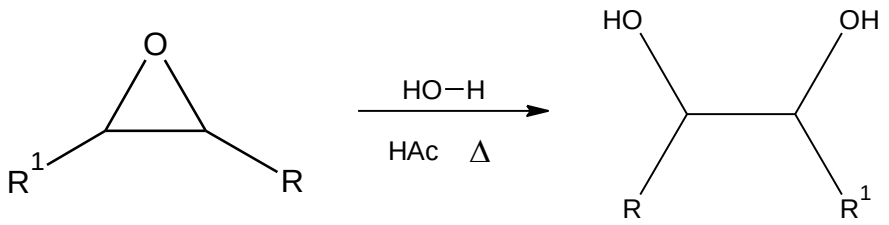
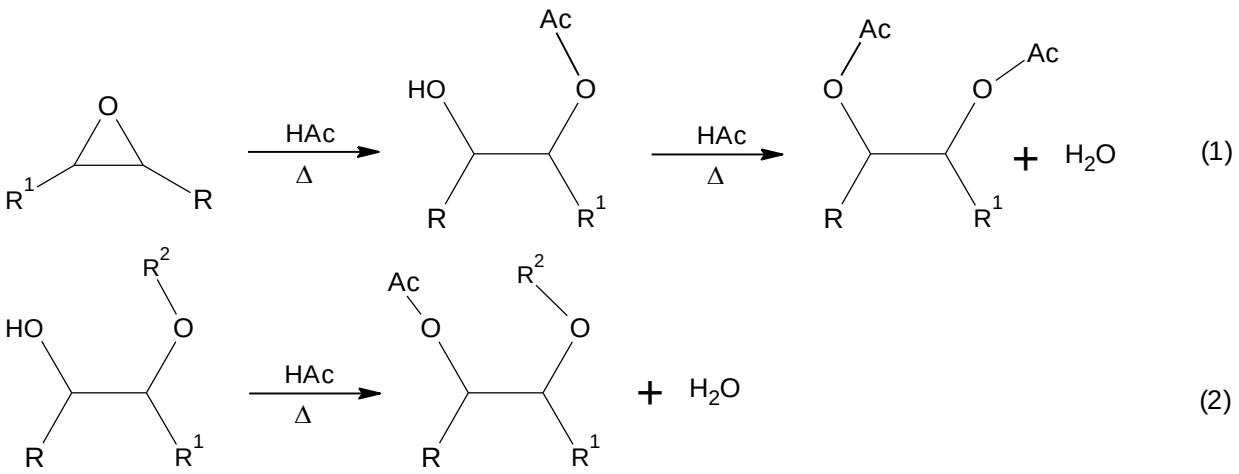


Figura 33. Possíveis reações em paralelo para o processo adaptado de hidroxilação do óleo de soja epoxidado via catalise ácida. (Adaptado de: GUO et al, 2007).

Um fato interessante sobre a rota apresentada na Figura 33 é a tendência em aumentar o índice de hidroxila real (**$IOH_{exp.}$**), diferentemente dos processos vistos na Figura 17. Um controle rigoroso da umidade dos reagentes da segunda etapa e do processo reduzem a probabilidade desta rota.

Uma quinta rota deve ser considerada quando este processo é feito em meio ácido. Os ácidos residuais do sistema, oriundos tanto da primeira etapa de reação (ácido fórmico) quanto do catalisador da segunda etapa (ácido tetra-fluorobórico), podem atuar como agentes nucleofílicos na abertura do anel oxirânico, gerando um grupo éster vicinal à hidroxila. Muitos autores trazem a rota de abertura do anel oxirânico utilizando ácidos orgânicos ou inorgânicos como os próprios agentes nucleofílicos do sistema (JAVNI et al., 2000; MONTEAVARO et al., 2005 e GUO et al., 2007). Entretanto, o ácido utilizado também pode consumir parte das hidroxilas, em uma segunda reação de esterificação, formando a estrutura de um di-éster (Figura 34-(1)). Nos casos onde o ácido entra apenas como catalisador da reação de um segundo agente nucleofílico (como os álcoois), a mesma premissa é válida e é possível estimar a formação de uma estrutura contendo um grupo éster vicinal à um grupo éter (Figura 34-(2)).



Ac = COCH3 ou BF4

Figura 34. Reações paralelas oriundas da presença de ácido residual durante a segunda etapa do processo de modificação do óleo de soja.

5.5. Índice de Acidez residual dos polióis

Como citado anteriormente, a acidez do sistema pode interferir não apenas ao longo do tempo de processo, mas também pós processo se não for bem controlada pela etapa de purificação do óleo modificado final.

Outros aspectos importantes podem ser relacionados à acidez residual do poliol quando se pensa na formação do poliuretano. Em casos onde catalisadores básicos, como as aminas terciárias, são usados no processo de formação do poliuretano, o ácido residual pode inibir sua atividade por reação de neutralização ácido-base. Além disso, como foi apresentado na Figura 7-(3), ácidos reagem com o grupo isocianato formando amidas e desta forma, o valor de acidez residual deve ser somado ao índice de hidroxila experimental para a obtenção do índice de hidroxila final do poliol (IONESCU, 2005).

De maneira prática, a análise que determina o valor de acidez residual apresenta o resultado com a mesma unidade de medida do índice de hidroxila ($mg.KOH.g^{-1}$). Os valores de acidez residual ($\boldsymbol{A_{res.}}$), obtidos pela equação (6) em 4.5.,e o índice de hidroxila final ($\boldsymbol{IOH_{final}}$) são apresentados na tabela 5. Os valores encontrados para o óleo de mamona foram extraídos do certificado de análise emitido pelo fornecedor e são também apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados de acidez final e índice de hidroxila final das amostras de óleo de soja modificado em comparativo com o óleo de mamona.

Resultado - unidade	F2-Met	F2-Et	F2-Iso	F2-But	F2,5-Et	Óleo de mamona
$A_{res.}$ - $mgKOH.g^{-1}$	0,72	1,30	1,72	2,40	2,56	1,8
*IOH_{final} - $mgKOH.g^{-1}$	98,1	97,0	94,74	93,3	115,6	157,8

* $IOH_{final} = A_{res.} + IOH_{exp.}$

No caso do óleo de mamona, para que obtenha um certificado de qualidade industrial n° 1 (a qualidade mais alta do produto comercializado no mercado industrial), ele necessita de um índice de acidez menor que 2 $mg.KOH.g^{-1}$ (SANTOS et al., 2005), sendo este, em geral, o valor também especificado para o óleo de mamona destinado a processos de formação de poliuretanos (IONESCU, 2005). Os valores obtidos para as amostras de óleo de soja modificado oscilaram bastante, sendo que as amostras F2-But e F2,5-Et apresentaram valores acima deste limite.

A acidez do óleo de mamona tem origem basicamente pela presença de ácidos graxos livres devido às reações hidrolíticas através do contato com a água, principalmente na fase de óleo bruto (óleo não purificado) (FAGUNDES et al. 2004), enquanto que, para as amostras de óleo de soja modificado neste trabalho, a acidez pode ter diferentes explicações. Baseando-se nos valores mais altos apresentados pelas amostras F2-Iso e F2-But, duas hipóteses podem ser levantadas para explicar a maior acidez nestas amostras: a má eficiência no processo de purificação para eliminar o ácido tetra-fluorobórico (catalisador), que foi utilizado em maiores concentrações no processo destas amostras, ou ainda, o aumento de ácidos graxos livres através do processo conhecido como "rancidez hidrolítica" (OSAWA; GONÇALVES. RAGAZZI; 2006), que também é influenciado pela maior quantidade de catalisador usado nestas amostras, somado ao aquecimento e presença de água, condição que ocorre exatamente no processo de purificação das amostras.

Outras características corroboram com a hipótese baseada no aumento de ácidos graxos livres como: odor forte e variação na coloração, características extremamente ruins quando a intenção é utilizar estes materiais na tecnologia de poliuretanos. Medidas práticas podem ser utilizadas afim de melhorar estes efeitos como o uso de fluxo de nitrogênio gasoso no reator durante o processo e o emprego

de anti-oxidantes na mistura reacional.

5.6. Viscosidade Brookfield

O parâmetro de viscosidade dinâmica é importante quando se fala na aplicação em poliuretanos. Em geral, materiais com baixa viscosidade possuem uma vantagem no processamento e na polimerização, principalmente na obtenção de poliuretanos de alto peso molecular (IONESCU, 2005).

A viscosidade de um líquido pode ser explicada a partir da Teoria do Estado Ativado de Eyring (Ribeiro; DA CRUZ; REIS, 2005). Segundo esta teoria, o volume total de um líquido é constituído pelas moléculas do material intercaladas por espaços desocupados, conhecidos como vacâncias. Mesmo com o líquido em um estado de repouso, as moléculas estão em constante movimento afim de ocuparem estes espaços desocupados. A viscosidade de um líquido é medida da força que se opõe a este movimento.

No caso da viscosidade dinâmica, mensurada através do líquido em movimento, considera-se que a viscosidade é a medida da força que se opõe ao movimento de finas camadas do material que deslizam uma contra as outras. Esta força contrária, que também atua como uma barreira potencial a ser quebrada para que o movimento das moléculas ocorra é conhecida como tensão de cisalhamento - η (VISWANATH et al. 2007).

A Tabela 8 traz os valores de viscosidade dinâmica obtidos para as amostras de óleo de soja modificado, assim como os valores dos óleos puros de soja e mamona, em temperatura perto do ambiente:

Tabela 9. Dados de viscosidade dinâmica das amostras de óleo de soja modificado, óleo de mamona, e óleo de soja.

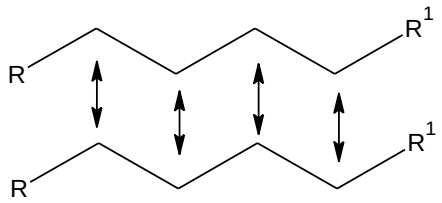
Viscosidade Dinâmica - mPas.s (25°C)						
F2-Met	**F2-Et**	**F2-Iso**	**F2-But**	**F2,5-Et**	**Mamona**	**Soja**
900	950	1679	975	1890	685	90

Os resultados acima mostram claramente o aumento da viscosidade do óleo de soja após o processo de modificação. Além disso, a viscosidade sofre variações grandes em relação ao álcool utilizado como agente hidroxilante da segunda etapa,

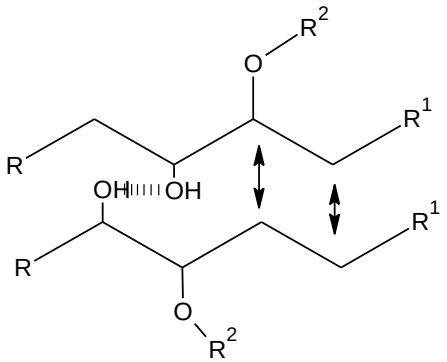
além do grau de funcionalidade final obtido.

Comparando a série de amostras modificadas com o óleo soja inicial, três fatores explicam diretamente o aumento de viscosidade pois contribuem para o aumento da barreira potencial necessária para o movimento das moléculas: a inserção dos grupos hidroxílicos nas cadeias dos ácidos graxos, a inserção dos grupos éteres vicinais às hidroxilas e a consequente redução das insaturações de configuração *cis* em função da modificação feita.

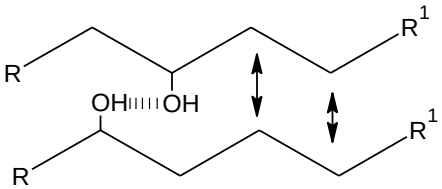
Grupos hidroxílicos elevam a viscosidade do material em função do aumento da força de coesão entre as moléculas modificadas. A força de coesão pode ser definida como a capacidade de interação entre as cadeias carbônicas de um material através de forças eletrostáticas como forças de Van der Walls, interações do tipo dipolo, ou ainda, ligações do tipo hidrogênio, como é o caso das hidroxilas formadas no processo de modificação usado (CARRAHER JR, 2010). Este aspecto pode ser observado de maneira mais clara quando se compara o óleo de soja puro e o óleo de mamona puro, que diferem basicamente pela presença de grupos hidroxílicos no meio da cadeia do ácido ricinoleico, o maior componente do óleo de mamona. A Figura 35 traz esquemas que mostram a atuação destas ligações secundárias:



Óleo de soja: interações tipo Van der Waals



Óleo de soja modificado: interações tipo Van der Waal
ligações de hidrogênio



Óleo de mamona: interações tipo Van der Waals e
ligações de hidrogênio

Figura 35. Esquemas que representam os tipos de interações eletrostáticas que ocorrem entre as cadeias de ácidos graxos nos casos do óleo de soja puro, óleo de soja modificado e óleo de mamona.

