



PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO PRODUZIDAS A PARTIR DE DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS

ARTIGO ORIGINAL

MIRANDA, Deborah Vieira¹, QUINTÃO, Cristiane Medina Finzi², GUALBERTO, Mariana Simões³, NOVACK, Katia Monteiro⁴

MIRANDA, Deborah Vieira. *et al.* **Produção e Caracterização de espumas de poliuretano produzidas a partir de diferentes óleos vegetais.** Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano. 08, Ed. 10, Vol. 02, pp. 166-188. Outubro de 2023. ISSN: 2448-0959, Link de acesso: <https://www.nucleodoconhecimento.com.br/engenharia-quimica/espumas-de-poliuretano>, DOI: 10.32749/nucleodoconhecimento.com.br/engenharia-quimica/espumas-de-poliuretano

RESUMO

O poliuretano é um material com aplicações em diversos segmentos industriais, estando entre os polímeros mais produzidos do mundo. A substituição total de polióis de origem petroquímica por polióis vegetais na síntese de poliuretanos apresenta vantagens do ponto de vista ambiental e econômico e precisa ser estudada visando-se entender as características dos materiais formulados. Os polióis utilizados na síntese dos poliuretanos foram produzidos neste trabalho a partir dos óleos de palma, soja e linhaça, através da metodologia perácido *in situ*. Os testes físico-químicos mostraram aumento do índice de hidroxila de 22 para 145, de 39 para 107 e de 31 para 117 mgKOH. para óleo e poliól de palma, soja e linhaça, respectivamente, bem como diminuição do índice de iodo para os três casos. Além disso, os sinais de espectroscopia por infravermelho mostraram a presença de uma banda na região de 3400 , não observada em espectros dos óleos *in natura*, que indica a presença do agrupamento hidroxila (OH). Neste *paper*, as espumas foram produzidas com sucesso a partir de polióis de origem 100% vegetal pelo método “*one shot*” e foram caracterizadas por medidas de densidade, dureza, análise térmica e MEV, permitindo identificar algumas de suas possíveis aplicações práticas. A análise térmica mostrou que a temperatura *Tonset* para as espumas foi de 262 °C para a palma, 279 °C para a soja e 292 °C para a linhaça, indicando menor estabilidade térmica para espuma de palma. As análises MEV mostraram que as três espumas apresentam heterogeneidade em sua estrutura morfológica. A análise comparativa dos resultados mostrou que existe relação entre propriedades físicas e mecânicas e as propriedades



morfológicas das espumas, sendo a espuma de linhaça a que apresentou maior densidade celular, maior densidade aparente e a maior dureza.

Palavras-chave: Óleos vegetais, Hidroxilação, Polioli Vegetal, Espumas, Poliuretano.

1. INTRODUÇÃO

Os Poliuretanos (PUs) são uma classe de polímeros obtida através da reação entre isocianatos e polióis, com adição de aditivos como surfactantes e extensores de cadeia (Das; Mahanwar, 2020). Os PUs representam a quinta maior produção de polímeros na Europa e a sétima no mundo e estima-se que o mercado global desses materiais chegará a US\$ 88 milhões até 2026, apresentando crescimento anual significativo devido à sua ampla gama de aplicações (Calvo-Correas *et al.*, 2021; Kaur *et al.*, 2022).

Os poliuretanos são encontrados na forma de espumas rígidas e flexíveis, elastômeros, adesivos e revestimentos (Borowicz; Paciorek-Sadowska; Isbrandt, 2020). As espumas flexíveis correspondem a 37% do mercado global de PUs e podem apresentar características específicas como baixa densidade, flexibilidade, permeabilidade ao ar e boas características de absorção de som (Kaur *et al.*, 2022; Zhang; Chen, 2019; Baferani, *et al.* 2016). Elas são utilizadas como material de amortecimento em indústrias moveleiras, automobilísticas e de embalagens, entre outras aplicações (Konig; Kroke, 2010; Da Silveira Neta *et al.*, 2011; Vinhal *et al.*, 2017; Ali; Hassanin, 2020).

A substituição total ou parcial de polióis de origem petroquímica por polióis de base vegetal tem sido discutida na literatura (Pawlik; Prociak, 2012; Calvo-Correas *et al.*, 2015; Acik *et al.*, 2018; Zhang; Chen, 2019; Cifarelli, *et al.*, 2021). Os óleos vegetais apresentam-se como uma matéria-prima renovável e alternativa na síntese dos polióis utilizados na produção de poliuretanas (Kaur, *et al.*, 2022). A utilização desses materiais se justifica pela sua alta biodegradabilidade, abundância, baixa toxicidade e custo competitivo no mercado (Patil *et al.*, 2021).



Os óleos vegetais são formados por triglicérides de Ácidos Graxos (AGs) saturados e insaturados ligados à molécula de glicerol. A composição desses AGs depende da espécie da oleaginosa e de fatores ambientais, como a cultura, estação do ano e condições de crescimento (Orlova, *et al.*, 2021; Lligadas *et al.*, 2010).

Os óleos de palma, soja e linhaça foram escolhidos para sintetizar as espumas de poliuretano neste trabalho. O óleo de palma é extraído da espécie *Elaeis guineenses* e pode ser utilizado tanto na indústria alimentícia como na de oleoquímicas e de biocombustíveis (Ishak *et al.*, 2021). O óleo de Palma apresenta alta concentração de ácidos graxos saturados (49%). O óleo de linhaça é extraído da espécie *Linum usitatissimum* e, diferentemente do óleo de palma, apresenta alto teor de ligações duplas entre carbonos (Orlova, *et al.*, 2021; Odia; Ofori; Maduka, *et al.*, 2015). O óleo de soja é extraído da semente da *Glycine max Lam.*, uma *commodity* de importância mundial, e apresenta teor de insaturações intermediário entre o de palma e o de linhaça. (Jia *et al.*, 2020). O óleo de soja utilizado em processos de fritura de alimentos é um resíduo ambiental e pode ser utilizado como uma matéria-prima para a produção de outros compostos como polímeros e biodiesel (Kuranska *et al.*, 2020).

Nos triglicérides dos óleos vegetais, as duplas ligações, bem como outros grupos como os ésteres, constituem estruturas passíveis de sofrer reação química e funcionalização com grupos hidroxila, convertendo os óleos vegetais em polióis (Gama; Ferreira; Barro-Timmons, 2018). Essa conversão pode ocorrer através de métodos variados, como epoxidação (Singh, *et al.*, 2020), hidroxilação (Nascimento; Costa, 2020), ozonólise (Malani, Malshe; Thorat, 2022), hidroformilação, entre outros (Patil *et al.*, 2021).

