

A UTILIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE DE POLIÓIS PARA A SÍNTESE DE POLIURETANO: UMA REVISÃO¹

THE USE OF VEGETABLE OILS AS A SOURCE OF POLYOLES FOR POLYURETHANE SYNTHESIS: A REVIEW

Lucas Repecka Alves², Giovanni Miraveti Carriello³,
Guilherme Manassés Pegoraro⁴ e Jorge Fernandes Filho⁵

RESUMO

O poliuretano é um polímero que apresenta uma gigantesca aplicabilidade devido à sua imensa versatilidade em diversos segmentos da indústria de plásticos. Todavia, para sua síntese, são necessários polióis, que são grandes cadeias orgânicas ricas em grupos funcionais álcoois. Uma das fontes mais utilizadas para a produção de polióis é a petroquímica, a qual não é renovável e por isso se tem a necessidade de pesquisar fontes alternativas, tal como os óleos vegetais, fonte de polióis que vem ganhando destaque em pesquisas recentes. O presente artigo analisou as pesquisas e tendências que estão sendo realizadas no segmento de produção de poliuretano a partir de óleos vegetais. Os óleos selecionados foram de açaí, andiroba, amendoim, baru, canola, girassol, jatrofa, linhaça, mamona, maracujá, milho, soja e tungue. Ao final, constatou-se que há uma grande potencialidade na utilização de óleos oriundos de vegetais nativos ou cultivados no Brasil. Em especial, se tem a utilização do óleo de mamona, o qual apresenta a vantagem de não precisar de nenhum tratamento químico para transformar o seu óleo vegetal em um poliól.

Palavras-chave: Polímeros, sustentabilidade, recursos renováveis.

ABSTRACT

Polyurethane is a polymer that has huge applicability due to its immense versatility in several segments of the plastics industry. However, for its synthesis, polyols are necessary, which are large organic chains rich in alcohol functional groups. One of the most used which is not renewable and that is why there is a need to research alternative sources, such as vegetable oils, a source of polyols that has been gaining prominence in recent research. This article analyzed the research and trends that are being carried out in the segment of production of polyurethane from vegetable oils. The selected oils were açai palm, andiroba, peanut, baru, canola, sunflower, jatropha, linseed, castor, passion fruit, corn, soy and tung. Finally, it was found that there is a great potential in the use of oils from native or cultivated vegetables in Brazil. Notably, there is the use of castor oil, which has the advantage of not needing any chemical treatment to transform its vegetable oil into a polyol.

Keywords: *Polymers, sustainability, renewable resources.*

1 Trabalho de revisão bibliográfica.

2 Aluno do curso de Polímeros da Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales. E-mail: lucasrepecka2@gmail.com

3 Aluno do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de São Carlos. E-mail: giovannimiraveti@gmail.com

4 Aluno do curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal de São Carlos. E-mail: guilherme.ms.pegoraro@gmail.com

5 Mestre em Ciências dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos. E-mail: jorgeferfilho@gmail.com

INTRODUÇÃO

É inegável que a presença dos materiais plásticos, no contexto da sociedade moderna, contribuiu para a substituição de materiais tradicionais, como a madeira e os metais, na confecção de utensílios e ferramentas. Em contrapartida, a presença destes na natureza causa sérios problemas ambientais, devido ao seu longo período de degradação. Devido a isso, uma série de estudos acerca da produção de plásticos que podem ser consumidos por microrganismos vem sendo desenvolvidos. Estes chamados biodegradáveis podem ser oriundos de fontes renováveis ou não, sendo que quando possuem uma fonte renovável, tal como a fonte vegetal, esse material ainda consegue um diferencial maior se tratando do desenvolvimento sustentável (PINTO, 2007; XIA; LAROCK, 2010).

O poliuretano é um dos principais polímeros utilizados pela humanidade, caracterizado pela sua estrutura semelhante à espuma, podendo ser rígida ou não. Esse material tem destaque no mercado mundial de polímeros devido às suas altas aplicabilidades, movimentando bilhões de dólares, sendo que suas utilizações vão desde produção de itens domiciliares como colchões e travesseiros até implantes cirúrgicos (PETROVIĆ, 2008; CLEMENTE *et al.*, 2014; SOARES, 2012).

O primeiro relato de sua síntese ocorreu em 1849 a partir da reação de isocianatos com uma substância rica em grupos hidroxila (-OH) e, desde então, vem sendo cada vez mais aplicado e estudado, principalmente em relação às substâncias que irão fornecer os -OH na síntese do poliuretano. Dessas substâncias, pode-se destacar os polióis, os quais podem originar de várias fontes tais como os óleos vegetais, que vêm se mostrando como excelentes substituintes aos polióis de origem petroquímica (PETROVIĆ, 2008; CLEMENTE *et al.*, 2014; SOARES, 2012).

Visto isso, o presente artigo tem como objetivo trazer uma revisão bibliográfica de sínteses de poliuretano, nas quais 13 tipos de óleos vegetais são usados como base para a produção dos polióis, analisando de forma reflexiva quais são as tendências que estão sendo realizadas na área. Os óleos selecionados foram de açaí, andiroba, amendoim, baru, canola, girassol, jatropa, linhaça, mamona, maracujá, milho, soja e tungue.

SÍNTESE DO POLIURETANO

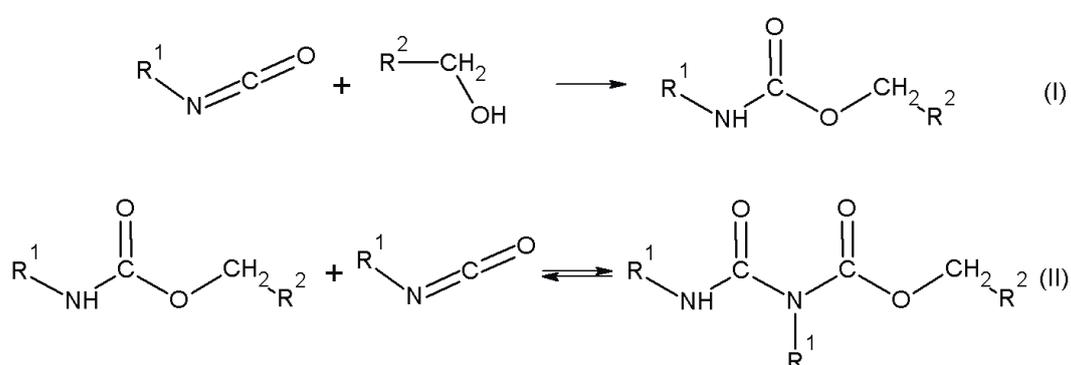
O poliuretano é um polímero oriundo de um processo de síntese que ocorre em duas etapas: a reação de geleificação e a reação de sopro. A reação de geleificação consiste na síntese do grupo uretano a partir de isocianato e álcool para formar o polímero. A segunda reação, de sopro, ocorre entre a água e o grupo isocianato para formar um composto de ácido carbâmico que rapidamente se decompõe em um grupo amina e gás carbônico, fazendo com que o produto do polímero se expanda, causando assim aparência de espuma (DWORAKOWSKA *et al.*, 2014).