Da mesma forma, os grupos éteres vicinais à hidroxila exercem uma influência bastante significativa no aumento de viscosidade destes materiais. De acordo com os dados apresentados, mesmo com um percentual muito inferior de grupos hidroxílicos contidos em sua estrutura, as amostras de óleo de soja modificado possuem uma viscosidade superior em relação ao óleo de mamona, que possui apenas um hidrogênio no lugar correspondente a este grupo funcional. O grupo funcional éter, formado lateralmente à cadeia principal dos ácidos graxos minimiza a liberdade de movimentação das moléculas através de dois efeitos distintos: a redução no grau de liberdade de giro em torno das ligações da cadeia principal, e pelo efeito de emaranhamento, já observado entre as cadeias de ácidos graxos devido sua configuração, mas que é maximizado devido a presença de grupos éteres laterais, que funcionam como pequenos "enroscos", aumentando a força que se opõe ao movimento do fluido e, consequentemente, aumenta a viscosidade do material (GRAESSLEY, 1974). Os esquemas da Figura 36 tentam elucidar estes fenômenos:

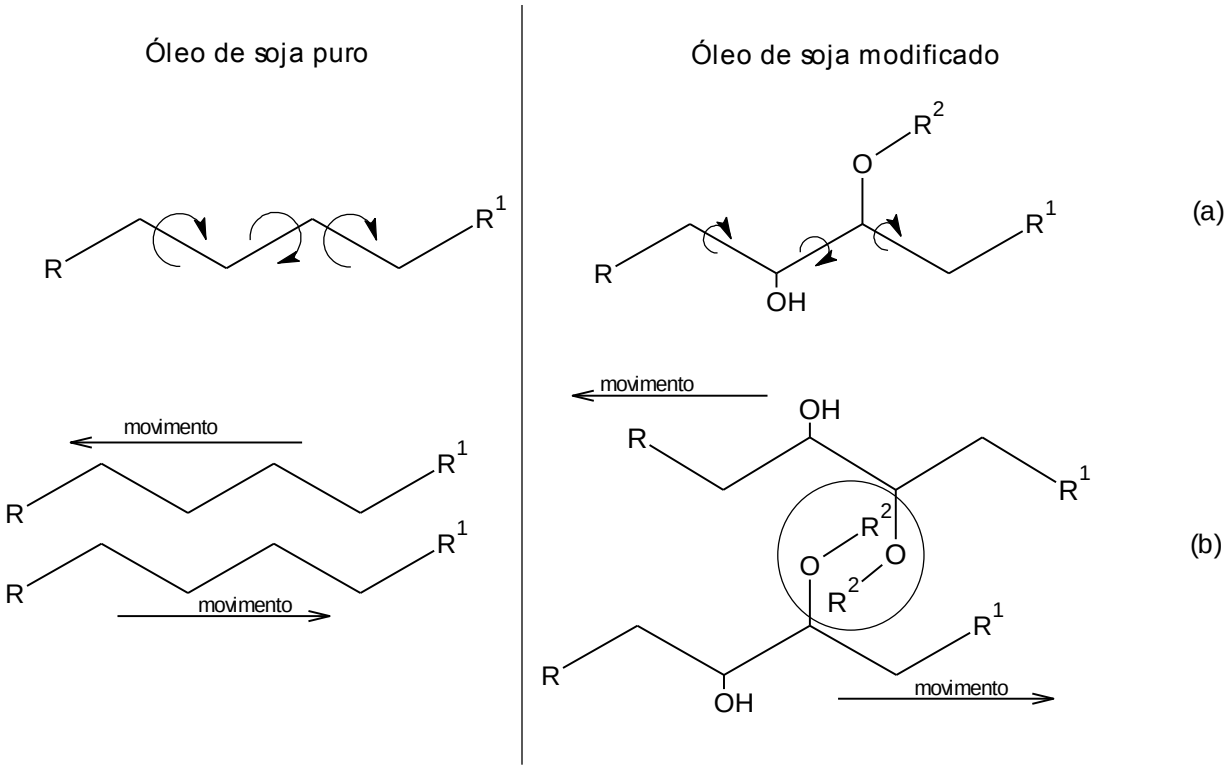


Figura 36. Esquemas que representam os fenômenos ligados ao aumento de

viscosidade do óleo de soja modificado em relação ao óleo de soja puro:(a) a restrição de liberdade de giro em torno de ligações de carbonos sp3 da cadeia principal dos ácidos graxos e (b) o efeito de "enrosco" entre moléculas gerada pelo grupo éter lateral formado dentro do processo de modificação.

O tipo de éter, lateral à cadeia dos ácidos graxos, formado em cada caso também é um fator importante. As amostras sintetizadas a partir de álcoois primários, com cadeia linear, apresentaram entre si uma pequena variação onde a viscosidade aumentou em função do aumento da cadeia do grupo éter formado (metil-éter < etil-éter < butil-éter). Entretanto, para o caso da amostra sintetizada a partir de um álcool secundário (F2-Iso) a viscosidade apresentou um valor muito superior. Este fenômeno é explicado principalmente pelo aumento dos dois efeitos mostrados na Figura 36 em função do volume maior que o grupo lateral iso-propil-éter possui e que restringe ainda mais a liberdade de movimentação da molécula – Figura 37:

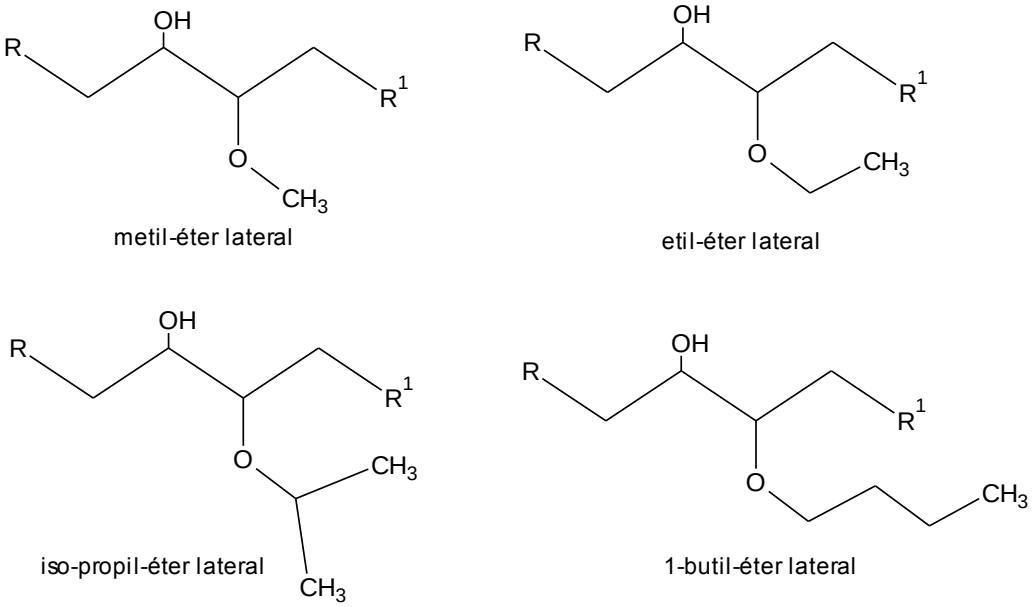


Figura 37. Representações que destacam os diferentes grupos éteres formados na segunda etapa de modificação de acordo com o álcool utilizando como agente nucleofílico: metil-éter (derivado do metanol), etil-éter (derivado do etanol), iso-propil-éter (derivado do isopropanol) e 1-butil-éter (derivado do 1-butanol).

De uma maneira adicional, a consequente redução no número de insaturações de configuração *cis* também tende a influenciar no aumento da força de coesão do meio. A configuração *cis* das duplas ligações contidas nos óleos vegetais

é a principal responsável por estes materiais serem encontrados na forma de líquidos pouco viscosos. Este tipo de formação estrutural não permite uma boa interação entre as cadeias carbônicas dos ácidos graxos por formar angulações na estrutura da cadeia carbônica dos ácidos, como é mostrado na Figura 38:

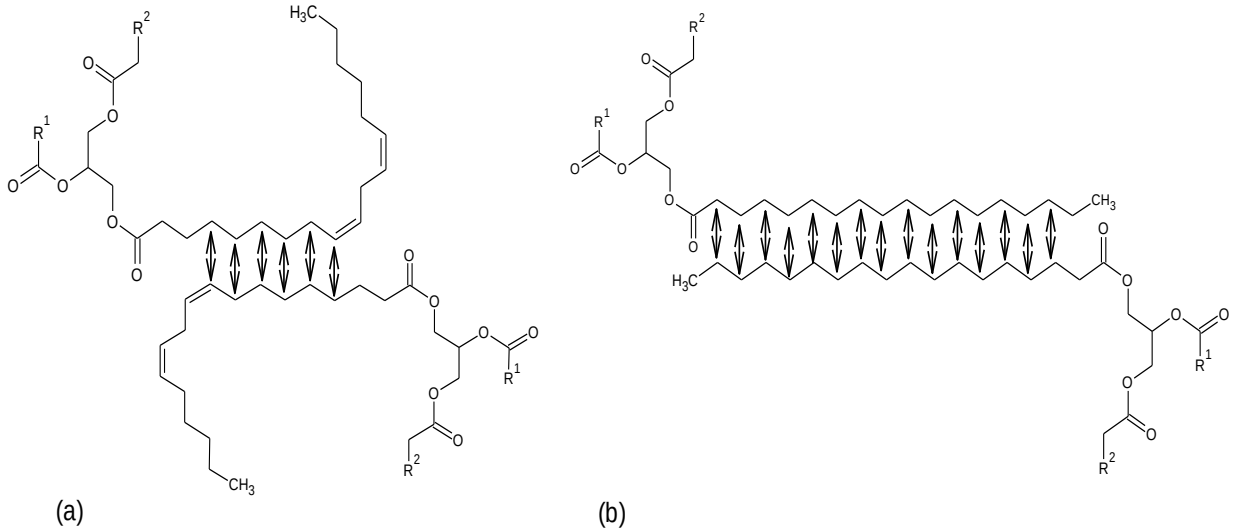


Figura 38. Representação da interação coesiva, através de forças eletrostáticos do tipo Van der Waals, entre cadeias de ácidos graxos de triglicerídeos: (a) duas cadeias contendo insaturações do tipo *cis* e (b) entre duas cadeias totalmente saturadas.

A viscosidade (η) de líquidos pode ser aplicada à equação de Arrhenius. Esta definição mostra a dependência desta propriedade com relação à temperatura (T) e energia de ativação (Ea), que neste caso, trata-se da energia mínima para a quebra da barreia potencial que impede o movimento (MAFAR e BÉLIAR, 1994; GIAP, 2010):

$$\eta = \eta_o \times e^{(Ea/R \times T)} \quad (16)$$

Onde: onde R é a constante universal dos gases e η_o é uma constante chamada de parâmetro de ajuste (PEREIRA, QUEIROZ E FIGUEIREDO, 2003). O gráfico da Figura 39 apresenta curvas de viscosidade em função da temperatura (em escala absoluta - Kelvin) das amostras de óleo de soja modificado, do óleo de mamona puro e do óleo de soja puro:

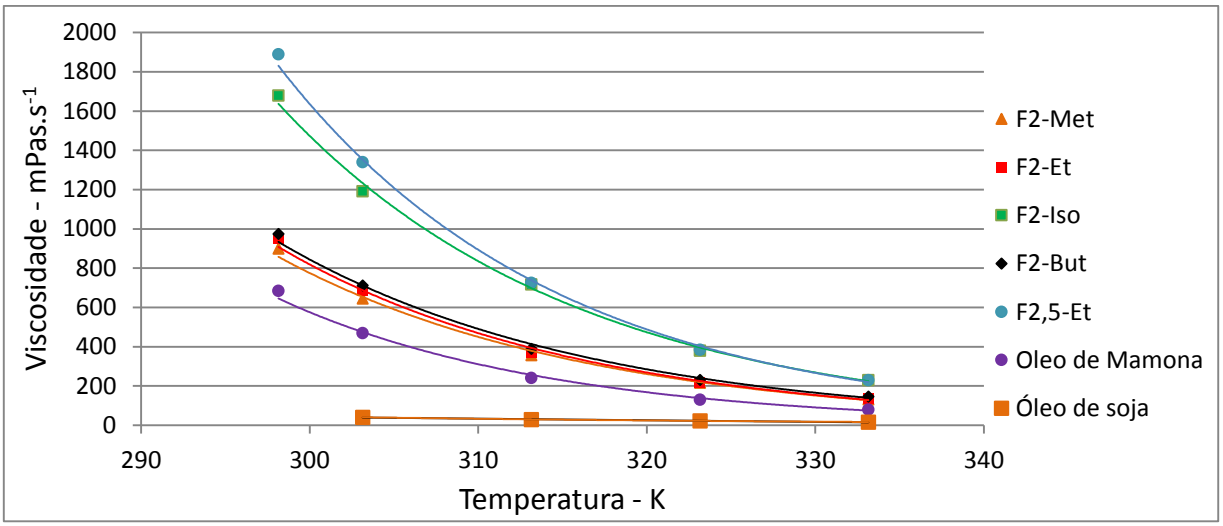


Figura 39. Curvas de viscosidade dinâmica em função da temperatura das amostras de óleo de soja modificado, óleo de mamona e óleo de soja. * Dados do óleo de soja extraídos de DE OLIVEIRA et al. (2008).