Neste trabalho, foram produzidos polióis a partir dos óleos vegetais de palma, soja e linhaça e formuladas espumas de poliuretano a partir desses três óleos. A caracterização dos compostos ocorreu a fim de identificar como suas propriedades estão interligadas e estudar possíveis aplicações para as espumas obtidas.



2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Os óleos de palma e linhaça foram adquiridos na empresa Mundo do Óleos, São Paulo, Brasil. Os óleos vegetais foram obtidos por prensagem a frio e são 100% puros e naturais. O óleo de soja foi adquirido em supermercado comum no estado de Minas Gerais, Brasil. O isocianato (4,4'-diisocianato de difenilmetano) utilizado para síntese das espumas possui aspecto líquido à temperatura de armazenagem, cor castanho, isento de solventes e com porcentagem de NCO entre 30 e 32%. O composto foi cedido pela empresa Polyurethane, Itabirito, Minas Gerais, Brasil.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 FUNCIONALIZAÇÃO DOS OLÉS VEGETAIS

Os óleos foram hidroxilados pela metodologia de Hidroxilação per ácido *in situ*. O óleo e o ácido fórmico foram misturados utilizando a proporção molar de 1,0 mol de ligações duplas do óleo para 3,0 mols de ácido fórmico concentrado (98%), à temperatura ambiente. Em seguida, foi feita a adição gota a gota de peróxido de hidrogênio, na relação molar de 1,0 mol de insaturações para 1,5 mol de H₂O₂ durante 30 minutos, sob agitação magnética. Adicionado o peróxido, a temperatura foi mantida em 60 °C durante 2 horas, sob agitação constante. Após esse tempo, as reações foram interrompidas com a adição de solução aquosa de bissulfito de sódio (10% m/v) (Monteavaro *et al.*, 2005). O óleo de soja utilizado passou por processo de cocção por 24 horas para simular o óleo de fritura. Previamente a funcionalização, o óleo passou por um processo de tratamento, que consistiu em filtração simples seguida de esterificação sob catálise ácida, a fim de reduzir o teor de ácidos graxos livres (Cebin, *et al.*, 2012).



2.2.2 FORMULAÇÃO DA ESPUMA URETÂNICA

As espumas foram preparadas segundo o método *one shot*. Os polióis, o surfactante (silicone), os catalisadores (amina e organoclorado) e o agente de expansão (água) foram misturados e, em seguida, houve a adição do 4,4 – Difenilmetano Diisocianato (MDI) na proporção 1 mol OH - 1,2 mol de NCO. Os aditivos foram adicionados na proporção 3 % m/m. O sistema foi submetido à agitação constante por cerca de 60 segundos. O creme formado foi colocado em repouso pelo período de 72 horas à temperatura ambiente (25 °C), com objetivo de preservar a maturação das células criadas durante a formação da espuma. (De Macedo, *et al.*, 2017).

2.2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O Índice de Iodo (II) mede o grau de insaturação de ácidos graxos de óleos e gorduras e foi realizado de acordo com as normas da A.O.C.S (Recommended Practice Cd 1 – 25), descrita por Zenebon e colaboradores, 2008. O Índice de Acidez (IA) está relacionado ao estado de conservação do óleo e foi realizado de acordo com a AOCS Official Method Cd 3^a63. O Índice de Hidroxila (IOH) é uma medida quantitativa do número de hidroxilas (OH) presentes nos óleos e polióis e foi realizado conforme ASTM D1957-2001.

Para a análise espectroscópica, os polióis foram submetidos a análises de Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em um FTIR IR PRESTIGE 21 (*Shimadzu*) com Reflectância Total Atenuada (ATR), banda entre 4000 – 400 e resolução de 4 .

Os ensaios de dureza foram realizados utilizando-se o durômetro Shore C MTK-1032, marca Metrotokyo e medindo-se os valores em diferentes pontos das espumas, permitindo encontrar um valor médio. A dureza foi determinada utilizando-se o valor médio de 5 amostras.



As análises de densidade aparente foram realizadas segundo a metodologia ASTM D3574-11. O resultado corresponde à razão matemática entre massa e volume da amostra, encontrado em kg. .

As Análises térmicas por Termogravimetria (TG) foram feitas no equipamento TG60 Shimatzu. Os parâmetros utilizados para análise foram: 20 °C. até 800 °C em atmosfera oxidante (ar).

As análises de Difração de Raio-X (DRX) foram feitas segundo os parâmetros: intervalo de 5° a 50°, rampa de 0,025s e velocidade de varredura de 1°/min. Rigaku Corporation MiniFlex 600. Os difratogramas foram obtidos com radiação Cu ($k=1,541$ Å), 40 kV e 2 mA.

As Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) das três espumas foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Vega 3 TESCAN A, SE, com tensão entre 15,00 e 20,0 kV.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓIS

3.1.1 TESTES FÍSICO-QUÍMICOS

Os óleos de palma, soja e linhaça e seus polióis foram analisados quanto aos índices físico-químicos (Tabela 1).

Tabela 1: Índices de iodo, acidez e hidroxila dos óleos e de seus respectivos polióis

	Palma		Soja 24hrs aquecimento		Linhaça	
	Óleo	Poliol	Óleo	Poliol	Óleo	Poliol
II (gl2/100g)	41	4	77	42	184	51
IA (mgKOH/g)	0,007	1,000	0,006	1,400	0,009	1,700
IOH (mgKOH/g)	22	145	39,3	107	30,8	117

Fonte: autor, 2023.



A funcionalização dos óleos provocou aumento significativo no Índice de Acidez (IA) para os três casos, o que é característico do processo de conversão dos triglicerídeos em polióis e pode estar associada ao aumento do teor de ácidos graxos livres (Gualberto, *et al.*, 2022).