Esse produto é patenteado desde 1937 pela empresa alemã Bayer AG (CANGEMI; SANTOS; NETO, 2009).

A reação de geleificação está descrita na figura 1, na qual se nota a formação do polímero com monômero uretano no produto da equação (I). O composto formado fica em equilíbrio químico com o alofanato ao reagir com isocianato, como pode ser visto na equação (II) (DWORAKOWSKA *et al.*, 2014).

Conforme Soares (2012), após a síntese, a unidade repetitiva do polímero não se comporta de forma regular ao longo da estrutura da cadeia formada, sendo assim impossível representar por uma fórmula empírica a estrutura do poliuretano formado.

Figura 1 - reação de geleificação.



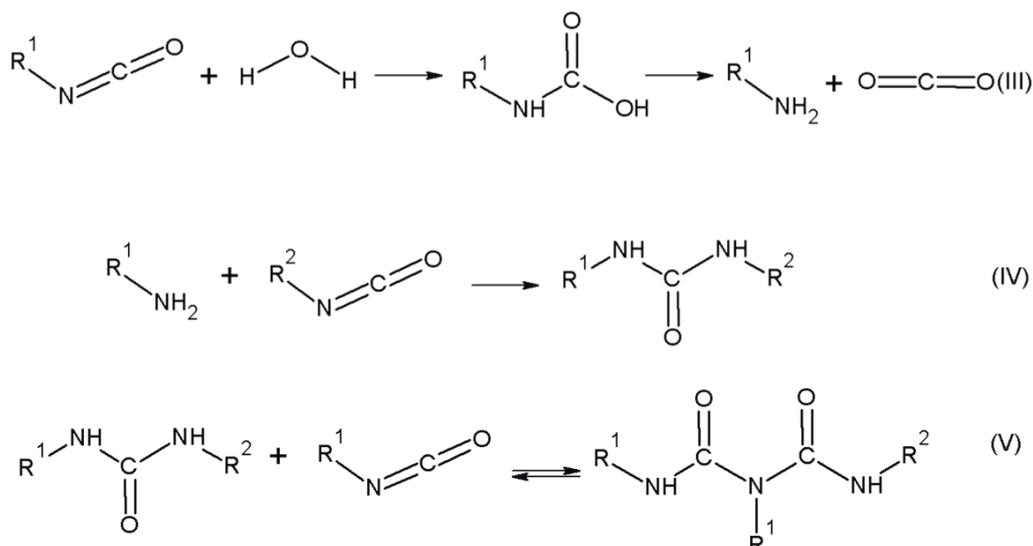
Fonte: Adaptado de Dworakowska *et al.* (2014).

Conforme Kloss (2007), um dos R^1 mais utilizados na síntese do poliuretano é uma cadeia que contém também um grupo isocianato, sendo assim um diisocianato. Porém, podem também ser utilizados poliisocianatos para a síntese.

A reação de sopro (figura 2) ocorre entre o isocianato e a água, gerando gás carbônico, que auxilia na expansão do produto, além de formar também um grupo amina (equação III), que reage com um grupo isocianato para a formação de ureia dissustituída (equação IV), a qual pode vir novamente a reagir com outra molécula de isocianato para formar um composto do tipo biureto (equação V). Esse composto pode interagir por meio de uma reação paralela com o alofanato da reação de geleificação, fazendo com que o polímero se reticule. Por isso, é importante o controle dessas duas reações, para que o produto final esteja conforme o previsto, já que variar a estequiometria dos reagentes poder fazer com que a reação de sopro ou de geleificação seja favorecida, consequentemente alterando as características do polímero final, como a maior ou menor reticulação das cadeias poliméricas (DWORAKOWSKA *et al.*, 2014).

Uma forma de controle é favorecer ou desfavorecer uma dessas reações através dos catalisadores. Um catalisador com um grupo funcional amida favorece a reação de sopro mais que a reação de geleificação, enquanto catalisadores organometálicos favorecem mais a reação de geleificação do que a reação de sopro (DWORAKOWSKA *et al.*, 2014).

Figura 2 - reação de sopro.



Fonte: Adaptado de Dworakowska *et al.* (2014).

POLIÓIS

Os polióis são uma grande variedade dos compostos orgânicos e conjuntos contendo o grupo álcool (-OH ligado a um carbono saturado), possuindo, entre as suas características, a de reagir com grupos isocianatos para sintetizar compostos com o grupo uretano, incluindo o poliuretano. Conforme Clemente *et al.* (2014), esses estão entre os maiores responsáveis pela gigantesca aplicabilidade dos poliuretanos e sua imensa versatilidade como polímeros em diversos segmentos da indústria de plásticos. Os polióis que são mais utilizados na síntese do poliuretano são divididos em: polióis poliéteres, polióis poliésteres e polióis hidrocarbônicos, sendo que em geral eles são oriundos do petróleo, mas também podem ser provenientes de outras fontes, tal como de óleos vegetais (SILVA, 2014; CANGEMI; SANTOS; NETO, 2009).

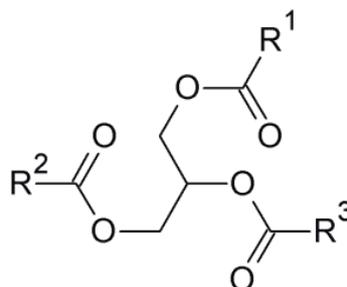
Os polióis de poliéteres são compostos sintetizados através da polimerização do óxido de propileno (2-metiloxirano), óxido de etileno (epoxietano) ou de óxido de butadieno (butadienomonoeóxido). Como exemplos, se tem poli(epoxietano)glicol, ou até mesmo o poli(etilenoglicol) e poli(propilenoglicol). Além disso, é possível obter polióis poliésteres por meio da reciclagem de espumas flexíveis de poliuretano. Ademais, os polióis s poliésteres podem ser obtidos através da policondensação com um diácido e um diálcool de forma excessiva. É possível citar o poli(tereftalato de etilenoglicol) e poli(ϵ -caprolactona)diol. Já os polióis hidrocarbônicos são sintetizados por um processo de polimerização radicalar com um hidrocarboneto inserido em meio alcoólico, como o polibutadieno líquido hidroxilado (PBHL). Existem também os polióis derivados de óleos vegetais, sendo uma nova classe em ascensão, baseados em óleos vegetais com origem de fontes renováveis. Os óleos que têm recebido uma notável atenção são os provenientes de plantas que produzem óleos comestíveis, tais como milho,

canola, soja e, também os não comestíveis como o óleo de mamona. A constituição desses óleos é por volta de 95% de triglicerídeos, com cadeias longas que contém de 14 a 22 átomos de carbono, podendo ser saturados ou insaturados. Os mesmos materiais são muito empregados na área dos biomateriais, por possuírem uma notável biocompatibilidade e biodegradabilidade (PAIVA *et al.*, 2010; SILVA 2014; BRESOLIN, 2014).

ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTES DE POLIÓIS

Conforme Xia e Larock (2010), os óleos vegetais são produtos compostos principalmente de triglicerídeos, os quais são formados pela reação de esterificação de ácidos graxos com o glicerol. Uma estrutura genérica de glicerídeo está mostrada na figura 3, onde os grupos substituintes R¹, R² e R³ representam as cadeias de um ácido graxo, as quais variam conforme a origem do óleo vegetal. Essa variação, todavia, não se limita apenas à espécie de planta, mas também aos fatores e condições em que as plantas cresceram. Mesmo dentro do óleo vegetal extraído de uma única espécie de planta de uma mesma safra podem ser encontradas várias estruturas diferentes de triglicerídeos.

Figura 3 - estrutura genérica de um triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de Xia e Larock (2010).

Visto que a estrutura do glicerol é comum a todos triglicerídeos, o que altera e define as propriedades são as cadeias R¹, R² e R³ presentes na molécula. Para a síntese do poliuretano, é necessário que a cadeia do ácido graxo, assim como a do triglicerídeo, apresentem grupos -OH, caracterizando-se como um poliálcool. Para a obtenção Sendo que os óleos vegetais são uma promissora fonte para a produção de poliuretano (XIA; LAROCK, 2010; SOARES, 2012).

Além disso, óleos com elevados grau de insaturações são, conforme Lopes (2009), classificados como óleos secantes, sendo que essa característica facilita as reações de polimerizações.

PREPARAÇÃO DO POLIOL

Óleos vegetais, por si só, não são classificados como polióis, devendo passar por um tratamento químico para se transformar em poliálcool e estarem aptos para servirem como reagentes na produção

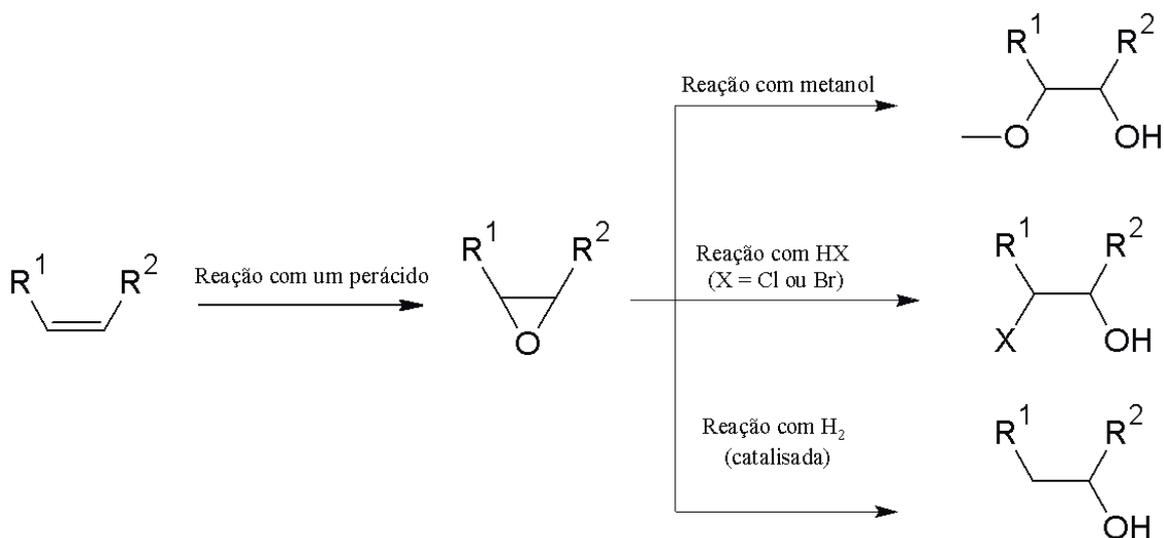
de poliuretano. A oxidação direta de duplas ligações não se apresenta como um bom processo para a obtenção de polióis, devido ao seu difícil controle, o que faz com que várias outras funções oxigenadas que são indesejadas se formem no produto. A fim de superar essa dificuldade, se desenvolveu na literatura diferentes rotas para o preparo de polióis a partir de óleos vegetais, sendo as principais: a rota de epoxidação, rota de hidroformilação, rota de ozonólise e a rota de esterificação (PETROVIĆ, 2008).

ROTA DE EPOXIDAÇÃO

Nesta rota, é necessário que o triglicerídeo apresente duplas ligações, as quais serão utilizadas para a formação um grupo epóxi, que posteriormente terá seu anel oxirano quebrado pela ação de um ácido (HCl ou HBr), de um metanol ou hidrogenado pela adição de H₂ na presença de um catalisador. A formação do epóxi é feita pelo método clássico, utilizando um perácido, comumente o ácido peracético ou perfómico (PETROVIĆ, 2008; MONTEAVARO, 2005; BARBOSA, 2011; DATTA, GŁOWIŃSKA, 2014).

Na figura 4, se tem um esquema genérico da produção de polióis pela rota de epoxidação, onde R¹ e R² se referem ao resto da estrutura do triglicerídeo.

Figura 4 - rota de epoxidação para produção de poliol.



