



LAURA RABELO FONSECA

**ESPUMAS DE POLIURETANA AMBIENTALMENTE
AMIGÁVEIS PARA REMOÇÃO DE SURFACTANTES NÃO
IÔNICOS EM MEIO AQUOSO**

**LAVRAS-MG
2022**

LAURA RABELO FONSECA

**ESPUMAS DE POLIURETANA AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS PARA
REMOÇÃO DE SURFACTANTES NÃO IÔNICOS EM MEIO AQUOSO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química para obtenção do título de Licenciado.

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS-MG
2022**

LAURA RABELO FONSECA

**ESPUMAS DE POLIURETANA AMBIENTALMENTE AMIGÁVEIS PARA
REMOÇÃO DE SURFACTANTES NÃO IÔNICOS EM MEIO AQUOSO**

**ENVIRONMENTALLY FRIENDLY POLYURETHANE FOAMS FOR SURFACTANT
REMOVAL FROM AQUEOUS MEDIA**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Química para obtenção do título de Licenciado.

APROVADO em 01 de setembro de 2022

Prof. Dr. Sérgio Scherrer Thomasi UFLA

Prof. Dr. Mário César Guerreiro UFLA

Prof. Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

**LAVRAS-MG
2022**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Iara e Angelo por todo apoio durante esses anos, pela força e por transmitir a esperança de que todos esses anos de muita saudade valessem a pena. Obrigada por todo esforço que fizeram para que eu conseguisse chegar até aqui; obrigada por me guiarem com todo amor.

Ao meu irmão Gabriel, pelo companheirismo da vida inteira e que mesmo longe nunca permitiu que eu me sentisse sozinha.

Ao meu companheiro Alex, por me dar todo apoio diário e mesmo nos dias mais difíceis fazer com que eu perceba a leveza de tudo. Obrigada por todo cuidado comigo durante tantos anos!

Ao meu orientador Prof. Dr Guilherme Max Dias Ferreira por todos os ensinamentos passados a mim, pela orientação, paciência, por confiar em mim e por ter se tornado um grande amigo.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Thais e João Antônio que, com todo auxílio, fizeram com que a realização deste projeto fosse possível.

Ao meu filho Apolo, que nasceu no final de toda essa jornada e foi capaz de atribuir sentido a tudo que passou e tudo que está por vir. Obrigada por me mostrar o que é força, obrigada por todo amor!

Ao CAPQ pelas análises de infravermelho e ao professor Fabiano e ao laboratório de Inorgânica pelo auxílio nas análises de UV-VIS.

“Na vida, não vale tanto o que temos, nem tanto importa o que somos. Vale o que realizamos com aquilo que possuímos e, acima de tudo, importa o que fazemos de nós.”

Chico Xavier

RESUMO

Os polímeros são formados pela combinação de vários monômeros, que são conectados por meio de reações químicas. Os poliuretanos (PU) são uma classe de polímeros, que possuem o grupo funcional uretano característico e são produzidos pela reação entre um isocianato e um polioliol, podendo este último mudar de acordo com sua natureza química, peso molecular e funcionalidade. É crescente o interesse por poliuretanos com propriedades biodegradáveis ou ecologicamente corretas, que possam ser utilizados em procedimentos de remediação ambiental. Nesse contexto, os óleos vegetais, formados por triglicerídeos de ácidos graxos, apresentam-se como uma plataforma viável para a síntese de poliuretanos mais ecologicamente corretos para atuarem como adsorventes para a depuração de contaminantes. Portanto, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma espuma de poliuretano à base de óleo vegetal de soja para adsorção de tensoativos não iônicos da série Triton-X. Polióis do tipo acetato foram obtidos por reação de hidroxilação de triacilgliceróis e misturados com diisocianato de tolueno para produzir PU. Análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foram realizadas e confirmaram a formação de polioliol e PU, caracterizados, respectivamente, pelo aparecimento da banda de estiramento da ligação OH na região de 3421 cm^{-1} , e a ausência da faixa em $2000\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ indica que não há grupos isocianato significativos na amostra de PU. Também foram obtidos poliuretanos obtidos na presença dos tensoativos Triton X-100 e Triton X-305. Os resultados do FTIR não foram suficientes para indicar que houve de fato a incorporação de tensoativos nas amostras sintetizadas, mas as propriedades morfológicas das PU foram drasticamente modificadas. Para os testes de adsorção, o resultado foi satisfatório apenas para baixas concentrações de tensoativos. Em altas concentrações, o material não conseguiu remover os surfactantes de forma eficiente. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a síntese de poliuretanas a partir do óleo vegetal de soja possui potencial para remoção de surfactantes não iônicos em meio aquoso.