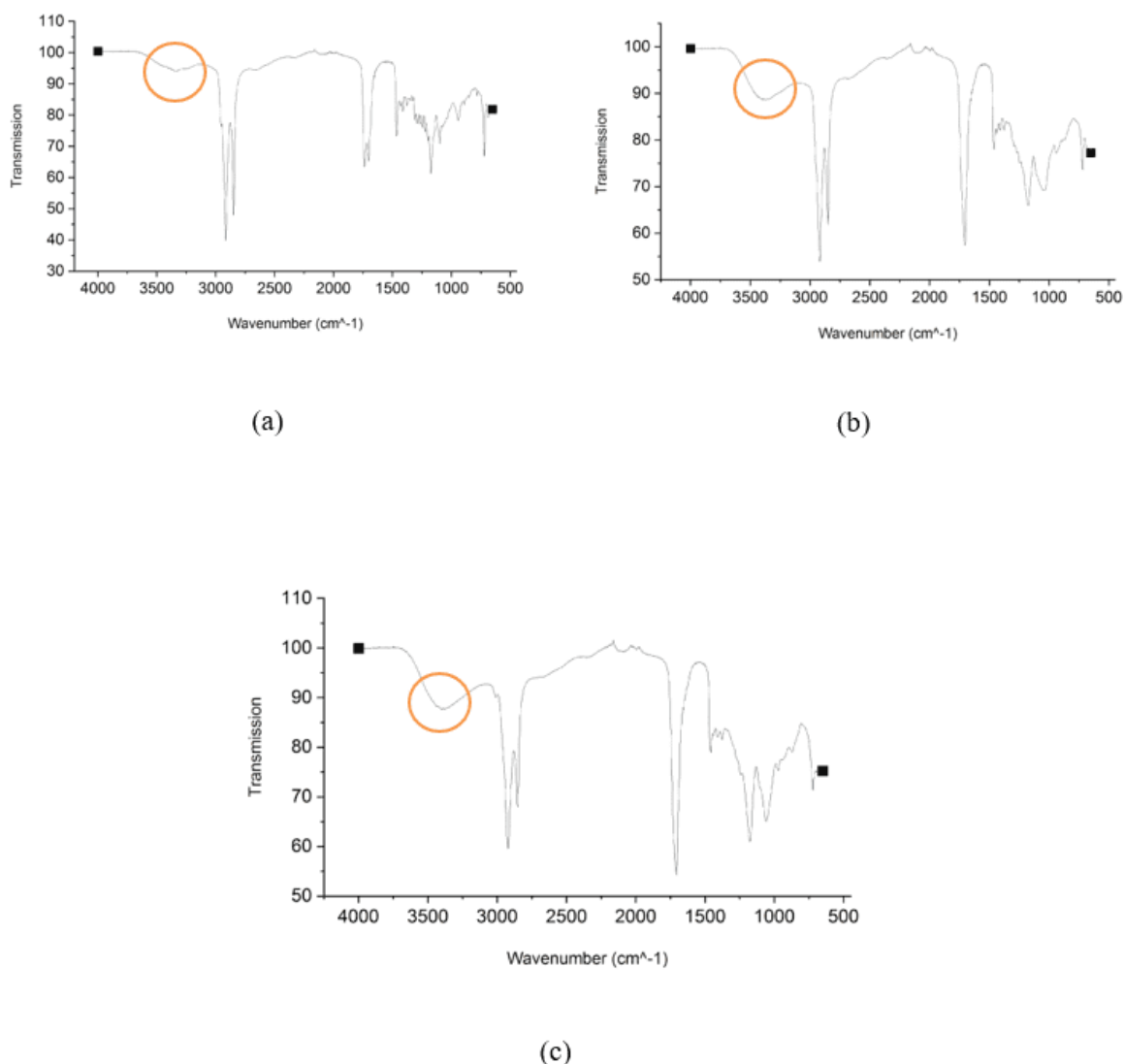
A análise comparativa entre óleos e polióis mostra a diminuição do índice de iodo, que pode estar associada à redução das ligações duplas após a funcionalização (Mohamed; Hamadan; Assem, 2021). O aumento de agrupamentos hidroxilas (aumento do índice de hidroxila observado) é esperado no processo de funcionalização, uma vez que são inseridos grupos OH nos sítios ativos gerados pela quebra das duplas ligações (Gama; Ferreira; Barro-Timmons, 2018; Vishakha; Kishor; Sudha, 2012). Os resultados dos testes físico-químicos demonstram que o índice de hidroxila dos polióis não mostrou aumento proporcional ao teor de duplas ligações do óleo vegetal precursor. Fatores como a localização das ligações duplas e o grau de oligomerização podem afetar o índice de hidroxila do poliol produzido (Xiaohua, *et al.*, 2013). A estrutura química dos três óleos e a forma diferente como as duplas ligações estão dispostas nas moléculas são fatores que podem justificar a ocorrência de fatores como impedimento esférico, que resultam em variação na eficiência da hidroxilação (Polaczek, *et al.*, 2021; Czlonka, *et al.*, 2018; Petrovic, *et al.*, 2007). Além disso, os óleos vegetais são compostos, em sua maioria, por ácidos graxos poliinsaturados, que podem sofrer efeito de ressonância, devido ao arranjo de ligações duplas e simples intercaladas, com formação de estruturas como formas epoxidadas, além das formas hidroxiladas (Sahoo; Khandelwal; Manik, 2018).

É possível encontrar na literatura trabalhos que produziram polióis através de outras metodologias com os óleos de palma, soja e linhaça e obtiveram valores próximos aos apresentados na Tabela 1, porém, o método de síntese dos polióis exerce influência nas características dos compostos hidroxilados (Gama; Ferreira; Timmons, 2018; Prociak, *et al.*, 2018; Cifarelli, *et al.*, 2021). Além da comparação entre os índices físico-químicos de óleos e polióis, a análise de Espectroscopia foi realizada a fim de observar espectros do poliol e avaliar a funcionalização do óleo vegetal.

3.1.2 ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros FTIR foram realizados nos polióis de palma, soja e linhaça a fim de identificar grupos funcionais nas amostras.

Figura 1: Espectros FTIR dos polióis de (a) óleo de Palma (b) óleo de soja e (c) óleo de Linhaça



Fonte: autor, 2023.

Os espectros da análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier realizada para óleos e polióis (Figura 1) possibilitaram a observação do



surgimento de uma banda na região entre 3300 e 3400 , quando comparados aos espectros dos óleos *in natura* presentes na literatura. Esta banda (destaque nas Figuras 1) é característica de grupos hidroxila, indicando a formação desses grupos no polioli e comprovando a eficácia da reação de hidroxilação perácido *in situ* (Pavia, *et al.* (n.d)).