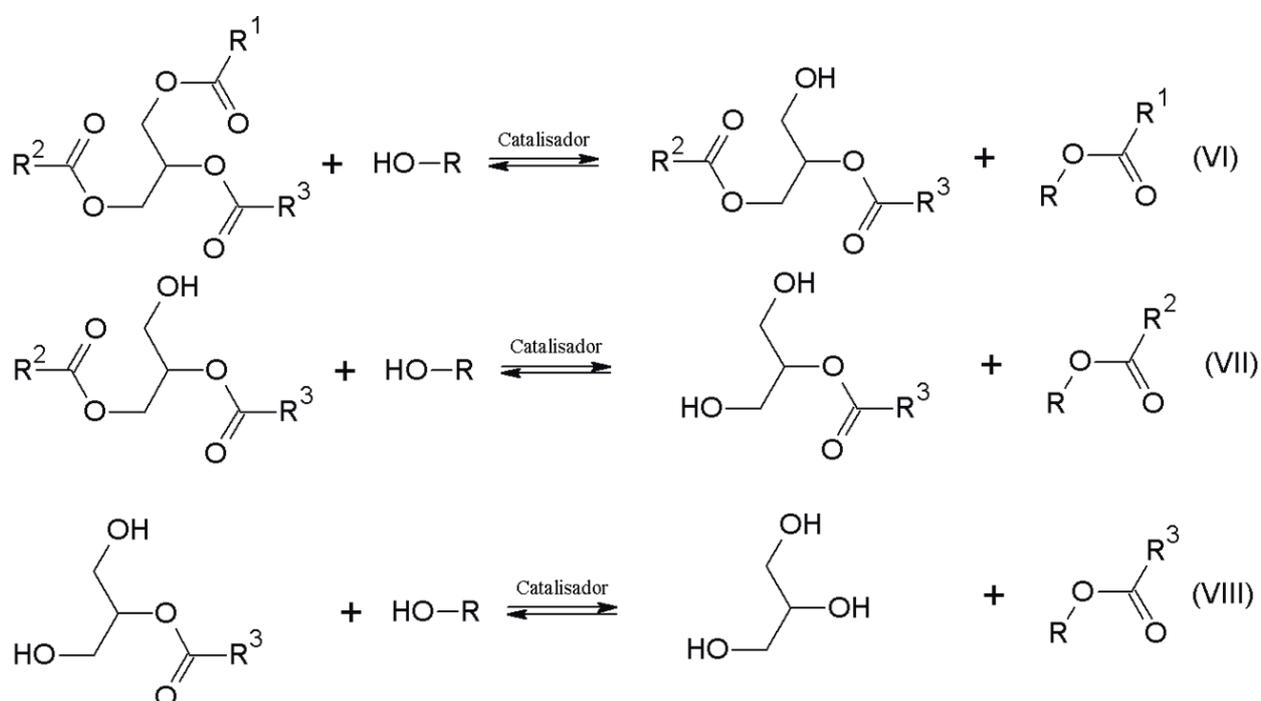
Fonte: Adaptado de Petrović (2008).

ROTA DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Nesta rota, é necessária a ocorrência de uma reação de transesterificação, na qual as ligações ésteres do triglicerídeo reagem com um álcool. Essa reação ocorre na presença de um catalisador, po-

dendo ser ácidos, bases ou enzimas. Um grupo éster do triglicerídeo reage com um álcool, formando outro álcool com uma nova cadeia e transformando o triglicerídeo em um diacilglicerídeo (figura 5, equação VI). Esse pode vir a reagir novamente com álcool para formar um monoacilglicerídeo (figura 5, equação VII), que ainda pode reagir uma terceira vez com um álcool para formar glicerol (figura 5, equação VIII). Conseqüentemente, o tipo de álcool utilizado na reação é importante para a produção do poliálcool, sendo que comumente se deseja que a mistura final seja de diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos, já que estes são os que possuem as cadeias maiores. Um dos poliálcoois mais utilizado é o glicerol, que faz com que a equação VIII seja deslocada para os reagentes (PETROVIĆ, 2008; GARCIA, 2006).

Figura 5 - rota de transesterificação para produção de poliálcool.



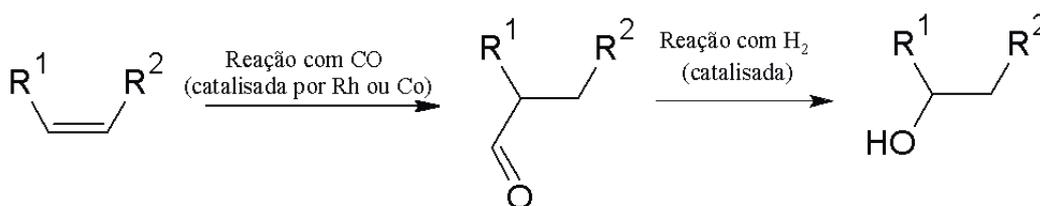
Fonte: Adaptado de Garcia (2006) e Petrović (2008).

ROTA DE HIDROFORMILAÇÃO

Nesta rota, é necessário que o triglicerídeo apresente duplas ligações, as quais irão reagir com monóxido de carbono para a formação de um grupo aldeído na presença de um catalisador (comumente ródio ou cobalto), para que posteriormente se passe por uma hidrogenação e forme como produto um álcool (PETROVIĆ, 2008).

Na figura 6, se tem um esquema genérico da produção de polióis pela rota de hidroformilação, onde R¹ e R² se referem ao resto da estrutura do triglicerídeo.

Figura 6 - rota de hidroformilação o para produção de polioli.



Fonte: Adaptado de Petrović (2008).

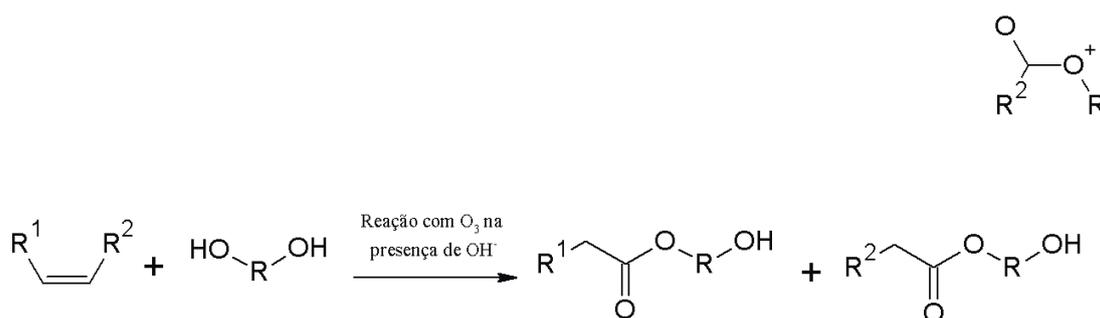
ROTA DE OZONÓLISE

Nesta rota, conforme Barbosa (2011), há a reação de ozônio diretamente com uma dupla ligação por borbulhamento em baixas temperaturas. A interferência do meio interfere significativamente se ele for prótico ou aprótico em reações paralelas que não podem ser evitadas. No caso de meios próticos, há a formação de alcóxi hidroperóxidos e peroxi hemiacetais. No caso de meio aprótico, há a formação de aldeídos e ozonídeo (OMONOV; KHARRAZ; CURTIS, 2011; TRAN; GRAIVER; NARAYAN, 2005).

Os polióis produzidos pela rota de ozonólise apresentam grupos hidroxilas terminais e formação de ésteres. Isso ocorre pela reação da dupla ligação com um poliálcool primário na presença de um catalisador básico. (SOUZA *et al.*, 2012; PETROVIĆ, 2008).