Aplicando-se a logarítimo neperiano à equação (16), obtém-se a linearização da equação Arhenius (equação (17)). Desta forma é possível obter, respectivamente, os valores **ln(η_o)** e **(Ea/R)** para cada uma das amostras através dos valores do coeficiente linear e coeficiente angular da curva de **ln(η)** em função de (1/T) (Figura 40). Aplicando-se a função inversa do logarítimo neperiano ao valor do coeficiente linear (equação (17)) e dividindo o valor do coeficiente angular pela constante R obteve-se os valores apresentados na Tabela 10 para o parâmetro de ajuste e a energia de ativação de cada uma das amostras:

$$ln(\eta) = \ln(\eta_o) + \left(\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}\right) \quad (17)$$

$$\eta_0 = e^{(ln(\eta_0)} \quad (18)$$

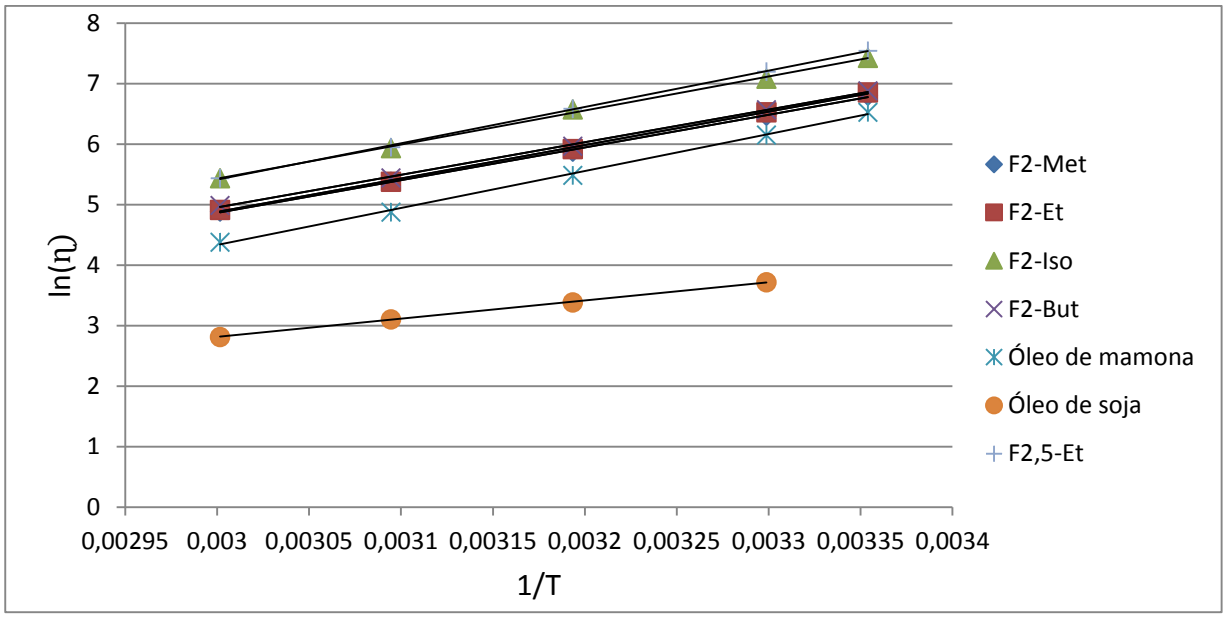


Figura 40. Curvas da forma linear da equação de Arrhenius utilizando os dados de viscosidade em função da temperatura das amostras de óleo de soja modificado, óleo de mamona e óleo de soja.

Tabela 10. Dados obtidos através das curvas de regressão linear da equação de Arrhenius aplicada ao conceito de viscosidade das amostras de óleo de soja modificado, óleo de mamona e óleo de soja.

Amostra	$\ln(\eta_0)$	Ea/R	η_0 (mPas.s)	Ea (KJ.mol^{-1})	R^2
F2-Met	-11,35	5407	1,177x10^{-5}	44,95	0,999
F2-Et	-11,73	5535	8,049x10^{-6}	46,02	0,999
F2-Iso	-11,46	5632	1,054x10^{-5}	46,82	0,998
F2-But	-11,23	5396	1,327x10^{-5}	44,86	0,999
F2,5-Et	-12,61	6008	3,338x10^{-6}	49,95	0,999
Óleo de Mamona	-14,02	6117	8,151x10^{-7}	50,86	0,998
Óleo de Soja	-6,247	3019	1,936x10^{-3}	25,10	0,999

η_0 = exp.[ln(η_0); R = 8,314 x 10^{-3} KJ.mol^{-1}.K^{-1}; R^2 = coeficiente de regressão linear das curvas obtidas.

Os valores de energia de ativação e parâmetro de ajuste para o óleo de soja e óleo de mamona foram próximos ao obtido por Canciam (2010, 2011), sendo que no caso do óleo de mamona, os resultados obtiveram uma proximidade maior com a amostra BRS-149 Nordestina.

A energia de ativação pode ser definida como um parâmetro de sensibilidade da viscosidade em relação à temperatura do líquido, ou seja, quanto maior a energia

de ativação de um material, maior será a variação da viscosidade em uma faixa de temperatura. Os valores obtidos na Tabela 10 mostram que o óleo de mamona possui este valor de energia de ativação superior em relação a todas as outras amostras de óleo de soja modificado, sendo acompanhado posteriormente pela amostra F2,5-Et. Isso mostra uma relação direta entre esta sensibilidade à temperatura com a presença maior de grupos hidroxílicos nas amostras.

Com relação ao grupo éter lateral, apesar da forte influência na viscosidade do material, a variação deste grupo não apresenta influência considerável sobre a energia de ativação. Esta evidência mostra o maior efeito da temperatura com relação aos fenômenos eletrostáticos que promovem o aumento da viscosidade.

5.7. Análise de Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

Em um primeiro momento três amostras foram determinadas através da análise de GPC: F2-Iso, F2-But e F2,5-Et. A Figura 41 trazem as curvas de distribuição de peso molecular das três amostras, além da curva de porcentagem acumulativa do material ao longo da análise:

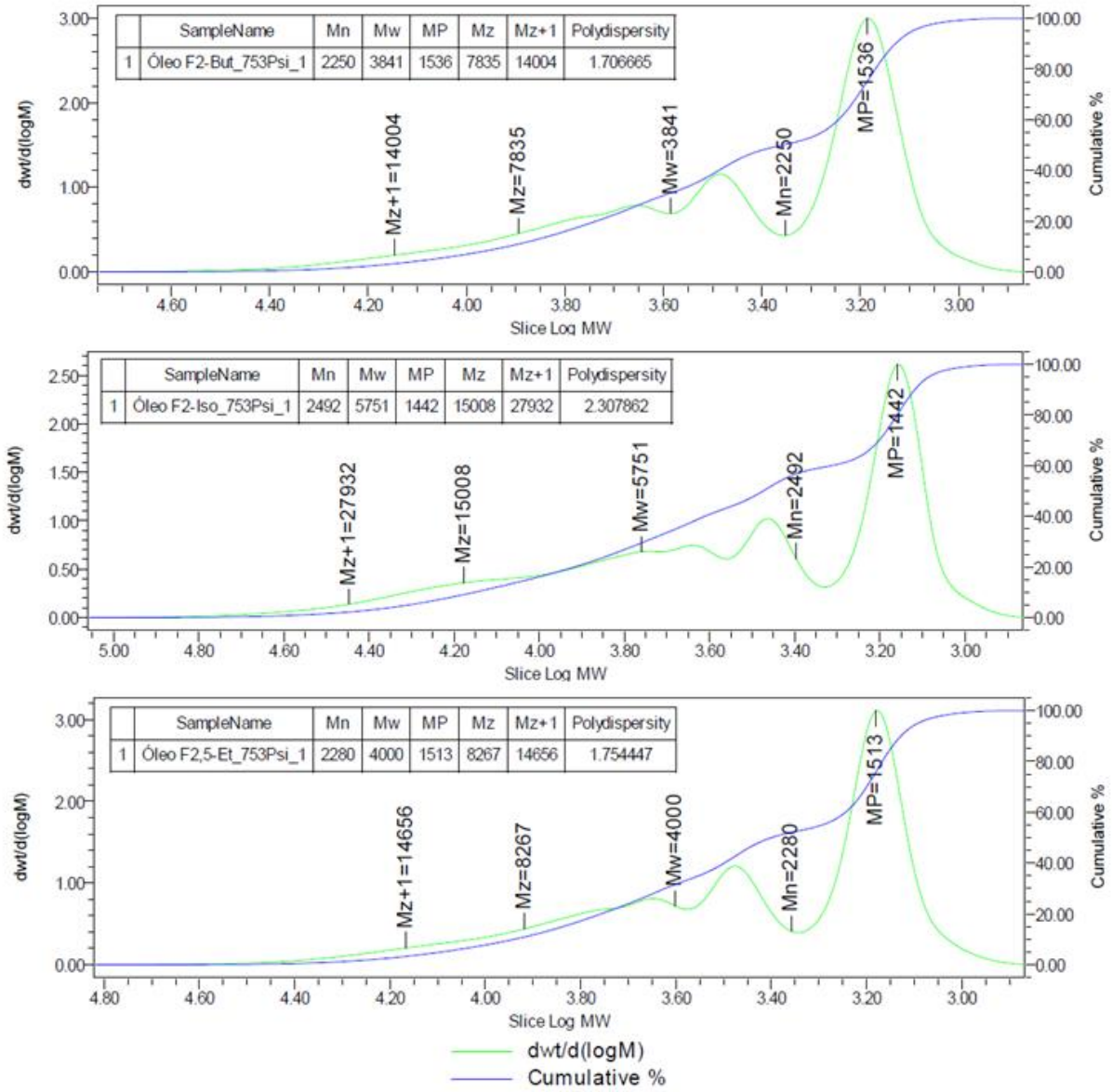


Figura 41. Curvas de Cromatografia de Permeação em Gel das amostras de óleo de soja modificado: F2-Iso, F2-But e F2,5-Et. Curvas de Cromatografia de Permeação em Gel das amostras de óleo de soja modificado: F2-Iso, F2-But e F2,5-Et.

As três análises realizadas apresentaram perfis muito semelhantes de distribuição de peso molecular. Essa distribuição foi dada através de diferentes picos que correspondem porcentagens do volume total da amostra, como mostra a curva em azul de porcentagem cumulativa (*% Cumulative* - em azul*)*. Este mesmo perfil foi observado em outros trabalhos (BHATTACHARYA et al., 2002; ZLATANIC et al., 2004 e 2007; YANG et al., 2009). Esta evidência é explicada pela formação de fases oligoméricas no óleo durante o processo da segunda etapa e foi mencionada

anteriormente como um dos fatores responsáveis pela redução indireta do índice de hidroxila final das amostras. Segundo Petrovic et al (2003), a formação de fase oligomérica neste tipo de processo é dependente de diversos fatores como: concentração do catalisador, temperatura, tempo de processo e proporção molar entre os reagentes. Outro ponto importante é a influência sobre a viscosidade, que tende a aumentar com o aumento do peso molecular do material.