O espectro do polioli de Palma (Figura 1.a) apresenta banda de absorção na região de 1.750 , que se refere ao agrupamento éster R-COO-R' e a banda referente ao estiramento C-H entre 2.840 e 3000 (Pavia, *et al.* (n.d)). Estas bandas podem ser identificadas também no polioli de soja (Figuras 5.b) e no de linhaça (Figura 5.c). As diferenças observadas nos espectros dos três polióis, entre as bandas 1.000 e 1.500 podem ser relacionadas com a estrutura molecular de cada óleo, uma vez que são bandas de absorção características dos óleos vegetais, relacionadas aos dobramentos e (Souza, Poppi, 2012; Nascimento Filho *et al.*, 2019).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO

As espumas foram caracterizadas por análise de densidade, dureza, análise térmica e microscopia (MEV).

3.2.1 DENSIDADE APARENTE

Os valores encontrados para as densidades das três espumas de poliuretano produzidas a partir de polióis de base biológica, previamente secos em estufa, estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2: Densidade aparente das espumas de poliuretano produzidas com óleo de palma, soja e linhaça

Espuma	Densidade aparente (Kg.)
Palma	40 ± 1,0
Soja	44 ± 0,8
Linhaça	46 ± 0,5

Fonte: autor, 2023.



A espuma de palma apresentou a menor densidade e a de linhaça a maior (46 kg.), o que pode ser explicado por suas características morfológicas, considerando-se que a densidade aparente da espuma tem relação direta com a densidade de células da microestrutura (Kowalska, *et al.*, 2023).

Apesar de apresentarem valores diferentes, as densidades das três espumas, entretanto, não apresentam grandes variações, o que pode ser justificado pela proporção constante entre hidroxilas e agrupamentos NCOs na formulação, bem como a não alteração entre os teores de agente reticulante (Shaik, *et al.*, 2020).

De acordo com a literatura, as espumas de baixa densidade, como as produzidas neste estudo, encontram aplicações em materiais para amortecimento, conforto, redução de ruído, sendo dominantes na indústria de móveis, colchões, tapetes e no setor de transporte (Izarra, *et al.*, 2021).

3.2.2 DUREZA

As análises de dureza foram feitas nas espumas de palma, soja e linhaça e o valor médio calculado consta na Tabela 3. As medições foram realizadas em durômetro digital Shore C, seguindo a escala encontrada na literatura para a avaliação de dureza em espumas de poliuretano (Chuayjuljit,; Maungchareon; Saravari, 2010; Song, *et al.*, 2021). A medição da dureza Shore C tem uma escala de 0 a 100 e é possível relacionar as escalas de dureza Shore A, B, C, O, entre outras (ASTM D2240–15).

A dureza é uma propriedade de resistência à deformação e se relaciona a uma complexa combinação das propriedades mecânicas do material (Carvalho; Frollini, 1999).



Tabela 3: Dureza Shore C das espumas de poliuretano produzidas com óleo de palma, soja e linhaça

Espuma	Dureza (SHORE C)
Palma	10 ± 1,2
Soja	15 ± 0,5
Linhaça	26 ± 0,6

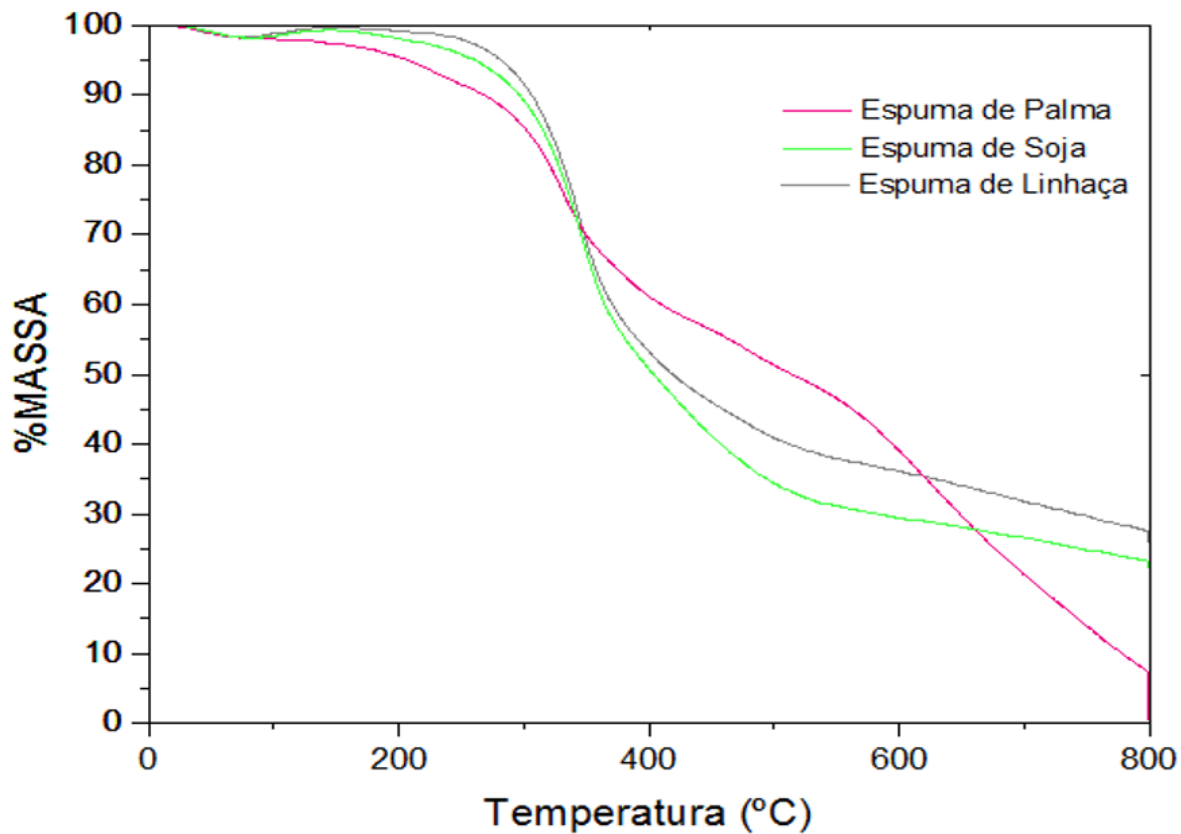
Fonte: autor, 2023.

Neste estudo, a espuma de linhaça apresentou a maior dureza Shore C e a de palma a menor (Tabela 3). As espumas flexíveis ou semi-flexíveis encontradas na literatura com valores próximos aos encontrados para as espumas de palma, soja e linhaça, indicam que tais espumas podem ser consideradas adequadas para a aplicação variadas em setores como os de calçados e de assentos para carros (Petrovic, *et al.*, 2007; Mukherjee, *et al.* 2020; Izarra, *et al.*, 2021).