Na figura 7, se tem um esquema genérico da produção de polióis pela rota de ozonólise, onde R¹ e R² se referem ao resto da estrutura do triglicerídeo e R a cadeia principal do poliálcool primário:

Figura 7 - rota de hidroformilação o para produção de polioli.



Fonte: Adaptado de Tran, Graiver e Narayan (2005).

ÓLEOS UTILIZADOS COMO BASE DE POLIÓIS PARA SÍNTESE DE POLIURETANO

ÓLEO DE AÇAÍ

O açaí é o fruto do açazeiro, uma palmeira nativa da Amazônia, muito consumido no Brasil, utilizado na fitocosmética, além de ter sua exportação em ascensão no Brasil. O óleo de açaí é composto

por 60% de triglicerídeos com ácidos graxos monoinsaturados e 13% de ácidos poliinsaturados (GABRIEL, 2013).

O polioli do óleo de açaí é do tipo poliéter e foi utilizado por Gabriel (2013) para síntese de uma espuma rígida de poliuretano, com poli-isocianato dialifático bi-uretano como isocianato para a polimerização, dentro de um reator com temperatura e pressão controladas, em um processo simples e rápido que se mostrou um potencial substituinte ao petróleo. As características do produto indicaram que ele possui potencial para ser aplicado na área biomédica. Uma patente da síntese de óleo de açaí utilizando poli-isocianato dialifático bi-uretano foi registrada por Munhoz *et al.* (2012).

ÓLEO DE ANDIROBA

A andiroba é uma espécie arbórea encontrada na bacia amazônica, próxima ao leito dos rios. Das suas sementes é extraído o óleo, que é comercializado devido às suas inúmeras propriedades medicinais, tais como anti-inflamatórias, repelente e ainda ações antimicrobianas (SILVA, 2017).

Sua composição, em grande maioria, é composta por glicerídeos de ácidos oléicos, com cerca de 57%, seguido de glicerídeos de palmíticos, com 25,3% e ácidos esteáricos, com 10,5%. A presença dessa quantidade de óleos incentiva a sua utilização na produção de polióis e produção de materiais poliméricos. Poucos estudos já foram desenvolvidos a partir desta matéria prima. Silva, Cardozo e Petzhold (2018) utilizaram esse óleo para a produção de poliuretano através da rota de glicerólise enzimática em um reator de leito fixo com glicerol e butanol com diferentes teores e com temperaturas variáveis entre 40 e 60 °C.

ÓLEO DE AMENDOIM

A planta do amendoim é originária da América do Sul, os óleos compõem cerca de 50% da massa de suas sementes. Sua casca pode ser liquefeita com polietilenoglicol e o óleo extraído pode ser usado como matéria prima para a produção de poliuretano rígido, conforme relatado por Zhang *et al.* (2017). Por ser uma fonte renovável, seu uso se justifica em oposição aos derivados de petróleo.

Raychura *et al.* (2018) desenvolveram um trabalho similar onde utilizou-se o óleo do amendoim como precursor na preparação de um revestimento de poliuretano. Conforme os autores, o material possui propriedades similares ao material comercial, que é produzido a partir do petróleo.

ÓLEO DE BARU

O baru é uma planta leguminosa frutífera e comestível nativa do cerrado brasileiro, concentrando-se na região do Estado de Goiás. A semente encontrada em seu fruto apresenta 40,2% de óleos em sua composição, sendo riquíssima em óleos com grau de insaturação elevado (FARIA, 2014).

Almeida (2016) desenvolveu um trabalho para estudar as relações proporcionais das espumas de poliuretano sintetizadas a partir do óleo de baru, bem como a estabilidade térmica e as etapas de decomposição térmica dos poliuretanos. Seu estudo concluiu que a espuma pode ser utilizada em um sistema de purificação de biodiesel devido à sua afinidade com o grupamento -OH, o que permite interagir com metanol e etanol.

Rosa (2020) desenvolveu um trabalho de comparação entre os óleos derivados de baru, girassol, milho e soja e encontrou similaridade entre eles, justificando o uso do óleo de baru para os mais destinados fins. A estabilidade térmica do óleo de milho foi ligeiramente superior a do óleo de baru, mas sem grandes diferenças. A total polimerização do óleo de baru, evidenciada pela ausência da banda 2250 cm^{-1} de transmitância no FTIR, mostrou que o óleo de baru pode ser inserido na matriz de produção de poliuretano.

ÓLEO DE CANOLA

O óleo de canola já era utilizado em 2000 a.C. na Índia e foi introduzido na China e no Japão no início da era cristã. Os grãos da canola possuem entre 40 e 48% de óleo, possuem baixo teor de saturações (7%) e alto teor de ácidos graxos monoinsaturados (61%). É bastante utilizado como óleo para produção de biodiesel na Europa, mas no Brasil seu maior consumo é alimentício, mesmo com valor bem inferior ao óleo de soja (MORI; TOMM; FERREIRA, 2014).

Estudos como os de Kong, Liu e Curtis (2012) apontam a utilização de óleo de canola para a produção de poliuretano. Os autores consideram que o óleo é barato, eficiente e adequado para a produção em larga escala de polioli. Enquanto utilizavam uma reação de epoxidação com ácido perfórmico, os autores Omonov, Kharraz e Curtis (2011) utilizaram ozonólise com uma etapa para a produção do óleo em face da substituição dos derivados de hidrocarbonetos. O trabalho destes autores consistiu em uma avaliação da viabilidade comercial da ozonólise do óleo de canola usando diferentes solventes próticos e apróticos. Os autores observaram que o tempo de ozonólise tem fator mais impactante na formação do produto do que a presença dos diferentes tipos de solventes.

ÓLEO DE GIRASSOL

O óleo do girassol está entre os mais importantes cultivos de oleaginosas do mundo, visto que é utilizado na rotação de culturas em regiões produtoras. Sua planta é tolerante à seca, porém deve ser

cultivada em regiões com alta irrigação. Suas raízes coletam água a grandes distâncias, devido ao seu sistema radicular profundo, que serve também para capturar nutrientes (NETO *et al.*, 2015). Devido à quantidade de óleo que pode ser extraída, diferentes são os seus usos.

Das *et al.* (2013) desenvolveu um trabalho com poliuretano hiper-ramificado e poliuretano linear modificado com óleo de girassol. Suas propriedades foram analisadas e o fator mais importante foi a biodegradabilidade do material, justificando o seu uso, bem como a aplicabilidade em diversas atividades, devido à possibilidade de formação de filmes finos.

Shendi *et al.* (2017) utilizou o óleo de girassol na produção de um poliuretano para revestimento e obteve bons resultados devido ao baixo custo e métodos fáceis utilizados em sua síntese.