Em um segundo momento, todas as amostras, inclusive os óleos naturais de soja e mamona, foram analisados via GPC. Entretanto, a separação das fases mostradas acima não foi evidenciada, inclusive nas próprias amostras avaliadas (F2-Iso, F2-But e F2,5-Et). Segundo a analista responsável pelo equipamento utilizado, a má eficiência da separação entre as diferentes fases oligoméricas deste segundo grupo de análises está associada ao desgaste da coluna de separação (fase estacionária) por conta do uso contínuo do equipamento ao longo do tempo. A tabela 11 traz os valores de Mn, Mw e MP, e poli-dispersividade extraídos dos laudos apresentados nos ANEXOS A-G do segundo grupo de análises realizadas:

Tabela 11. Dados extraídos das análises de GPC feitas para as amostras de óleo de soja modificado, óleo de mamona e óleo de soja.

Amostra	Mn	Mw	MP	Polidispersividade
F2 - Met	1624	2855	1756	1,75
F2 - Et	1683	3064	1809	1,82
F2 - Iso	1951	4899	1786	2,51
F2 - But	1726	3294	1809	1,91
F2,5 - Et	1841	3749	1703	2,04
Óleo de mamona	1117	1432	1676	1,28
Óleo de soja	1022	1266	1473	1,24

Os resultados acima mostram que, em comparação com as duas amostras de óleo vegetal naturais, todas as amostras de óleo de soja modificadas possuem valores maiores Mn, Mw e MP. Este efeito é explicado pela formação das fases oligoméricas nestas amostras enquanto que os dois óleos vegetais puros apresentam uma configuração simples de triglicerídeos em sua composição. A polidispersividade é outro parâmetro que corrobora com estas evidências.

Observa-se que os valores de polidispersividade aumentam de acordo com o aumento principalmente do volume do álcool utilizado em cada um dos casos. Este fato está diretamente ligado à variação do volume hidrodinâmico, influenciado

principalmente pela presença dos grupos beta-hidroxi-éter de cada, além das interações eletrostáticas explicadas anteriormente.

Com relação à presença dos grupos laterais, a amostra F2-Iso mostra este efeito claramente principalmente em função destes grupos serem originados de um grupo éter secundário e que contém um volume espacial maior. No caso das forças eletrostáticas, a amostra F2,5-Et tem este efeito mais pronunciado por ter mais grupos funcionais em sua estrutura.

5.8. Curvas de Cinética de polimerização via Espectrometria de Infravermelho

O acompanhamento da polimerização de poliuretanos através da análise de FTIR é descrita na literatura por diferentes grupos de pesquisa e utilizando diferentes matérias primas dentro do processo (RAND; FRICH; WISSMAN, 1964; LI; VATANPARAST; LEMMETYINEN, 2000; DANIEL-DA-SILVA; MARTINEZ; BORDADO; 2008). Outras técnicas também são empregadas como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) (FONSECA et. al., 2004; ECEIZA et. al., 2005; MILANESE et. al., 2011) e a análise titulométrica do teor de isocianato livre contido da mistura polimérica (CHERN, 1990; KANSARA; AJITHKUMAR; PATEL, 1998).

De maneira geral, os trabalhos citados buscaram compreender aspectos sobre a polimerização de poliuretanos através da aplicação de equações matemáticas capazes de descrever o comportamento cinético de diferentes sistemas e obtenção de parâmetros como: constantes de velocidade de reação e energia de ativação. No caso deste trabalho, optou-se apenas por uma breve análise qualitativa dos resultados em cada caso, pois o aparato utilizado não foi adequado para obtenção de curvas mais precisas para o cálculo de parâmetros cinéticos de cada reação, principalmente devido à altas variações de temperatura durante cada processo.

O coeficiente de conversão do grupo isocianato (α_{NCO}) dentro do processo foi acompanhado pela técnica de FTIR, através do decaimento da área da banda espectral correspondente (2200-2300 cm^{-1}). A Figura 42.a. apresenta as curvas obtidas sobre o consumo do 4,4 MDI no processo de polimerização de cada uma das amostras. Tratando-se de uma reação exotérmica, a variação de temperatura também foi determinada durante o processo e é observada na Figura 42.b..

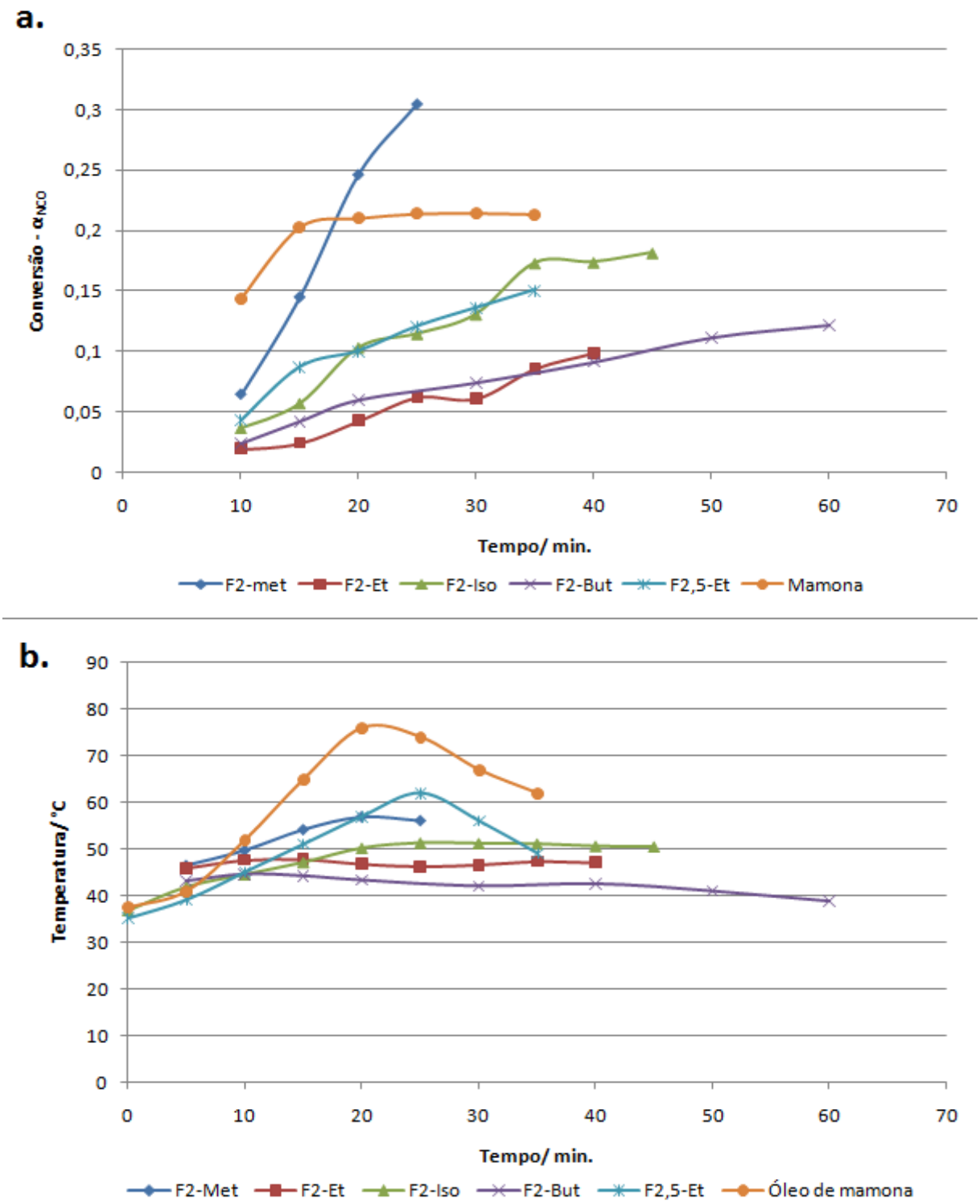


Figura 42. Curvas de acompanhamento do processo de polimerização das amostras de óleo modificado, e óleo de mamona: a. taxa de conversão do grupo químico isocianato em função do tempo; e b. Variação da temperatura em função do tempo.

Destacando as amostras de óleo modificado, praticamente todas apresentam um comportamento bastante linear no progresso da reação, porém, com uma alta

variação na taxa de conversão ao longo do tempo. As amostras F2-Et e F2-But apresentam menor reatividade, seguidas das amostras F2-Iso e F2,5-Et. A amostra F2-Met apresentou uma reatividade muito superior em relação as demais, sugerindo que reatividade está ligada a presença do grupo beta-hidroxi-éter vicinal a hidroxila.

Com relação óleo de mamona, a amostra F2-Met apresentou uma conversão inicial muito semelhante, diferindo muito pouco sobre a taxa de conversão ao longo do tempo. Entretanto, observa-se posteriormente uma desaceleração abrupta sobre a taxa de conversão da amostra de óleo de mamona, enquanto que o mesmo não é observado para a amostra F2-Met.

A redução da taxa de conversão para poliuretanos está diretamente ligada à formação da rede tridimensional através das ligações cruzadas dentro da matriz polimérica, que passa a impedir estericamente grupos não reagidos, conforme aumenta sua densidade, por um processo de diminuição de difusão dos precursores e monômeros dentro do sistema (CHERN, 1990; FONSECA et. al., 2004). O maior grau de funcionalidade do óleo de mamona, quando comparado às amostras de óleo modificado, leva a formação de uma matriz poliuretana mais densamente reticulada e, portanto, sofre este efeito de restrição de grupos ainda mais quando comparada às outras amostras.

De maneira contrária, apesar do efeito de impedimento estérico local que o grupo beta-hidroxi-éter promove à hidroxila das amostras de óleo modificado, supõe-se que estes grupos geram um aumento no volume livre da matriz e permitem um processo de reação mais contínuo como observado na amostra F2-Met.

5.9. Análise Mecânica Dinâmica dos Poliuretanos Obtidos - DMA

Os ensaios de DMA das amostras de óleo modificado polimerizadas puramente com o 4,4 MDI trazem uma noção das propriedades mecânicas destes materiais quando aplicados à poliuretanos. A Figura 43 apresenta as curvas (a.) do módulo de armazenamento (E') e (b.) Tan Delta (Tan δ), ambas em escala logarítimica e em função da variação de temperatura:

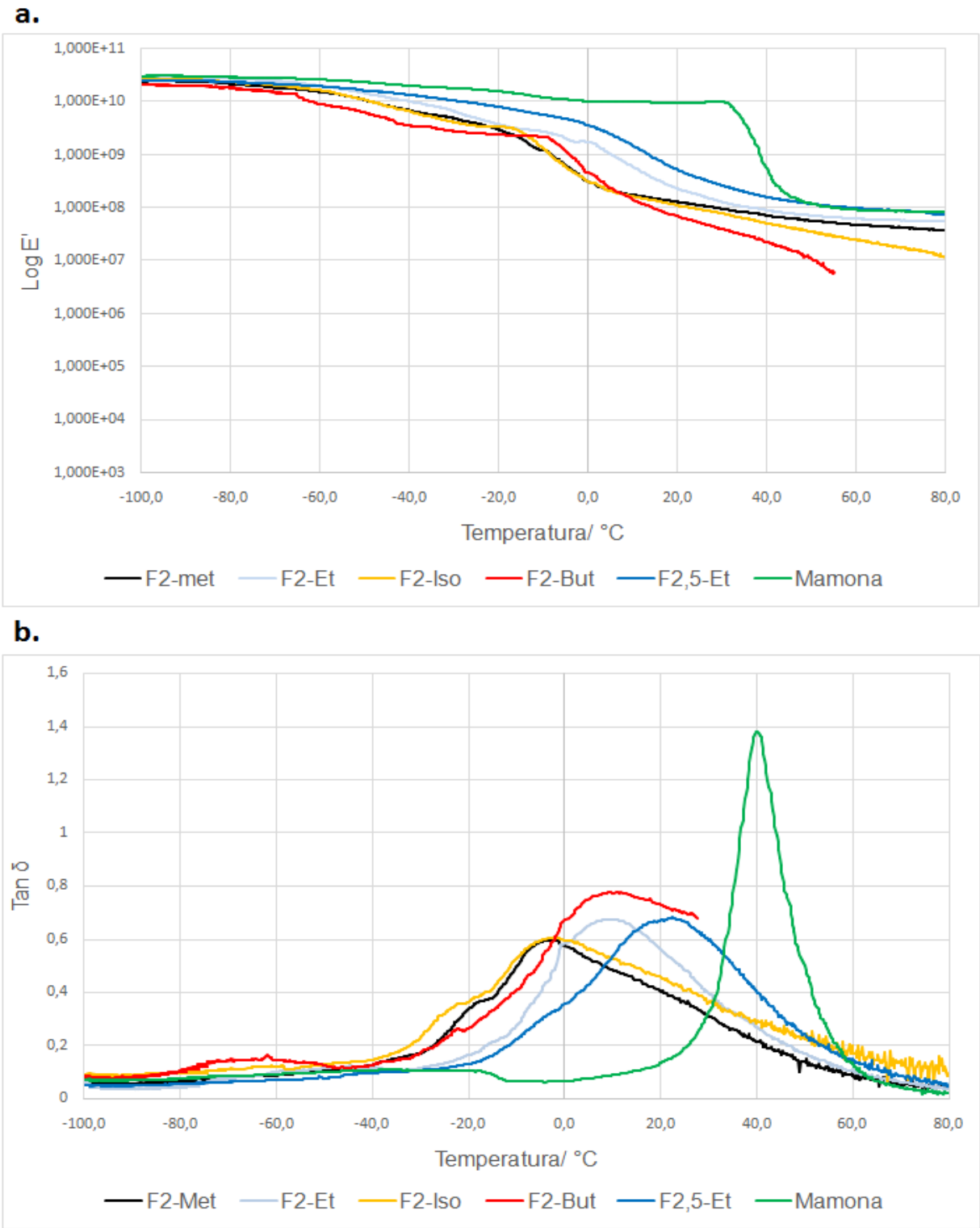


Figura 43. Curvas obtidas através da análise térmica dinâmico mecânica para as amostras de óleo de soja modificado, em comparativo com o óleo de mamona, polimerizadas puramente com 4,4 MDI: a. curvas de módulo de armazenamento e b. curvas de tan delta.

Sistematicamente, a temperatura de transição vítrea (Tg) do material é definida de duas formas distintas pela análise de DMA, sendo a temperatura onde ocorre a inflexão da curva do módulo de armazenagem (E'), ou a temperatura onde ocorre valor máximo na curva de tan delta. Dentro deste trabalho os valores de Tg são mostrados na Tabela 12 e foram determinados a partir dos valores de máximo das curvas de tan delta.

Tabela 12. Dados de temperatura de transição vítrea obtidos através das curvas de DMTA dos poliuretanos feitos a partir do 4,4 MDI polimerizado com as amostras de óleo modificado em comparativo com o óleo de mamona.

Amostra	Tg (°C) - Tan δ
F2-Met	-3
F2-Et	11
F2-Iso	-2
F2-But	11
F2,5-Et	24
O. de Mamona	40

O platô de estabilidade do valor do módulo de armazenagem, observado após a faixa de temperatura em que ocorre esta transição, está ligado à flexibilidade e resiliência do poliuretano. De maneira geral, quanto mais reticulado o material, maior é o valor observado nesta região para a curva de Log- E' (NARINE et. al., 2007).

De acordo com o esperado, as amostras derivadas dos óleos modificados obtiveram valores de temperatura de transição vítrea muito inferior quando comparadas ao óleo de mamona. A Tg também é uma propriedade que tende a aumentar o valor de acordo com o aumento na densidade de ligações cruzadas dentro da matriz poliuretana. Petrovic et. al. (2002) e ZLATANIC et al. (2004) reportam dados de Tg próximos ao observado para o óleo de mamona para sistemas polimerizados a partir de amostras do óleo de soja funcionalizado, entretanto, suas amostras possuem funcionalidade entre 3,5 e 4,5 grupos hidroxílicos por triglicerídeo. Os valores baixos encontrados para as amostras do grupo F2 são explicados, portanto pela baixa funcionalidade que possuem, da mesma forma que a amostra F2,5 apresenta um valor intermediário entre o grupo F2 e o óleo de mamona. Os valores obtidos para o óleo de mamona são comparáveis aos encontrados na literatura já que se trata de um material naturalmente funcionalizado (PETROVIC; FAJNIK, 1984).

Outro efeito importante reportado pelos trabalhos citados, sobre poliuretanos obtidos a partir de materiais de fontes vegetais, diz respeito ao efeito plastificante que cadeias de ácidos graxos não funcionalizadas exercem dentro da matriz polimérica. A influência destes segmentos livres dentro da matriz é observada ao longo de toda a análise, que apresenta uma queda contínua, porém menos abrupta com relação a transição vítrea, observado também através do alargamento das curvas de Tan δ, principalmente nas amostras do grupo F2, já que possuem um número maior destas cadeias e com diferentes configurações.

Este efeito também é observado na amostra F2,5, porém, de maneira mais discreta, enquanto que na amostra polimerizada com o óleo de mamona observa-se a formação mais clara de uma transição β devido a maior homogeneidade na configuração destas cadeias livres.

Conclui-se, portanto, que o grau de funcionalidade do óleo modificado interfere de maneira drástica no comportamento mecânico do poliuretano final através de dois efeitos: a densidade de ligações cruzadas na matriz polimérica e o efeito plastificante de cadeias livres presentes no meio da matriz.

6. CONCLUSÕES

As amostras de óleo vegetal funcionalizado com grupos hidroxílico foram obtidas com sucesso em todos os casos onde variou-se o grau de funcionalidade e o álcool utilizado como agente nucleofílico. As técnicas de caracterização estrutural, FTIR e RMN-1H, comprovaram o resultado positivo através da formação dos grupos funcionais estimados em cada um dos casos, sendo possível também diferenciá-los de acordo com as variações estabelecidas em cada uma das amostras.

As análises de RMN-1H e um comparativo entre os valores experimentais e estimados para o índice de hidroxila final das amostras trouxeram a hipótese de mecanismos reacionais paralelos. Um destes processos pode ser evidenciado através das análises de GPC que comprovou a formação de fases oligoméricas.

A determinação do índice de hidroxila experimental e acidez residual também foram primordiais para a aplicação destes materiais em um processo de polimerização de poliuretanos.

A viscosidade também mostrou variações bastante grandes em relação às diferenças estabelecidas em cada amostra. Concluiu-se que a presença dos novos grupos funcionais e a redução das insaturações dentro da estrutura do óleo, aumentou a viscosidade de todas as amostras. Além disso, o tipo de grupo beta-hidroxi-éter formado em cada caso também influenciou neste aumento.

Além de comprovar a existência de fases oligoméricas nas amostras finais, as análises de GPC também mostraram variações no volume hidrodinâmico das moléculas modificadas em função também dos grupos laterais formados em cada caso, além do grau de funcionalidade inserido.

A reatividade também foi influenciada. Observou-se um processo mais lento nas amostras modificadas, entretanto, o processo é contínuo e mais linear ao longo do tempo, diferentemente do que se observar no caso do óleo de soja. Este efeito pode ser explicado pela menor densidade de ligações cruzadas das amostras modificadas, principalmente em função do menor grau de funcionalidade. Além de um maior volume livre dentro do sistema, que é gerado em função dos grupos laterais formados em função do processo.

Por fim, a Tg das amostras dos poliuretanos obtidos em cada caso foi determinada e mostrou uma variação em função principalmente do grau de

funcionalidade, onde a Tg ficou mais alta com o aumento do grau de reticulação; e a presença de cadeias laterais livres, que passam a ter um efeito “plastificante” dentro da estrutura do poliuretano final. Desta forma, quanto menos funcionalizada, a amostra mostrou-se mais flexível.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- O estudo sobre processos de epoxidação seletiva. Utilização de diferentes ácidos orgânicos dentro da etapa de epoxidação que possam aumentar a seletividade das duplas ligações preferencialmente usadas afim de obter materiais com uma homogeneidade maior dos grupos funcionais inseridos na estrutura dos triglicerídeos. A técnica de RMN ^{1}H mostrou que pode ser utilizada para o acompanhamento deste tipo de pesquisa

- Estudar novos catalisadores que possam principalmente ser utilizados em temperaturas mais elevadas de processo, principalmente para obtenção de amostras com alcoóis de maior peso molecular.

- O estudo sobre novos agentes hidroxilantes que agreguem mais valor à tecnologia de PU´s, principalmente relacionado ao grupo vicinal à hidroxila. Um exemplo pode ser a utilização de amino-silanos para a aplicação destas resinas na tecnologia de pré-poliuretanos para a área de adesivos.

- Um estudo mais adequado para a reatividade destes materiais no processo de polimerização de poliuretanos.

REFERÊNCIAS

ABBOTSON, W.; HURD, R.; SHEARING, H.J. **Preparation of Foamed Castor Oil Citrate-Organic Polyisocianate Reaction Products**. US n. 2,950,263, Aug. 23, 1960.

ABDULLAH, B. M.; SALIMON, J. Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalyst, Methods and Advantages. **Journal of Applied Sciences**, p. 1-9, 2010.

AIRES-DE-SOUZA; HEMMER, M.; GASTEIGER, J. Prediction of 1H NMR Chemical Shifts Using Neural Networks. **Analytical Chemistry**, v. 74, n. 1, p. 80-90, 2002

AMERICAN OIL CHEMIST´S SOCIETY. **AOCS** Official Method Cd 9-57: Oxyrane Oxygen, method reapproved (2009).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM** D-4274. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Number of Polyols. West Conshohoken, 2005. DOI: 10.1520/D4274-05

_____. **ASTM** D-4662. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Numbers of Polyols. West Conshohoken, 2008. DOI: 10.1520/D4662-08.

_____.. **ASTM** D-4878. Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Viscosity of Polyols. West Conshohoken, 2008. DOI: 10.1520/D4878-08.

ANUAR, S. T.; ZHAO, Y. Y.; MUGO, S. M.; Curtis, J. M. Monitoring the Epoxidation of Canola Oil by Non-Aqueous Reversed Phase Liquid Chromatography/ Mass Spectrometry for Process Optimization and Control. **Journal of the American Oil Chemists's Society**, v.189, p. 1951-1960, 2012.

BALART, R.; et al. Optimization of the Curing Conditions of PVC Plastisols Based on the Used of Epoxidized Fatty Acid Ester Plasticizer. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 2674-2684, 2009.

BALTANÁS, M.A.; CAMPANELLA, A. Degradation of the Oxirane Ring of Epoxidized Vegetable Oils in a Liquid-Liquid-Solid Heterogeneous Reaction System. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, 2007, p. 210-211.

BARCKWELL, J.; NAGARAJAN, M.R.; HOITINK, T.B. Structure of Polyurethane Elastomers: Effect of Chain Extender Lenght on the Structure of MDI/diol Hard Segments. **Polymer**, v. 32, p. 950-956, 1982.

BARRIENTOS, M.; SORIA, C. **Site: Index Mundi. Portal de dados para fatos e estatísticas mundiais**. Disponível em: <http://www.indexmundi.com/agriculture/>. Acesso em: 15.nov.2016.

BAYER, O.; DIETERICH, D. **PolyurethanePlastics**. US n.3,479,310, Nov. 18, 1969.

CAI, C.; et al. Studies on the Kinetics of In Situ Epoxidation of Vegetable Oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, p. 341-346, 2008.

CANCIAM, C.A. Efeito da Temperatura na Viscosidade de Óleos Vegetais Refinados. **Publication UEPG - Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharia**, v. 16, n. 1, 2010, p.10-12.

CANCIAM, C.A. Predição do Coeficiente de Expansão Térmica e da Energia de Ativação do Óleo Bruto de Mamona Através da Aplicação da Análise de Regressão Linear**. E-xacta**, v. 4, n. 3, 2011, p. 7-18.

CANEVAROLO JR, S.V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber, 2007.

CARRAHER JR, C.E. **Polimer Chemistry**. 8th ed., London, CRC Press, 2010.

CHERN, C.S. Curing Kinetics of Polyurethane Reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40, p. 2189-2205, 1990.

COMPANHIA DE ABASTECIMENTO NACIONAL (CONAB**). Acompanhamento da Safra Brasileira Grãos,**v. 3 - Safra 2015/16 - n°9 - Nono levantamento. Brasília, Junho/2016, p. 1-174.

DANIEL-DA-SILVA, A.L.; MARTIN-MARTÏNEZ, J.M.; BORDADO, J.C.M. Moisture Curing Kinetcs of Isocyanates Ended Urethane Quasi-Prepolymers Monitored by IR Spectroscopy and DSC. Journal of Applied Polymer Science, v. 107, 2008, p. 700-709.