3.2.3 ANÁLISE DE TERMOGRAVIMÉTRICA

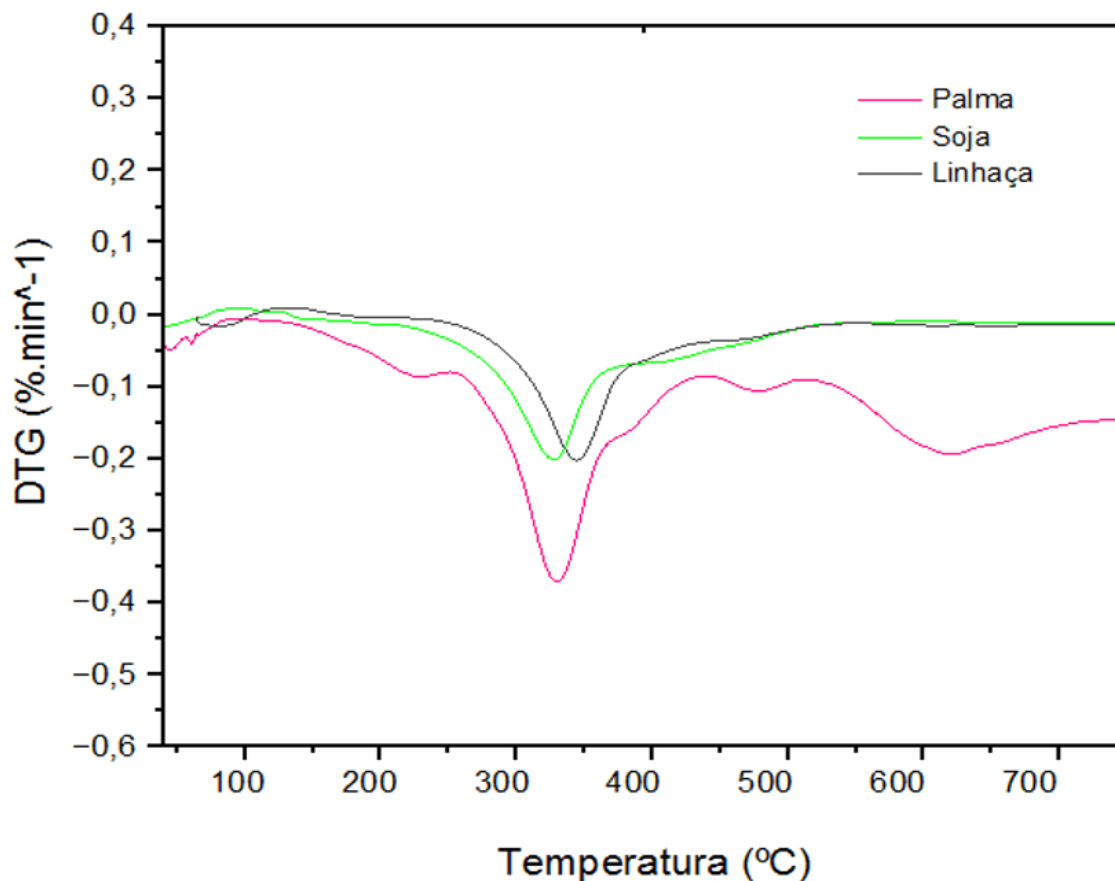
As Figuras 2 e 3 representam as curvas TG e DTG das espumas de palma, soja e linhaça, respectivamente. De acordo com a literatura, os poliuretanos revelam dois ou três eventos térmicos, que dependem da sua composição (Wang, *et al.*; 2015). O termograma permite identificar a temperatura inicial de degradação do material (*Tonset*), ou seja, a temperatura que corresponde ao início extrapolado do evento térmico. A *Tonset* da espuma de palma é de 262 °C, da espuma de soja de 279 °C e 292 °C para a espuma do óleo de linhaça. O atraso no início de degradação das espumas se relaciona à maior estabilidade térmica das mesmas (Zhang, *et al.*, 2022). Portanto, a espuma de palma foi a termicamente menos estável e a de linhaça a de maior estabilidade térmica.

Figura 2: Curvas TG das espumas de óleo de Palma, Soja e Linhaça



Fonte: autor, 2023.

Figura 3: Curvas TG das espumas de óleo de Palma, Soja e Linhaça



Fonte: autor, 2023.

A intensidade dos picos das curvas DTG depende da velocidade de perda de massa da amostra (Eceiza, *et al.* 2023). Durante a degradação térmica, os grupos uretano podem se dividir em segmentos provenientes do isocianato e dos ésteres do polioliol (Jiao, *et al.*, 2013). A temperatura em torno de 330 °C corresponde à decomposição das ligações uretânicas e dos segmentos rígidos da estrutura polimérica, enquanto em aproximadamente 480°C, a decomposição térmica do polioliol é devido ao rompimento de ligações e à degradação dos grupos ésteres (Gurgel, *et al.* 2021).

A análise dos resultados da curva TG permite observar que o poliuretano produzido a partir do polioliol com maior IOH (palma) apresentou a menor perda de massa na segunda região de degradação (referente aos segmentos flexíveis do polioliol). Nesta temperatura, verifica-se a degradação de cerca de 47 % da massa da amostra para



espuma de palma, 64 % para espuma de óleo de soja residual e 58 % para a espuma do óleo de linhaça. Segundo Altuna e colaboradores (2022), essa relação pode estar associada à densidade de reticulação dos polióis (Altuna, *et al.*, 2022).

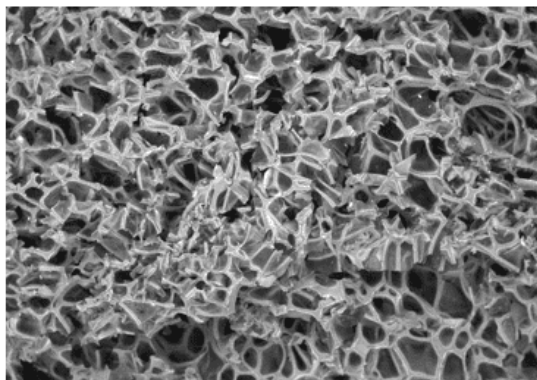
De acordo com os dados obtidos através da análise térmica TG/DTG, materiais com características similares às apresentadas neste trabalho são passíveis de serem aplicados em contextos de exposição ao calor baixo-médio, como material em indústria moveleira, embalagens, calçados, ou alternativa como espumas adsorventes em processos de tratamento, entre outras aplicações.