ÓLEO JATROFA

O óleo de jatrofa é extraído das sementes da fruta de jatrofa, sendo ela um dos produtos de mais importantes na Malásia, ficando atrás somente da palma e da seiva da borracha para produção de borracha. O óleo de jatrofa possui 78,9% de ácidos graxos insaturados, principalmente de ácido oleico (43,1%) e ácido linoleico (34,4%) (SAALAH *et al.*, 2015).

O polioliol de jatrofa foi sintetizado por Saalah *et al.* (2015) através da epoxidação e abertura de anel oxirano, utilizando metanol para preparar as dispersões dos poliuretanos sob a água de óleo de jatrofa pela reação com diisocianato de isoforona (IPDI) e o ácido dimetilol propiônico (DMPA). Foi utilizado um emulsificante interno para permitir a dispersão do poliuretano em água. As características que o poliuretano de óleo de jatrofa possui são boas repelência à água e estabilidade térmica, além de apresentar uma promissora aplicação para revestimentos decorativos. As dispersões desse polímero mostraram um fluxo semelhante de dispersão aos encontrados em poliuretano comerciais segundo Saalah *et al.* (2018).

ÓLEO DE LINHAÇA

Os óleos vegetais como o óleo de linhaça têm se mostrado bastantes promissores devido à sua abundância, preço e como recursos renováveis. O óleo de linhaça possui três ácidos não conjugados: oleico, linoleico e linolênico, que possuem uma, duas e três duplas ligações, respectivamente (CZŁONKA *et al.*, 2018; MOTAWIE *et al.*, 1995; LOPES, 2009).

O objetivo do trabalho realizado por Członka *et al.* (2018) foi determinar a influência do óleo de linhaça adicionado à morfologia da espuma e suas propriedades físicas. O óleo de linhaça foi adicionado à mistura de polioliol e foi possível verificar que, com a adição de 5 e 10%, se tem o efeito de acelerador de cura, enquanto a adição de 15% do óleo age como retardante de cura. A quantidade de 5% do óleo apresentou melhorias mecânicas e boas propriedades térmicas do material.

Khoe, Otey e Frankel (1972) também produziu espumas rígidas de poliuretano com óleos como de linhaça através da carboxilação catalítica seguida pela reação com dietanolamina. As espumas obtidas através dessa reação se mostraram mais fortes do que as produzidas geralmente com o óleo de mamona e o polioliol com equivalente peso, devido à alta quantidade de hidroxilas e de dietanolamina que é possível ser incorporada na formulação da espuma em relação ao óleo de mamona.

ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona, extraído da semente da planta *Ricinus communis* L., é um vegetal de natureza tropical altamente cultivado no Brasil, principalmente na região Nordeste e que ocupa 180 mil hectares plantados. A composição do óleo de mamona possui seis ácidos graxos sendo eles: palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico e ricinoleico. O ácido ricinoléico representa aproximadamente 90% da composição do óleo, o que o torna tão importante na utilização como polioliol para a síntese de poliuretanos, além de não necessitar modificações químicas para a sua produção, já que o mesmo em sua estrutura apresenta três sítios reativos, sendo um deles a hidroxila, grupo essencial para a reação com o isocianato (BRESOLIN, 2014; RODRIGUES, 2005; SILVA, 2014).

Segundo Limberger (2013), a extração do óleo pode ser através da semente ou da baga e os métodos mais utilizados são prensagem a frio ou a quente e extração por solvente.

Conforme Zhang *et al.* (2014 *apud* Silva, 2014), foram sintetizadas espumas de poliuretano à base de óleo de mamona modificado pela reação de epoxidação, seguida pela abertura do anel, a qual foi conduzida para a adição de fosfato de dietila. O produto obtido através dessa mistura com cerca de 3% de fosfato de dietila mostrou melhores propriedades térmicas e de compressão quando comparado às espumas convencionais. Como apontado por Limberger *et al.* (2013), é possível obter diferentes características com o óleo de mamona modificando sua estrutura química através da transesterificação do óleo, em que os triglicerídeos reagirão com mono-alcoois de cadeia curta na presença de um catalisador, tendo como resultado o aumento do número de hidroxilas e a diminuição da viscosidade.

A síntese do poliuretano obtida com o óleo de mamona na ausência de solventes foi realizada por Paiva *et al.* (2010), e apresentou boa estabilidade térmica e química quando realizada com o óleo de mamona e diisocianato de hexametileno, mostrando-se resultados promissores para uma rota de síntese sem o uso de solventes. Dióis de óleo de girassol e mamona foram sintetizados, purificados, caracterizados e usados como poliuretanos por Palaskar *et al.* (2012), e constatou-se que a influência da estrutura molecular do poliuretano e sua pureza afetam as propriedades térmicas e reológicas do polímero.

ÓLEO DE MARACUJÁ

O maracujá é uma planta alimentícia nativa da América Tropical, tendo o seu óleo extraído de sua semente. O óleo de maracujá pode ser uma alternativa interessante para a produção de poliuretano. De acordo com Breves, Sales e Lopes (2014), o Brasil é o maior produtor de maracujá do mundo, sendo muitas vezes as suas sementes descartadas. A partir delas, é possível obter o óleo de maracujá de maneira barata. Dos ácidos graxos presentes nesse óleo, cerca de 72% de sua composição é por ácido linolênico, podendo ser matéria prima para a síntese do poliuretano (RODRIGUES *et al.*, 2014; LOPES, 2009).

A rota de síntese usada pelos autores para produzir o polioli é de epoxidação e hidroxilação com ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. O poliuretano produzido apresentou estabilidade térmica até cerca de 300 °C, a qual pode variar conforme o tempo de cura na síntese, além de boas propriedades de amortecimento, podendo assim ser aplicadas em absorção de impacto ou sistemas de isolamento acústico (BREVES; SALES; LOPES, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2014).

ÓLEO DE MILHO

Como alternativa para a produção de poliuretano, o óleo de milho, conforme Silva (2014), proporciona uma fonte renovável barata de matéria prima, sendo possível a obtenção de polióis a partir desse óleo por meio do epoxihidroxilado de óleo de milho ou do éster do óleo de milho, produzido por reação de transesterificação. Uma outra rota de síntese de polióis a partir do óleo de milho também foi identificada, a qual envolve borbulhar ozônio na amostra. Ao comparar a rota de ozonólise com epoxidação, foi possível determinar que o uso do ozônio favoreceu uma quebra maior nas insaturações dos ácidos graxos (SOUZA *et al.*, 2012).