DE OLIVEIRA, J.E.; et al. Determinação Experimental da Viscosidade e Condutividade Térmica de Óleos Vegetais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3., p. 564-570, 2008.

ECEIZA, A.; et al. Influence of Molecular Weight and Chemical Structure of Soft Segment in Reaction Kinetics of Polycarbonate Diols With 4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 3051-3059, 2005.

ERHAN, S. Z.; ADHVARYU, A. Epoxidized Soybean Oil as a Potential Source of High-Temperature Lubricants. **Industrial Crops and Products (An International Journal)**, v. 15, p. 247-254, 2002.

FAGUNDES, F.P.; et al. Avaliação das Propriedades do Óleo de Mamona na Produção de Biocombustível. In: **Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 3º, Anais, Salvador, 2005.

FARIAS, M.; MARTINELLI, M.; BOTTEGA, D. P. Epoxidation of Soybean Oil Using Homogeneous Catalytic System Based on a Molybdenum (VI) Complex. **Journal of Applied Catalyst A: General** 384 – Elsevier, p. 213-219, 2010.

FAZENDA, J. M. R. Polimerização: Considerações Teóricas, **Em: Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia.**3ª ed. Brasil: Editora Edgard Blucher, 2005. P. 13-151.

FONSECA, J.L.C.; et al. DSC Monitoring of the Cure Kinetics of a Castor Oil-based Polyurethane. **Thermochimica Acta**, v. 427, p. 31-36, 2005.

GANDINI, A.; BELGACEM, M.N. Materials From Vegetable Oils: Major Sources, Properties and Applications**, In: Monomers, Polymers and Composites from**

Renewable Resources. UK: Elsevier, 2008, 1st ed., v.1, p.39-66.

GIAP, S.G.E. The Hiden of Arrhenius-Type Relationship: Viscosity as a Function of Temperature. **Journal of Physical Science**, v. 2. n. 1, p. 29-39, 2010.

GRAESSLEY, W.W. The Entanglement Concept in Polymer Rheology. **Advances in Polymer Science**, v. 16, p. 1-179, 1974.

GUNER, F.S.; et al. Polymers from Triglyceride Oils. **Progress in polymer Science**, v. 31, p. 633-670, 2006.

GUO, Y.; HARDESTY, J.H.; MANNARI, V.M.; MASSINGILL JR, J.L. Hydrolysis of Epoxidized Soybean Oil in the Presence of Phosphoric Acid. **Journal Of American Oil Chemist Society**, v. 84, 2007, p. 929-935.

HOWARD, P.H. Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals**. CRC Press**, Lewis Publishers, 1997.

IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. 1st ed., Rapra Technology Limited, 2005.

JACOBS, P. A.; AERTS, H. A. J. Epoxide Yield Determination of Oil and Fatty Acid Methyl Esters Using ^{1}H NMR. **Journal of Applied Oil Chemistry Society**, v. 81, p. 841-846, 2004.

JANDERA, P.; et al. Characterization of Triacylglycerol and Diacylglycerol Composition of Plant Oils Using High-Performance Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1010, p. 195-215, 2003.

JAVNI, I.; et al. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p.1723-1734, 2000.

KANSARA, S.S.; AJITHKUMAR, S.; PATEL, N.K. Kinetics of Castor Oil Based Polyol-Toluene Diisocyanate Reations. **European Polymer Journal**, v. 34, p. 1273-1276, 1998.

KHOT, S. N.; et al. Development and Application of Triglyceride-Based Polymers and Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 703-723, 2001.

KROL, P.; ATAMANCZUK, B.; PIELICHOWSKI, J. Kinetic Study of the Polycondensation of Diisocyanate with Polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, p. 2139-2146, 1992.

Li, S.; et al Cross-linking Kinetcs and Swelling Behaviour of Aliphatic Polyurethane. **Polymer**, v. 41, p. 5571-5576, 2000.

LIN, J. T.; et al. Identification and Quantification of the Molecular Species of Acylglycerols in Castor Oil by HPLC Using ELSD. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 26:5, p. 773-780, 2011.

Livro Digital: Vilar, W. **Cap. 1-Fundamentos e Matérias Primas- I Reagentes, In: Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Disponível em:

<http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 11 mar. 2015.

LLIGADAS, G.; et al. Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 2825-2835, 2010

MACARI, M.; et al. Viscosidade do Sangue como Parâmetro de Diagnóstico da Síndrome Ascítica em Linhagens de Frango de Corte com Diferentes Sescetibilidade. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, v. 2, n.1, p. 45-51, 2000.

MAFART, B.; BÉLIARD, E. Ingeniería Industrial Alimentaria, Volumen II: Tecnicas de Separación. **Zaragoza**, Editorial: Acribia, 1994, 277 p.

MAN, Y. B.; TAN, C. P. Differential Scanning Calorimetric Analysis, of Edible Oils: Comparison of Thermal Properties and Chemical Composition. **Journal of Applied Oil Chemistry Society**, v. 77, p. 143-155, 2000.

McANINCH, I.M.; et al. Importance of Sample Dimensions in Dynamic Mechanical Analysis. **Plastics Research Online**. Disponível em: <www.spepro.org>.Acesso em: 20.09.2016

MEDEIROS, A. R. B. **Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado à técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**. 2009.Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2009.

MILANESE, A.C.; et al. Cure Kinetic of Castor Oil Based Polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 3168-3171, 2011.

MONTEAVARO, L. L.; et al.; Samios, D.; Gerbase, A. E. Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. **Journal of Applied Oil Chemistry Society**, v. 82, p. 365-369, 2005.

MONTEAVARO, L. L. **Poliuretanas a Partir de Polióis de Óleo de Soja**. 2005. 91f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Física – Escola de Engenharia – Instituto de Química, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, 2005.

MUTHUKRISHNAN, **Preview of a Comprehensive Castor Oil Report - Update April 2016**.Disponível em: <CastorOil.in>. Acesso em: 15,nov.2016.

NARINE, S.S.; et al. Physical Properties of Polyurethanes Produced from Polyols from Seed Oils: II. Foams. **Journal of American Oil Chemist Society**, v. 84, p. 65-72, 2007.

NAUGHTON, F. C; et al. Production, Chemistry and Comercial Applications of Various Chemicals from Castor Oil. In: AOCS 64th Annual Spring Meeting, 64., 1973, New Orleans. **Symposium: Novel Uses of Agricultural Oils**, Louisiana, p. 65-71, 1973.

OGUNNYI, D.S. Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material. **Bioresource Tecnology**, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

OSAWA, C.C.; GONÇALVES, L.A.G.; RAGAZZI, S. Titulação Potenciométrica Aplicada na Determinação de Ácidos Graxos Livres de Óleos de Gorduras Comestíveis. **Química Nova**, v. 29, p. 593-599, 2006.

OTERO, R.L.S. **Potencialidade do Uso de Formulações do Óleo de Soja Epoxidado e Éster Metílico de Ácido Graxo com Fluidos de Resfriamento no Tratamento Térmico de Tempera de Aços**. 2014. 087p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

PARKER, R. E, ISAACS, N. S. Mechanisms Of Epoxide Reaction. **Chem. Review**, v. 59, p. 737-799, 1959.

PARKER, W.E.; SWERN, D. Epoxidation of Linolenic (cis,cis,cis-9,12,15-Octadecatrienoic) Acid. **Chemistry of Epoxy Compunds**, v. 22, p. 583-585, 1956.

PATINY, L. **Predict 1H NMR**. Disponível em:<www.nmrbd.org>, 2004. Acesso em: 15/10/2016.

PEREIRA, E.A.; QUEIROZ, A.J.M.; FIGUEIREDO, R.M.F. Comportamento Reológico do Mel da Abelha Uruçu (Mellipona Scutellaris, L.). **Ciências Exatas e Naturais**, v. 5, n.2, 2003, p. 179-186.

PETROVIC, Z. S.; FERGUSON, J. Polyurethane Elastomers. **Progress In Polymers Science**, v. 16, 695-836, 1991.

PETROVIC, Z.S.; FAJNIK, D. Preparation and Properties of Castor Oil-Based Polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, p. 1031-1040, 1984.

PETROVIC, Z. S.; GUO, A.; DEMYDOV, D.; ZHANG, W. Polyols and Polyurethanes from Hydroformilation of Soybean Oil. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, p. 49-52, 2002.

PETROVIC, Z. S.; IONESCU, M.; WAN, X. Ethoxylated Soybean Polyols for Polyurethanes. **Journal of Polymer Enviroment**, v.15, p. 237-243, 2007.

PHAM, T.; MULLER, L. **Manufacture of Polyurethane Foam**. US n. 07/247,467, Mar. 20, 1990.

PRAUSNITZ, J.M.; JANES, R.L.; FREDENSLUND, A. Group-Contribution on Estimation of Activity Coefficients in None Ideal Liquid Mixtures. **AI CHE Journal**, v. 21, n. 6, p. 1086-1098, 1975

PRYDE, E. H. **Fatty Acids**. 2nd ed. Illinois, USA, **The American Oil Chemist's Society**, 1985 P. 6-13

RANAWEERA, C.K.; et al. Biobased Polyol Using Thiol-Ene Chemisty for Rigid Polyurethane Foams with Enhanced Flame Retardant Properties. **Jounal of Renewable Materials**, p.1-12, 2017.

RECH, A.M. **Avaliação da Espectroscopia no Infravermelho Combinada a Análise Multivariada para Caracterização e Controle de Qualidade de Bebidas**

Saborizadas a Base de Soja. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharel em Química Industrial – Instituto d Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.

RIBEIRO, L.D.; DA CRUZ, S.R.A.; REIS, R.A. Cálculo de Viscosidade de Misturas Não Eletrolíticas. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 6º, Campinas, Anais, Unicamp, 2005.

RONDA, J. C.; LLIGADAS, G.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Vegetable Oils as Platform Chemicals for Polymer Synthesis. **European Journal of Lipidies Science Technology**, v. 113, p. 46-58, 2011.

SANTOS, J.C.O.; SANTOS, I.M.G.; SOUZA, A.G. Effect of Heating and Coolingon Rheological Parameters of Edible Vegetable Oils.**Journal of Food Enginnering**, v. 67, n. 4, p. 401-405, 2005.

SAUNDERS, K.J. Organic Polymer Chemistry, **Polyurethanes, In:AnIntroduction to the Organic Chemistryof Adhesives, Fibers, Paints, Plastics and Rubbers**. 2nd ed. USA, UK, Japan, Australia, India: Chapmanand Hall, 1988. P. 358-387.

SAURABH, T.; PATNAIK, M.; BHAGT, S. L.; RENGE, V. C. Epoxidation of Vegetable Oils: A Review. **Technical Journals Online**.Com, v. II, pg. 491-501, 2011.

SIENEL, G.; RIETH, R.; ROWBOTTON, K. T. Epoxides, In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 7th ed., Wiley-VCH, 2012, P. 139-154. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. LTC, 7th, 2006.

STACHOWIAK, G.W.; FOX, N.J. Vegetable Oil-based Lubricants – A Review of Oxidation. **Tribology International**, v. 40, p. 1035-1046, 2007.

SUPPES, G.J.; et al. Soy-Based Polyols from Oxirane Ring Opening by Alcoholysis Reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v.113, p. 2552-2560, 2009.

SZABO, E. Software Marvin Suite. **Portal ChemAxon**. Disponível em:<www.chemaxon.com> 2016. Acesso em: 15/12/2016

SZYCER, M. Basic Concepts in Polyurethane Chemistry and Technology, **In: Szycer's Handbook of Polyurethanes**, USA: CRC Press LLC, 1999. v.1, p. 2-1 – 2-20.

THIELE, Dr. L. Polyurethane Chemistryand Its Product Variety, In: **Polyurethane Adhesives for Industrial Applications – A Progress Report**. Duesseldorf: Henkel AG &Co. KGaA, 2007. v. 1, p. 43-65.

TURNER, R.B.; BHATTACARYA, M.; JOHN, J. Characterization Of Polyurethane Foams From Soybean Oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 3097-3107, 2002.

VISAWANATH, D.S.; GHOSH, T.K.; PRASSAD, D.H.L.; DUTT, N.V.K.; RANI, K.Y.

Viscosity of Liquids. Springer, New York, 2007.