3.2.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

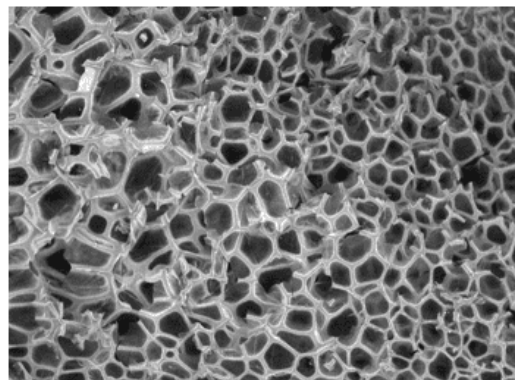
A estrutura das espumas de PU pode variar de acordo com o tipo e proporção dos reagentes (Gwon *et al.*, 2016; Kuranska, *et al.*, 2020; Gunduz, *et al.*, 2021). A estrutura celular pode desempenhar um papel crucial no controle de propriedades da espuma, como nas propriedades térmicas, mecânicas e acústicas (Tiuc, *et al.*, 2022; Gwon *et al.*, 2016).

A micrografias da espuma de Palma (Figura 3.a), de Soja (Figura 3.b) e de Linhaça (Figura 3.c) mostraram células abertas e fechadas e estrutura celular reticulada clássica (Duncan, *et al.*, 2018).

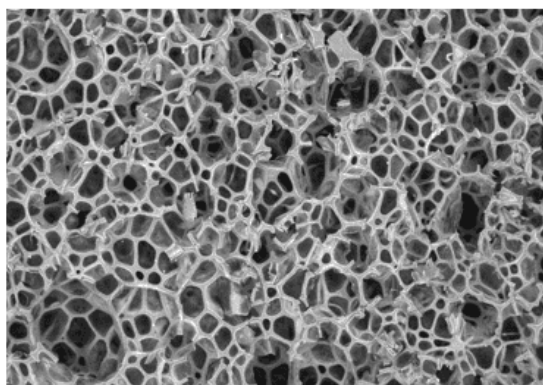
Figura 4: MEV das espumas de palma (a), soja (b) e linhaça (c)



(a)



(b)



(c)

Fonte: autor, 2023.

A substituição de um polioli petroquímico por compostos biológicos pode levar à produção de espumas menos homogêneas, com maior irregularidade no formato e na distribuição das células, o que pode ser reflexo da menor reatividade dos polióis, uma vez que possuem, no geral, hidroxilas menos reativas do que os polióis petroquímicos que possuem, por exemplo, maior quantidade de hidroxilas terminais (Marcovich, *et al.*, 2017). As espumas apresentaram estrutura porosa, com presença de paredes celulares incompletas e quebradas. Espumas com essas características apresentam boa capacidade de ventilação (Li, *et al.*, 2022).



Estudo desenvolvido por Gurgel e colaboradores (2021) verificou que propriedades das espumas poliméricas, como tamanho de células, presença de células abertas e fechadas e a forma como estão dispersas na matriz polimérica, relacionam-se às propriedades da espuma, como densidade (Gurgel, *et al.*, 2021). O aumento da massa específica tende a ocorrer com a diminuição do tamanho e, paralelamente, ao aumento na quantidade de células das espumas (Kowalska, *et al.*, 2023). Relação que pôde ser verificada para as espumas de palma, soja e linhaça sintetizadas neste trabalho.

As características morfológicas das espumas também podem afetar outras propriedades, como dureza (Abdullah; Ramtani; Yagoubi, 2023; Song, *et al.*, 2021). Morfologia, densidade relativa e propriedade mecânica (dureza) se mostraram relacionadas no presente trabalho. Os resultados mostraram que a linhaça apresentou a maior densidade celular (maior número de células por unidade de área) e densidade e dureza superiores às demais, ao contrário da espuma de palma. A espuma de soja se manteve com resultados intermediários.

4. CONCLUSÕES

As três espumas de poliuretano foram obtidas pela metodologia “*one shot*” a partir de polióis produzidos com os óleos de palma, soja e linhaça. Os polióis foram sintetizados a partir da metodologia perácido *in situ* e se mostraram pré-polímeros promissores na síntese de espumas de poliuretanos. A partir da comparação dos índices físico-químicos antes e após a hidroxilação, bem como da análise dos resultados dos espectros FTIR, foi possível verificar que os óleos de palma, soja e linhaça foram funcionalizados de forma eficiente.

As espumas produzidas apresentaram valores de densidade, característicos de espumas flexíveis. A dureza e as características térmicas das espumas também variaram conforme o óleo. A análise de microscopia permitiu o estudo da morfologia das espumas. Todas as espumas apresentaram células fechadas e abertas, com presença de grande número de células abertas, características de espumas flexíveis.



O estudo realizado permitiu concluir que não é possível correlacionar diretamente o teor de insaturação dos óleos vegetais com as características dos polióis produzidos sem considerar que a composição e a estrutura química dos triglicerídeos influencia de forma significativa no processo de funcionalização por hidroxilação, devido a fatores como composição química dos óleos, impedimento esférico e tendência à epoxidação. Entretanto, é possível correlacionar propriedades da espuma, como densidade, com suas características morfológicas. Entre as espumas estudadas, a espuma de linhaça apresentou maior densidade celular, condizentes com os valores de densidade aparente superior encontrados. Foi observado neste trabalho que a espuma com maior densidade celular (linhaça) apresentou também a maior dureza e maior estabilidade térmica ($T_{onset} = 292 \text{ }^{\circ}\text{C}$), ao contrário da espuma de palma.

A estrutura porosa das espumas de poliuretano e a potencialidade de sua produção com óleos de origem 100% vegetais as tornam uma alternativa econômica e permitem identificar sua potencialidade em aplicações de amortecimento, como no setor de calçados e estofados.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, M.; RAMTANI, S.; YAGOUBI, N. Mechanical Properties of Polyurethane Foam for Potential Application in the Prevention and Treatment of Pressure Ulcers. **Results in Engineering**, v. 19, 2023. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101237

ACIK, G.; *et al.* Synthesis and Properties of Soybean Oil-Based Biodegradable Polyurethane Films. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 261–266, 2018. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.07.020.