As diferentes rotas de síntese mostraram que, ao produzir o poliuretano a partir de polióis oriundos de reações diversas, pode-se observar também uma alteração nas propriedades do produto. De acordo com a autora, essas mudanças intensificam a rigidez no caso dos polióis de epoxidação-hidroxilação e de transesterificação-epoxidação. Quando misturou-se os polióis, obteve-se um produto mais flexível. De uma maneira geral, os polímeros a base de óleo de milho também são estáveis e resistem à variação de temperatura (SILVA, 2014).

ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja pode ser um dos mais importantes óleos vegetais para atuar como matéria prima na produção de poliuretanos. Conforme Monteavaro (2005), o Brasil figura entre os maiores produtores do mundo de óleo de soja. Esse óleo apresenta um bom custo-benefício, tendo preços baixos e proporcionando muitas insaturações em sua composição, que é majoritariamente de ácido linoleico e oleico (PETROVIĆ, 2008).

Para a produção dos polióis, Tran, Graiver e Narayan (2005) usam a rota de síntese por ozonólise, na qual podem atuar como catalisadores hidróxido de sódio, piridina ou carbonato de cálcio. De acordo com os autores, um dos benefícios do uso da ozonólise é a possibilidade de produzi-lo *in situ*, facilitando a logística da produção do poliol. No entanto, é importante ressaltar que cerca de 15% do óleo de soja contém ácidos graxos saturados, os quais não são afetados pela ozonólise (PETROVIĆ, 2008).

O processo de epoxidação também pode ser utilizado a partir do óleo de soja, conforme Monteavaro (2005). Na presença de um catalisador, tal como o ácido clorídrico, é possível sintetizar polióis. Ao usá-los para a produção de poliuretano, foram identificadas mudanças em suas propriedades térmicas, superficiais e mecânicas em resposta às alterações na quantidade de isocianato usadas. Quando se aumentou essa concentração, observou-se a formação de estruturas mais rígidas no produto. Os poliuretanos oriundos do óleo de soja têm uma ampla gama de aplicações, visto que podem variar em rigidez, elasticidade, estabilidade térmica e temperaturas de transição vítrea (MONTEAVARO, 2005; ACIK *et al.*, 2018).

ÓLEO DE TUNGUE

O óleo de tungue tem em sua composição de ácidos graxos cerca de 80% de ácido alfa-oleoes-teárico, além de menores porcentagens de ácido linolênico e ácido oleico. Esse óleo é amplamente usado na indústria de tintas e vernizes, visto que suas insaturações podem sofrer polimerização na presença de oxigênio de maneira muito rápida (CASADO *et al.*, 2009).

De acordo com Mosiewicki *et al.* (2009), polióis podem ser produzidos a partir do óleo de tungue por meio da epoxidação usando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico ou acético. O produto pode ser submetido a uma transesterificação para gerar os polióis. Estes podem ser usados então na síntese dos poliuretanos. Ressalta-se que uma grande rigidez dos poliuretanos pode ser alcançada por polióis oriundos do óleo de tungue, já que a quantidade de hidroxilas alcançadas também é grande (MOSIEWICKI *et al.*, 2009; SILVA, 2014).

Zhou *et al.* (2020) apresentam poliuretanos com boa estabilidade térmica e rigidez com base no óleo de tungue. Os autores também usam a rota de epoxidação, mas não catalisam a reação de formação do poliol, visto que nessas condições o grupo epóxi pode então reagir com grupos de aminas primárias do precursor KH-602. Para a produção do poliuretano nessa rota de síntese, não é necessário o uso de catalisador, já que o produto da reação do poliol é capaz de realizar autocatálise. Dos poliuretanos produzidos pelos autores, destaca-se a estabilidade térmica e a capacidade de atuar como retardante de chamas.

CONCLUSÃO

A pesquisa por fontes alternativas para a produção de polióis e para a síntese de poliuretano se mostrou de suma importância. Dentro desse panorama, o Brasil possui uma rica fauna de plantas que têm seus óleos vegetais utilizados nesse meio, principalmente de plantas encontradas na Amazônia, como o açaí e a andiroba, ou do cerrado, como o baru. Todavia, esses óleos ainda carecem de mais pesquisas. Ressalta-se que a literatura atual apresenta resultados significativamente positivos ao mostrar que os poliuretanos produzidos por polióis a partir desses óleos possuem propriedades parecidas ou até mesmo superiores àqueles de origem petroquímica.

Um dos critérios mais discutidos na literatura quando busca alternativas ao poliálcool de origem petroquímica é o custo. Nesse ponto, os óleos de canola, mamona, milho, linhaça, amendoim e a soja foram relatados na literatura como substituintes baratos. Outro ponto analisado na literatura foi o processo de obtenção do poliálcool a partir do óleos vegetais, os quais são comumente feitos através de quatro rotas: epoxidação, transesterificação, hidroformilação e ozonólise, sendo que a epoxidação é o processo mais comum. Entretanto, o óleo de mamona apresenta a vantagem de poder ser utilizado sem nenhum tratamento químico para transformar-se em um poliálcool, visto que o mesmo já possui grupos -OH suficientes para a reação com o isocianato, o que naturalmente o classifica como um poliálcool. Essa característica não foi vista em nenhum outro óleo de nenhum trabalho analisado na presente revisão.

REFERÊNCIAS

ACIK, G. *et al.* Synthesis and properties of soybean oil-based biodegradable polyurethane films. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 261-266, 2018.

ALMEIDA, E. L. *et al.* Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 26, n. 2, p. 176-184, 2016.

BARBOSA, L. C. A. **Introdução à Química Orgânica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.

BRESOLIN, D. **Poliuretanas obtidas em diferentes técnicas de polimerização oriunda de óleo de mamona modificado**. 2014, 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Florianópolis, SC, 2014.

BREVES, R. A.; SALES, M. J. A.; LOPES, R. V. V. Avaliação do tempo de cura de poliuretanas (PUS) obtidas a partir do óleo de maracujá. In: 21º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais...** Cuiabá, MT: Metallum Congressos Técnicos e Científicos, 2014.

CANGEMI, M. J.; SANTOS, A. M.; NETO, S. C. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v.31, n. 3, p. 159-164, 2009.

CASADO, U. *et al.* High-strength composites based on tung oil polyurethane and wood flour: Effect of the filler concentration on the mechanical properties. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 4, p. 713-721, 2009.

CLEMENTE, M. *et al.* Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 982-988, 2014.

CZŁONKA, S. *et al.* Linseed oil as a natural modifier of rigid polyurethane foams. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 40-51, 2018.

DAS, B. *et al.* Sunflower oil based biodegradable hyperbranched polyurethane as a thin film material. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 396-404, 2013.

DATTA, J; GŁOWIŃSKA, E. Chemical modifications of natural oils and examples of their usage for polyurethane synthesis. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 46, n. 1, p. 33-42, 2014.