WISSMAN, H.G.; RAND, L.; FRISCH, K.C. Kinetics of Polyether Polyols – Diisocyanate Reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 8, p. 2971-2978, 1964.

WOOL, R. P.; CAMPANELLA, A.; BONNAILLE, L. M. Polyurethane Foams from Soyoil-Based Polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 2567-2578, 2009.

WOOL, R. P.; SCALA, J. L. Effect of FA Composition on Epoxidation Kinetics of TAG**.** **Journal of Applied Oil Chemitry Society**, v.79, p.373-378, 2002.

XU, Y.; et al. Morphology and Properties of Thermoplastic Polyurethanes with Dangling Chains in Ricinoleate-Based Soft Segments. **Polymer**, v. 49, p. 4248-4258, 2008.

YANG, L. T.; NI, B. L.; SHI, G.; WANG, C. S. Polyurethanes Networks from Different Soy-Based Polyols by the Ring Opening of Epoxidized Soybean Oil with Methanol, Glycol and 1,2-Propanediol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 125-131, 2009.

Yang, L.T.; et al. Synthesis and Properties of a Novel Bio-Based Polymer from Modified Soybean Oil. **Materials Science and Engineering**, v.170, p. 1-7, 2017.

ZHANG, C.; et al. Recent Advances in Vegetable Oil-based Polymers and Their Composites. **Progress in Polymer Science**. 2017.

ZHANG, L.; et al. Synthesis of Rigid Polyurethane Foams With Castor Oil-Based Flame Retardant Polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 52, 2014, p. 380-388.

ZLATANIC, A.; et al. Effect Of Strucutre And Properties Of Polyols And Polyurethanes Based On Different Vegetable Oils. **Journal Of Polymer Science**, v. 42, p. 809-819, 2004.

ANEXOS

ANEXO A - Curva de GPC da amostra F2-Met.

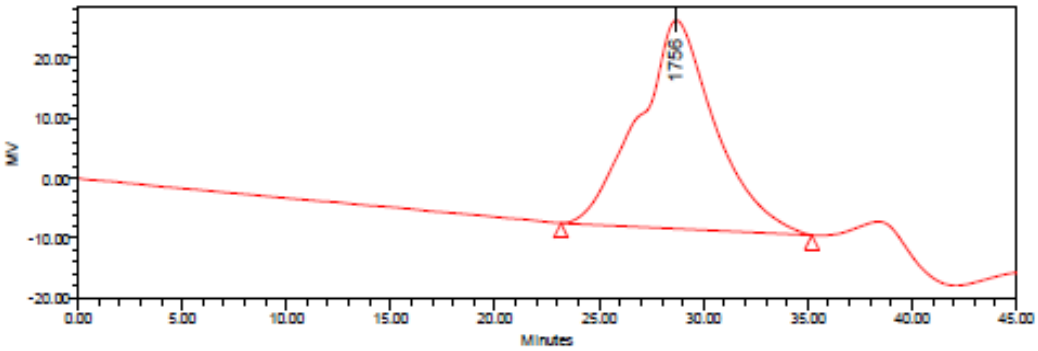
Empower 3

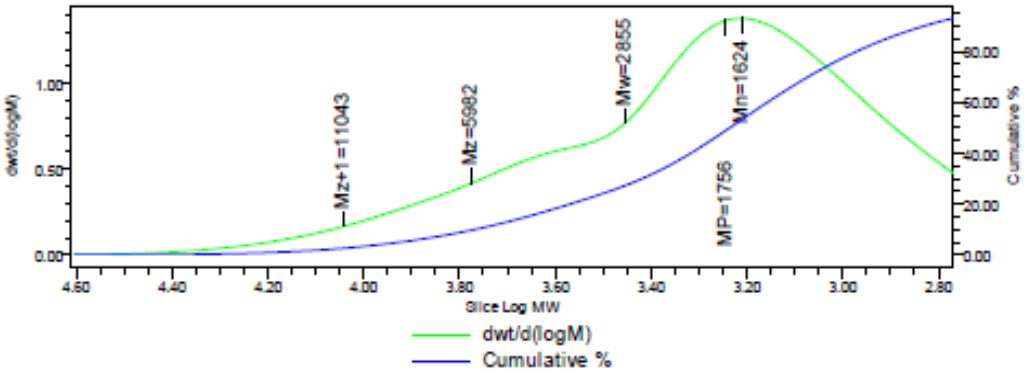
GPC RP

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:		Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	GPC_MS_RI_UV
Injection #:	14	Processing Method	
Injection Volume:	100.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	45.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	410
Date Acquired:	12/18/2015 12:01:34 PM BRST		
Date Processed:	2/12/2016 11:54:53 AM BRST		

Auto-Scaled Chromatogram





GPC Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	Oleo_mod_Met_1247Psi_18_12_1	1624	2855	1756	5982	11043	1.757931

Reported by User: System
Report Method: GPC_RP
Report Method ID: 2025
Page: 1 of 2

Project Name: Iniciar\GPC_RI_3\GPC_RI_4
Date Printed:
2/12/2016
11:55:01 AM America/Sao_Paulo

ANEXO B - Curva de GPC da amostra F2-Et.

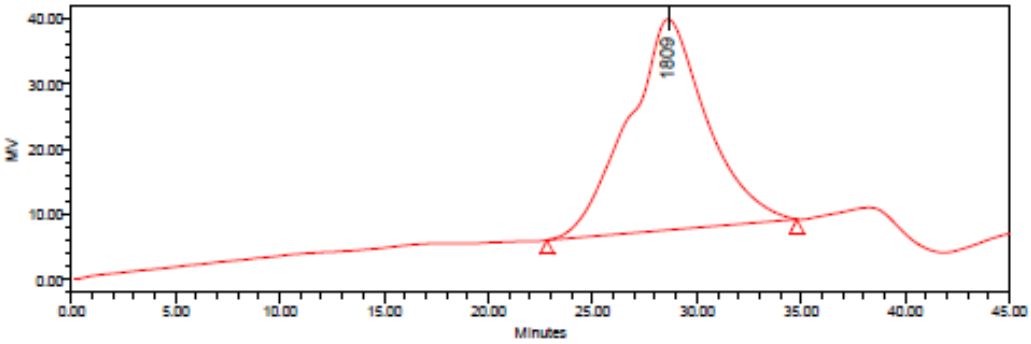
Empower 3

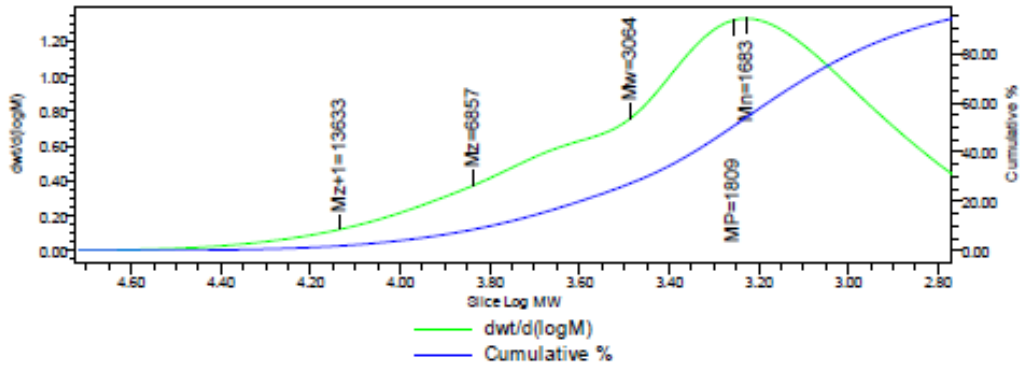
GPC RP

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	F2_Et_1224Psi_17_12_1	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	GPC_MS_RI_UV
Injection #:	8	Processing Method	
Injection Volume:	100.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	45.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	410
Date Acquired:	12/17/2015 11:51:32 AM BRST		
Date Processed:	2/12/2016 11:48:11 AM BRST		

Auto-Scaled Chromatogram





GPC Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	F2_Et_1224Psi_17_12_1	1683	3064	1809	6857	13633	1.820555

Reported by User: System
Report Method: GPC_RP
Report Method ID: 2025
Page: 1 of 2

Project Name: Iniciar\GPC_RI_3\GPC_RI_4
Date Printed:
2/12/2016
11:48:20 AM America/Sao_Paulo

ANEXO C - Curva de GPC da amostra F2-Iso

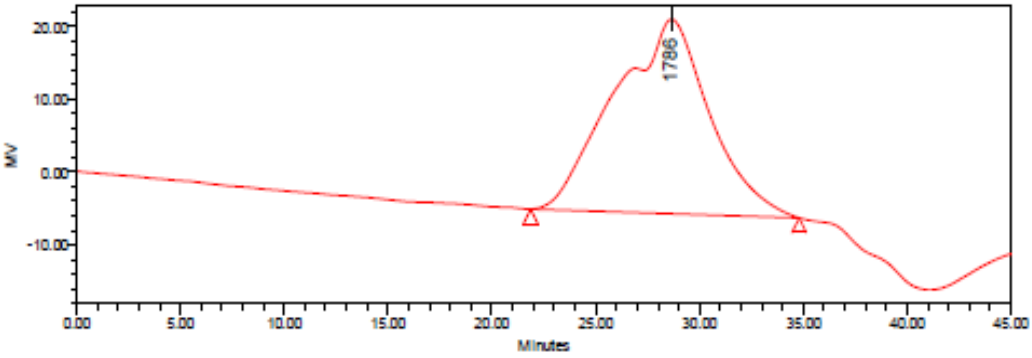
Empower 3

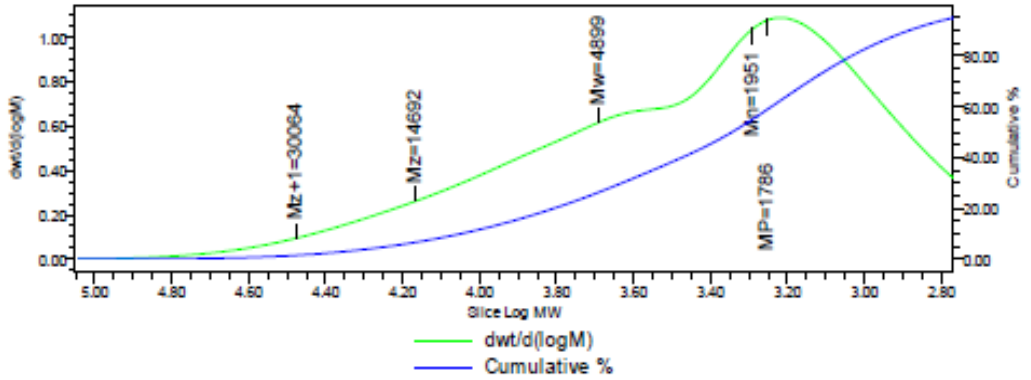
GPC RP

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	Oleo Vegetal	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	GPC_MS_RI_UV
Injection #:	8	Processing Method	
Injection Volume:	100.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	45.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	410
Date Acquired:	12/3/2015 1:39:17 PM BRST		
Date Processed:	2/17/2016 10:46:36 AM BRST		

Auto-Scaled Chromatogram





GPC Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	Oleo Vegetal Iso_1200Psi_03_12_1	1951	4899	1786	14692	30064	2.511401

Reported by User: System
Report Method: GPC_RP
Report Method ID: 2025
Page: 1 of 2

Project Name: Iniciar\GPC_RI_3\GPC_RI_4
Date Printed:
2/17/2016
10:46:43 AM America/Sao_Paulo