ALI, S.; HASSANIN, H. A. Adsorptive Removal of Vitamin B 6 and Ciprofloxacin Using Polyurethane Foam in Pure and Pharmaceutical Preparations: Kinetic and Equilibrium Studies. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 68, n. 5, p. 878–887, 2020. DOI: 10.1002/jccs.202000364.

ALTUNA, O. E.; *et al.* Effect of the Biobased Polyols Chemical Structure on High Performance Thermoset Polyurethane Properties. **Polymer**, v. 263, 2022. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125515.



BAFERANI, A. H.; *et al.* Effects of Silicone Surfactant on the Properties of Open-Cell Flexible Polyurethane Foams. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, p. 71-83, 2016. DOI: 10.1002/adv.21643.

BOROWICZ, M.; PACIOREK-SADOWSKA, J.; ISBRANDT, M. Synthesis and Application of New Bio-Polyols Based on Mustard Oil for the Production of Selected Polyurethane Materials. **Industrial Crops and Products**, v. 155, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112831.

CALVO-CORREAS, T.; *et al.* Linseed Oil-Based Polyurethane Rigid Foams: Synthesis and Characterization. **Journal of Renewable Materials**, v. 3, n. 1, p. 3–13, 2015. DOI: 10.7569/JRM.2014.634132.

CARVALHO, G.; FROLLINI, E. **Lignina em Espumas Fenólicas. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 1999.

CEBIN, C. F. S.; *et al.* Esterificação heterogênea de ácidos graxos livres em óleos residuais de fritura. **Ambiência. Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 8, n. 3, p. 901 – 908, 2012.

CHUAYJULJIT, S.; MAUNGCHAREON, A.; SARAVARI, O. Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 2, 2010. DOI:10.1177/0731684408096949.

CIFARELLI, A.; *et al.* Flexible Polyurethane Foams from Epoxidized Vegetable Oils and a Bio-Based Diisocyanate. **Polymers**, v. 13, n. 4, 2021. DOI: 10.3390/polym13040612.

CZLONKA, S.; *et al.* Linseed oil as a natural modifier of rigid polyurethane foams. **Industrial Crops and Products**, v. 115, p. 40–51, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.02.019.

DA SILVEIRA NETA, J.; *et al.* Use of polyurethane foams for the removal of the Direct Red 80 and Reactive Blue 21 dyes in aqueous medium. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 55–60, 2011. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.041.

DAS, A.; MAHANWAR, P. A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 3, p. 93–101, 2020. DOI: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.

DE MACEDO, V.; *et al.* Flexible polyurethane foams filled with *Pinnus elliotti* cellulose. **Polimeros**, v. 27, p. 27–34, 2017.

DUNCAN, O.; *et al.* Effects of Heat Exposure and Volumetric Compression on Poisson's Ratios, Young's Moduli, and Polymeric Composition During Thermo-



Mechanical Conversion of Auxetic Open Cell Polyurethane Foam. **Physica Status Solidi B**, v. 256, n. 1, 2018. DOI: 10.1002/pssb.201800393.

ECEIZA, I. *et al.* Ammonium polyphosphate-melamine synergies in thermal degradation and smoke toxicity of flexible polyurethane foams. **Thermochemica Acta**, v.726, 2023. DOI:10.1016/j.tca.2023.179554.

GAMA, N. V.; FERREIRA A.; BARROS-TIMMONS A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future. **Materials (Basel)**. v.11, n.10 p. 1841, 2018. DOI:10.3390/ma11101841.

GHEYDARI, M.; *et al.* Preparation of open-cell polyurethane nanocomposite foam with Ag₃PO₄ and GO: antibacterial and adsorption characteristics. **Journal of Polymer Research**, 2021.

GUALBERTO, *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane foam based on vegetable oil, **International Journal of Development Research**, v. 12, n. 06, p. 57076-57081, 2022.

GÜNDÜZ, S.; *et al.* Synthesis of Semiflexible Polyurethane Foams for Sandwich Panels. **6th International Mediterranean Science and Engineering Congress (IMSEC 2021)**, Alanya, p. 1-6, 2021.

GURGEL, D.; *et al.* Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. **Industrial Crops & Products**, v. 164, 2021. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113377.

GWON, J. G.; *et al.* Sound Absorption Behavior of Flexible Polyurethane Foams with Distinct Cellular Structures. **Materials & Design**, v. 89, p. 448–454, 2016. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.10.017

ISHAK, N. A.; *et al.* Comparative analysis of statistical tools for oil palm phytochemical research. **Heliyon**, v. 7, n. 2, 2021. DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06048.

IZARRA, I.; *et al.* Comparison of Flexible Polyurethane Foams Properties from Different Polymer Polyether Polyols. **Polymer Testing**, v. 100, 2021. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2021.107268.

JIA, F.; *et al.* Soybean supply chain management and sustainability: A systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120254

JIAO, L.; *et al.* Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TGFTIR-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2687- 2696, 2013.



KAUR, R.; *et al.* Assessment of Bio-Based Polyurethanes: Perspective on Applications and Bio-Degradation. **Macromol**, v. 2, n. 3, p. 284–314, 2022. DOI: 10.3390/macromol2030019.

KONIG, A., KROKE, E. Methyl-DOPO: a new flame retardant for flexible polyurethane foam. **Polym. Adv. Technol.**, p. 5-13, 2010. DOI: 10.1002/pat.1728

KOWALSKA, B. Z.; *et al.* Polyurethane Foams Reinforced with Microspheres - Assessment of the Application in Construction as a Thermal Insulation Material. **Thermochimica Acta**, v. 726, 2023. DOI: 10.1016/j.tca.2023.179556.

KURAŃSKA, Maria; *et al.* Development and Characterization of 'Green Open-Cell Polyurethane Foams' with Reduced Flammability. **Materials**, v. 13, n. 23, p. 54-59, 2020. DOI: 10.3390/ma13235459.

LI, C.; *et al.* Fabrication and Properties of Antimicrobial Flexible Nanocomposite Polyurethane Foams with in Situ Generated Copper Nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 19, p. 3603–3615, 2022. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.06.115.

LLIGADAS, G.; *et al.* Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: Current state-of-the-art. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 11, p. 2825–2835, 2010. DOI: 10.1021/bm100839x.