DWORAKOWSKA, S. *et al.* The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials. **Catalysis Today**, v. 223, p. 148-156, 2014.

FARIA, A. P. O. Nanoestruturação do óleo de Baru (*Dipteryx alata* Vog.). 2014. 49 f., il. Monografia (Bacharelado em Farmácia). Universidade de Brasília, Ceilândia-DF, 2014.

GABRIEL, L. P. **Caracterização de poliuretano a base de açaí formulado para construção de dispositivos biomédicos**. 2012. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química na área de desenvolvimento de processos químicos). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP, 2012.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, SP, 2006.

KHOE, T. H.; OTEY, F. H.; FRANKEL, E. N. Rigid urethane foams from hydroxymethylated linseed oil and polyol esters. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 49, n. 11, p. 615-618, 1972.

KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ϵ -caprolactona)diol**. 2007. 203 f. Tese (Doutorado em Ciências na área de concentração Química Orgânica). Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, PR, 2007.

KONG, X.; LIU, G.; CURTIS, J. M. Novel polyurethane produced from canola oil based poly (ether ester) polyols: Synthesis, characterization and properties. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 12, p. 2097-2106, 2012.

LIMBERGER, H. J. *et al.* Poliuretanos baseados em óleo de mamona. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 3, p. 6-16, 2013.

LOPES, R. V. V. **Poliuretanas obtidas a partir dos óleos de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e maracujá (*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa* Degener)**. 2009. 83 f., il. Tese (Doutorado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

MONTEAVARO, L. L. **Poliuretanas a partir de polióis de óleo de soja**. 2005, 39 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, RS, 2005.

MORI, C.; TOMM, G. O.; FERREIRA, P. E. P. **Aspectos econômicos e conjunturais da cultura da canola no mundo e no Brasil**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2014. 36 p.

MOSIEWICKI, M. A. *et al.* Polyurethanes from tung oil: polymer characterization and composites. **Polymer Engineering & Science**, v. 49, n. 4, p. 685-692, 2009.

MOTAWIE, A. M. *et al.* Some epoxidized polyurethane and polyester resins based on linseed oil. **Journal of applied polymer science**, v. 55, n. 13, p. 1725-1732, 1995.

MUNHOZ, A. L. *et al.* **Poliuretano a base açai e o uso para biofabricação de dispositivos médicos**. Depositante: Universidade Estadual de Campinas PI 1105296-1 A2. Depósito: 22 dez 2011. Concessão: 19 nov 2013.

NETO, A. R. *et al.* Efeito da temperatura no perfil de ácidos graxos do óleo de girassol. In: Embrapa Semiárido-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: SIMPÓSIO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS E DESERTIFICAÇÃO NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO, 4., 2015, Petrolina. Experiências e oportunidades para o desenvolvimento. **Anais...** Petrolina: Embrapa Semiárido, 2015.

OMONOV, T. S.; KHARRAZ, E.; CURTIS, J. M. Ozonolysis of canola oil: a study of product yields and ozonolysis kinetics in different solvent systems. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 88, n. 5, p. 689-705, 2011

PAIVA, G. M. S. *et al.* Síntese de poliuretana obtida do óleo de mamona (*Ricinus communis*) na ausência de solventes. In: 62º CONGRESSO BRASILEIRO PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA. **Anais...** Natal: SBPC, 2010. p. 1.

PALASKAR, D. V. *et al.* Original diols from sunflower and ricin oils: Synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 50, n. 9, p. 1766-1782, 2012.

PETROVIĆ, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 109-155, 2008.

PINTO, E. R. P. Estudo do sistema celulose bacteriana-poliuretano para a produção de novos compósitos. 2007. 151 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, SP, 2007.

RAYCHURA, A. J. *et al.* Synthesis and performance evaluation of vegetable oil based wood finish polyurethane coating. **Bioresource Technology Reports**, v. 3, p. 88-94, 2018.

RODRIGUES, J. D. O. *et al.* Compósitos de fibra de coco e poliuretanas obtidas do biodiesel do óleo de maracujá: comportamento dinânicomecânico; In: 21º CBECIMAT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. **Anais...** Cuiabá, MT: Metallum Congressos Técnicos e Científicos, 2014

RODRIGUES, J. M. E. **Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona**. 2005. 142 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2005.

ROSA, G. M. **Viabilidade da utilização do óleo de baru na síntese de poliuretanas**. 2020. 103 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, 2020.

SAALAH, S. *et al.* Colloidal stability and rheology of jatropha oil-based waterborne polyurethane (JPU) dispersion. **Progress in Organic Coatings**, v. 125, p. 348-357, 2018.

SAALAH, S. *et al.* Waterborne polyurethane dispersions synthesized from jatropha oil. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 194-200, 2015.

SHENDI, H. K. *et al.* Synthesis and characterization of a novel internal emulsifier derived from sunflower oil for the preparation of waterborne polyurethane and their application in coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 105, p. 303-309, 2017.

SILVA, J. A. P. **Desenvolvimento de poliuretano empregando poliálcool de óleo de andiroba obtido via catálise enzimática**. 2017. 80 f. Dissertação (Mestrado em engenharia química e de concentração polímeros), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, RS, 2017.

SILVA, J. A. P.; CARDOZO, N. S.M.; PETZHOLD, C. L. Enzymatic synthesis of andiroba oil based polyol for the production of flexible polyurethane foams. **Industrial Crops and Products**, v. 113, p. 55-63, 2018.

SILVA, S. A. **Síntese e caracterização de poliuretanos - espumas flexíveis puras e compósitos a partir de polióis à base de óleo de milho: e adesivos à base de derivados de óleo de rícino**. Tese (Doutorado em Ciências na área de concentração Química Orgânica). 2014, 208 f. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química, Curitiba, 2014.

SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células integras e aplicação na síntese de biodiesel**. 2012, 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de concentração processos catalíticos e biocatalíticos). Universidade de São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Lorena, SP, 2012.

SOUZA, V. H. R. *et al.* Synthesis and characterization of polyols derived from corn oil by epoxidation and ozonolysis. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 89, n. 9, p. 1723-1731, 2012.

TRAN, P.; GRAIVER, D.; NARAYAN, R. Ozone-mediated polyol synthesis from soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 82, n. 9, p. 653-659, 2005.

XIA, Y.; LAROCK, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1893-1909, 2010.

ZHANG, G. *et al.* Effect of auxiliary blowing agents on properties of rigid polyurethane foams based on liquefied products from peanut shell. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 48, p. 45582, 2017.

ZHOU, Wei *et al.* Properties of Rigid Polyurethane Foam Modified by Tung Oil-Based Polyol and Flame-Retardant Particles. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 119, 2020.