ANEXO D - Curva de GPC da amostra F2-But

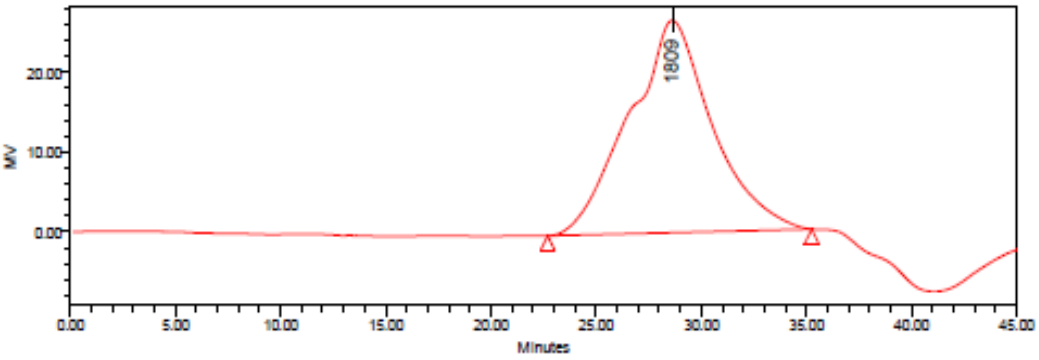
Empower 3

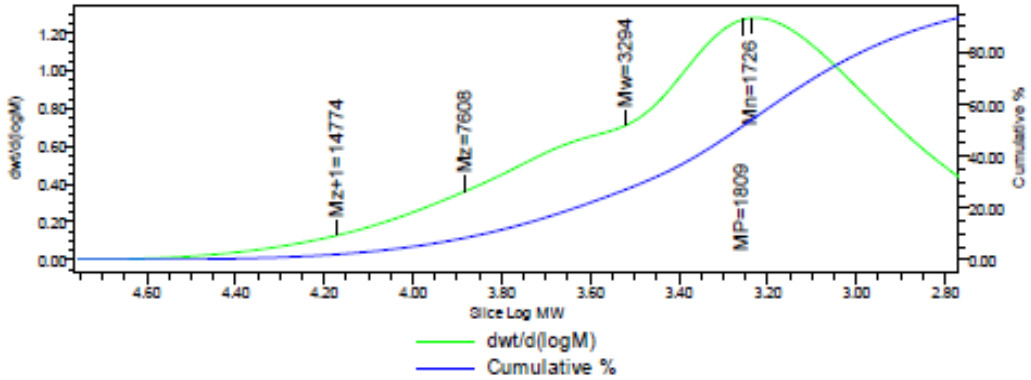
GPC RP

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	F2-But_1200Psi_03_12_1	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	GPC_MS_RI_UV
Injection #:	10	Processing Method	
Injection Volume:	100.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	45.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	410
Date Acquired:	12/3/2015 3:23:05 PM BRST		
Date Processed:	2/12/2016 11:44:31 AM BRST		

Auto-Scaled Chromatogram





GPC Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	F2-But_1200Psi_03_12_1	1726	3294	1809	7608	14774	1.908683

Reported by User: System
Report Method: GPC_RP
Report Method ID: 2025
Page: 1 of 2

Project Name: Iniciar\GPC_RI_3\GPC_RI_4
Date Printed:
2/12/2016
11:44:37 AM America/Sao_Paulo

ANEXO E - Curva de GPC da amostra F2,5-Et.

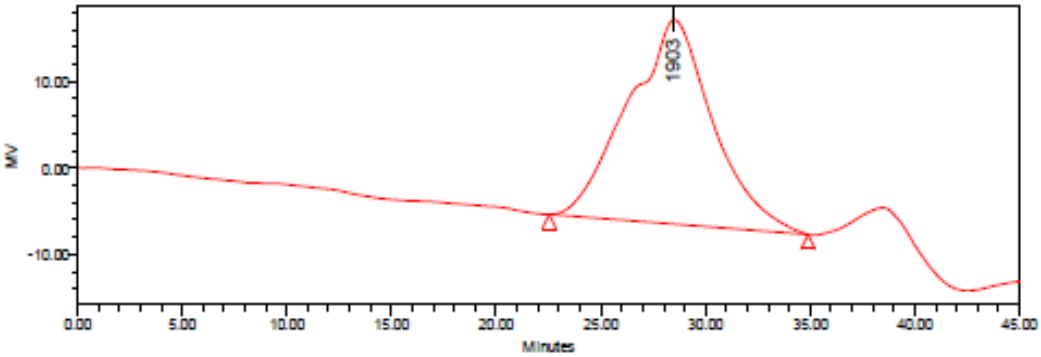
Empower 3

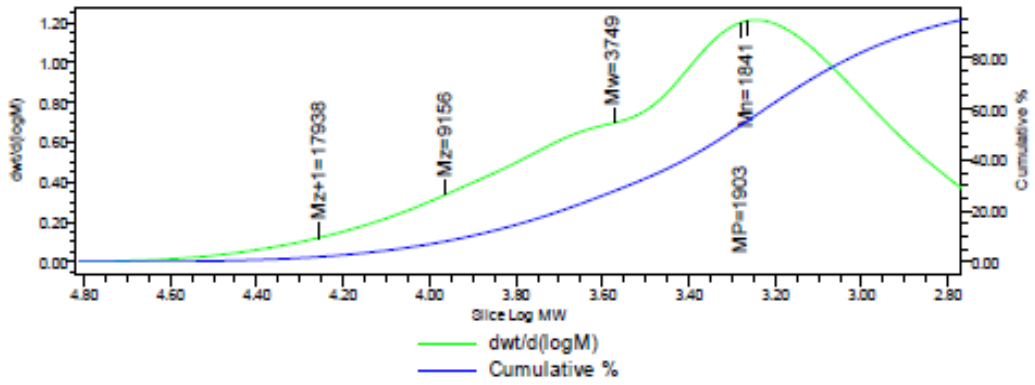
GPC RP

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	F2,5_Et_1294Psi_18_12_2	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	GPC_MS_RI_UV
Injection #:	13	Processing Method	
Injection Volume:	100.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	45.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	410
Date Acquired:	12/18/2015 11:07:29 AM BRST		
Date Processed:	2/12/2016 11:50:36 AM BRST		

Auto-Scaled Chromatogram





GPC Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	F2,5_Et_1294Psi_18_12_2	1841	3749	1903	9156	17938	2.035987

Reported by User: System
Report Method: GPC_RP
Report Method ID: 2025
Page: 1 of 2

Project Name: Iniciar\GPC_RI_3\GPC_RI_4
Date Printed:
2/12/2016
11:50:43 AM America/Sao_Paulo

ANEXO F - Curva de GPC da amostra de óleo de mamona.

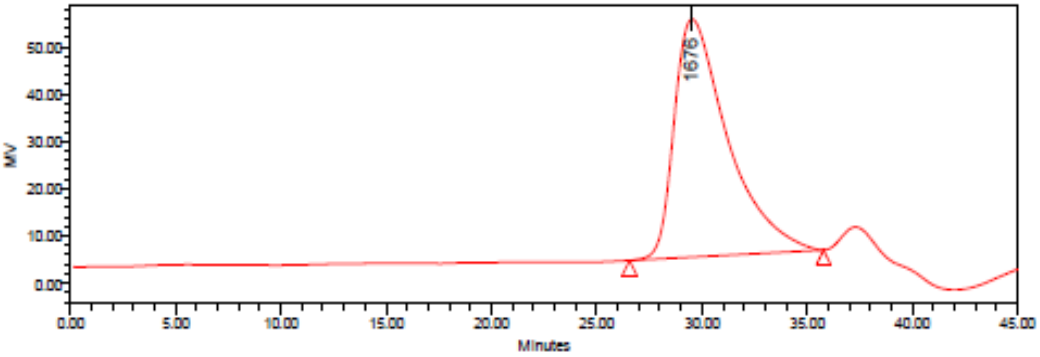
Empower 3

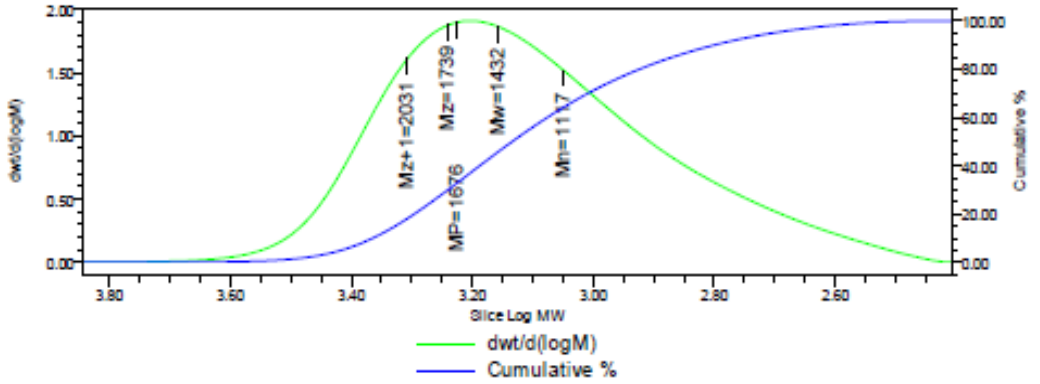
GPC RP

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	Óleo de	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	GPC_MS_RI
Injection #:	8	Processing Method	GPC_PM_1106Psi_2015_11_13
Injection Volume:	100.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	45.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	410
Date Acquired:	11/11/2015 11:31:09 AM BRST		
Date Processed:	11/16/2015 2:53:23 PM BRST		

Auto-Scaled Chromatogram





GPC Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	Óleo de mamona_1153Psi_11-11_1	1117	1432	1676	1739	2031	1.281644

Reported by User: System
Report Method: GPC_RP
Report Method ID: 2025
Page: 1 of 2

Project Name: Iniciar\GPC_RI_3\GPC_RI_4
Date Printed:
11/16/2015
2:53:32 PM America/Sao_Paulo

ANEXO G - Curva de GPC da amostra de óleo de soja.

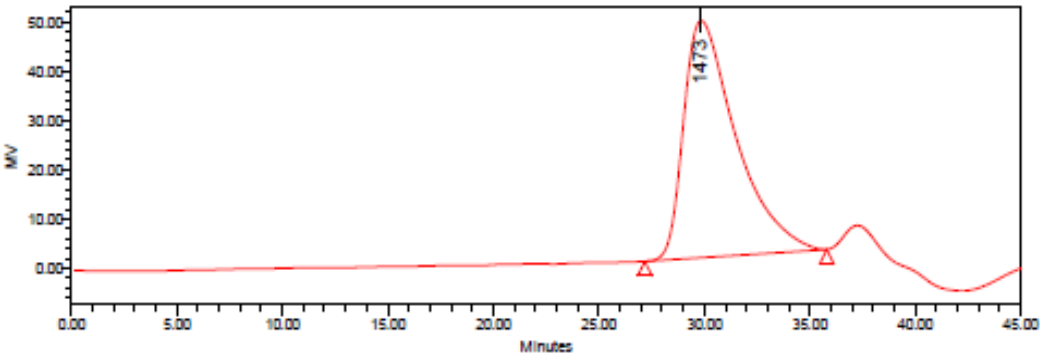
Empower 3

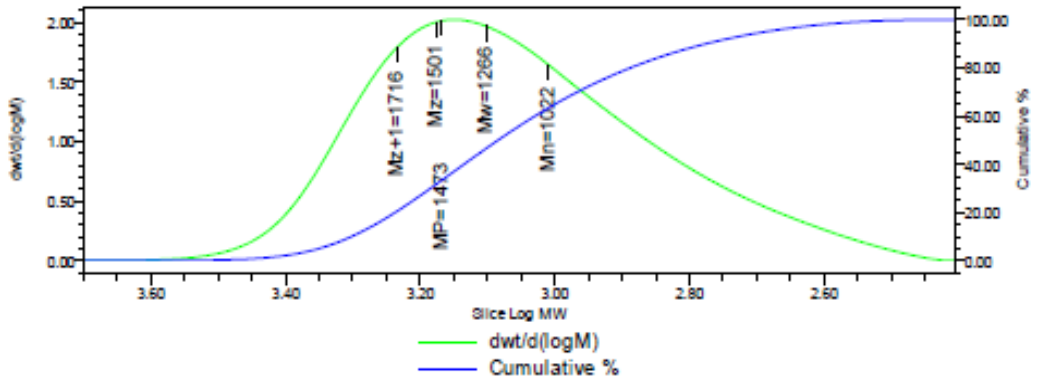
GPC_RP

SAMPLE INFORMATION

Sample Name:	Óleo de soja_1153Psi_11-11_1	Acquired By:	System
Sample Type:	Broad Unknown	Sample Set Name:	
Vial:	1	Acq. Method Set:	GPC_MS_RI
Injection #:	6	Processing Method	GPC_PM_1106Psi_2015_11_13
Injection Volume:	100.00 ul	Channel Name:	410
Run Time:	45.0 Minutes	Proc. Chnl. Descr.:	410
Date Acquired:	11/11/2015 9:47:03 AM BRST		
Date Processed:	11/16/2015 2:51:08 PM BRST		

Auto-Scaled Chromatogram





GPC Results

	SampleName	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polydispersity
1	Óleo de soja_1153Psi_11-11_1	1022	1266	1473	1501	1716	1.238689