MALANI, R. S.; MALSHE, V. C.; THORAT, B. N. Polyols and polyurethanes from renewable sources: past, present and future - part 1: vegetable oils and lignocellulosic biomass. **J Coat Technol Res**, v. 19, 2022. DOI: 10.1007/s11998-021-00490-0

MARCOVICH, N. E.; *et al.* The Effect of Different Palm Oil-Based Bio-Polyols on Foaming Process and Selected Properties of Porous Polyurethanes: Effect of Bio-Polyols on Foaming and Properties of Polyurethanes. **Polymer International**, v. 66, n. 11, p. 1522–1529, 2017. DOI: 10.1002/pi.5408.

MOHAMED, M.; RAMADAN, A.; ASSEM, Y. Soybean Oil-Based Polyol as a Modified Natural Binder for Polyurethane Turf-Adhesive. **Egyptian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 2, p. 1093–99, 2021. DOI: 10.21608/ejchem.2020.31470.2670.

MONTEAVARO, L. L.; *et al.* Polyurethane Networks from Formiated Soy Polyols: Synthesis and Mechanical Characterization. **J Am Oil Chem Soc.**, v. 82, p. 365–371, 2005.

MUKHERJEE, M.; *et al.* Biodegradable Polyurethane Foam as Shoe Insole to Reduce Footwear Waste: Optimization by Morphological Physicochemical and Mechanical Properties. **Applied Surface Science**, v. 499, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.143966



NASCIMENTO, B. Z.; COSTA, A. P. O. Hidroxilação dos óleos de girassol, milho e crambe e caracterização química dos polióis vegetais obtidos. **Matéria (Rio J.)**, v. 25, n. 3, 2020. DOI: 10.1590/s1517-707620200003.1087.

NASCIMENTO FILHO, W. B; *et al.* Espectroscopia no Infravermelho FT-IR e Difractometria de Raios X Aplicada no Acompanhamento do Processo de Polimerização do Óleo de Andiroba. **Rev. Virtual Quim.**, v. 11, n. 3, p. 922-936, 2017. DOI: 10.21577/1984-6835.20190064.

ODIA, O. J.; OFORI, S.; MADUKA, O. Palm oil and the heart: A review. **World Journal of Cardiology**, v. 7 n. 3, p. 144–149, 2015.

ORLOVA, Y.; *et al.* Review of the kinetics and simulations of linseed oil autoxidation. **Progress in Organic Coatings**, v. 151, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106041.

PATIL, C. K.; *et al.* Chemical transformation of renewable algae oil to polyetheramide polyols for polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 151, 2021. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106084.

PAVIA, D. L; *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. (n.d) Editora Cengage Learning.

PAWLIK, H.; PROCIAK, A. Influence of Palm Oil-Based Polyol on the Properties of Flexible Polyurethane Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 2, p. 438–445, 2012. DOI: 10.1007/s10924-011-0393-2.

PETROVIĆ, Z. S.; *et al.* Polyester Polyols and Polyurethanes from Ricinoleic Acid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 2, p. 1184–1190, 2007. DOI: 10.1002/app.27783.

POLACZEK, K., *et al.* Open-cell polyurethane foams of very low density modified with various palm oil-based bio-polyols in accordance with cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 290, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.125875.

PROCIAK, A. *et al.* Flexible polyurethane foams synthesized with palm oil-based bio-polyols obtained with the use of different oxirane ring opener. **Industrial Crops and Products**, v.115, 2018. DOI:10.1016/j.indcrop.2018.02.008.

SAHOO, S. K., KHANDELWAL, V., MANIK, G. Development of completely bio-based epoxy networks derived from epoxidized linseed and castor oil cured with citric acid. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, p. 2080–2090, 2018. DOI: 10.1002/pat.4316.

SHAIK, A. H.; *et al.* Reinstating Structural Stability of Castor Oil Based Flexible Polyurethane Foam Using Glycerol. **Chemistry Select**, v. 5, n. 13, p. 3959–3964, 2020. DOI: 10.1002/slct.202000784.



SINGH, I., *et al.* Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, p.190-225, 2020. DOI: 10.1002/ejlt.201900225.

SONG, X.; *et al.* Preparation of Polyurethane Foam Fine Polishing Wheel for Stainless Steel Surface. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 36, 2021. DOI: 10.1002/app.50912.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, PARTE I. **Quim. Nova**, v. 35, n. 1, p. 223-229, 2012.

TIUC, A. E.; *et al.* New Composite Materials Made from Rigid/Flexible Polyurethane Foams with Fir Sawdust: Acoustic and Thermal Behavior. **Polymers**, v. 14, n. 17, 2022. DOI: 10.3390/polym14173643.

VINHAL, J. O.; *et al.* Adsorption of the herbicides diquat and difenzoquat on polyurethane foam: Kinetic, equilibrium and computational studies. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 597–604, 2017. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.08.005.

VISHAKHA, K.; KISHOR, B.; SUDHA, R. Natural Polymers-A Comprehensive Review. **International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences**, v. 3, n. 4, 2012.

WANG, C. *et al.* Synthesis of Bio-Castor Oil Polyurethane Flexible Foams and the Influence of Biotic Component on Their Performance. **Journal of Polymer Research**, v. 22, n. 8, 2015. DOI: 10.1007/s10965-015-0782-7.

XIAOHUA, K.; *et al.* Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, 2013.

ZHANG, D.; CHEN, S. The study of palm-oil-based bio-polyol on the morphological, acoustic and mechanical properties of flexible polyurethane foams. **Polymer International**, v. 69, n. 3, p. 257–264, 2019. DOI: 10.1002/pi.5941.

ZHANG, T. *et al.* Design and manufacturing of cost-effective tannin-based polyurethane foam as an efficient and reusable absorbent for oil and solvents. **Industrial Crops and Products**, v. 189, 2022. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.115815.



Enviado: 21 de setembro, 2023.

Aprovado: 09 de outubro, 2023.

¹ Orientadora. Mestre em Engenharia Química pela UFSJ. Formada em Engenharia Química pela UFSJ. ORCID: 0009-0007-5323-1215. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/9832303130213345>.

² Pós doutora em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Ouro Preto em (2019), Dra em Engenharia de Materiais pela UFOP (2018). Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Graduada em Engenharia Química. ORCID: 0000-0002-4565-7140. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8571084427342867>.

³ Mestre em Engenharia Química pela UFSJ. Formada em Engenharia Química pela UFSJ. ORCID: 0000-0003-2222-1405. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8514633080147231>.

⁴ Possui graduação em Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (1997), graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (1984), mestrado (1991) e doutorado (1997) em Ciência e Tecnologia de Polímeros pelo Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. ORCID: 0000-0002-0644-9197. Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1693319153878178>.