Palavras-chave: Hidroxilação; Polioliol; Surfactantes; Poliuretana.

ABSTRACT

Polymers are formed by combining several monomers, which themselves are connected through chemical reactions. Polyurethanes (PU) are a class of polymers, which have the characteristic urethane functional group and are produced by the reaction between an isocyanate and a polyol, the latter being able to change according to its chemical nature, molecular weight and functionality. There is a growing interest in polyurethanes with biodegradable or environmentally friendly properties, which may be used in environmental remediation procedures. In this context, vegetable oils, formed by triglycerides of fatty acids, present themselves as a viable platform for the synthesis of more environmentally friendly polyurethanes to act as adsorbents for the clearance of contaminants. Therefore, the aim of this work is to develop a polyurethane foam based on soybean vegetable oil for the adsorption of nonionic surfactants from the Triton-X series. Acetate type polyols were obtained by hydroxylation reaction of triacylglycerols and mixed with toluene diisocyanate to produce PU. Infrared spectroscopy (FTIR) analyzes were performed and confirmed the formation of polyol and PU, characterized, respectively, by the appearance of the stretching band of the OH bond in the region of 3421 cm^{-1} , and the absence of the stripe in $2000\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ indicates that there are no significant isocyanate groups in the PU sample. Polyurethanes obtained in the presence of the surfactants Triton X-100 and Triton X-305 were also obtained. The FTIR results were not enough to indicate that there was indeed the incorporation of surfactants in the synthesized samples, but the macroscopic structure of the PU was drastically modified. For the adsorption tests, the result was satisfactory only for low concentrations of surfactants. At high concentrations, the material failed to remove the surfactants efficiently. Therefore, based on the results obtained, it is concluded that the synthesis of polyurethanes from soybean vegetable oil has diversification and low cost, also allowing us a range of future studies.

Keywords: Hydroxylation; Polyol; Surfactants; Polyurethane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de reação de formação da ligação uretânica	3
Figura 2 - Estrutura molecular de um triglicerídeo.....	6
Figura 3 - Mecanismo de reação proposto para o processo de epoxidação de insaturações em cadeias carbônicas lineares via formação de perácido orgânico, seguida da abertura do anel oxirano.	8
Figura 4 - Representação da estrutura dos surfactantes.....	10
Figura 5 - Estabilização das gotículas de óleo com tensoativo não iônico por impedimento estérico.....	10
Figura 6 - Estrutura geral dos surfactantes Triton X.....	11
Figura 7 - Processo de refluxo utilizado na síntese do poliol.....	15
Figura 8 - Espectro no infravermelho do poliol obtido, com algumas bandas de absorção da amostra identificadas.....	20
Figura 9 - Esquema da estrutura das PU sintetizadas.....	23
Figura 10 - Espectros de FTIR das poliuretanas obtidas a partir do poliol sintetizado.....	24
Figura 11- Remoção dos surfactantes TX-100 e TX-305 pelas poliuretanas PU1, PU2 e PU-C.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura de polióis petroquímicos.....	4
Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.....	7
Tabela 3 - Lista de reagentes utilizados nos experimentos.....	14
Tabela 4 - Dados quantitativos utilizados na síntese das amostras de PU.....	18
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do poliol obtido.....	21
Tabela 6 - Imagens do processo de síntese e das poliuretanas obtidas.....	22
Tabela 7 - Bandas de absorção das poliuretanas obtidas pela técnica de FTIR.....	24
Tabela 8 - Dados de q_e para os surfactantes Triton X-100 e Triton-305 em diferentes concentrações iniciais e diferentes PU (Continua).....	26
Tabela 8 - Dados de q_e para os surfactantes Triton X-100 e Triton-305 em diferentes concentrações iniciais e diferentes PU (Conclusão).....	26

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1	Polímeros.....	3
2.2	Poliuretanas.....	3
2.3	Polímeros ambientalmente amigáveis.....	4
2.4	Polióis obtidos a partir de óleos vegetais.....	5
2.5	Poliuretanas a partir de polióis vegetais.....	9
2.6	Surfactantes.....	9
2.6.1	Surfactantes da série Triton X.....	11
2.7	Adsorção.....	12
2.7.1	Uso das poliuretanas de óleo vegetal para a remoção de contaminantes.....	13
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
3.1	Materiais e soluções.....	14
3.2	Síntese de Polióis a partir do óleo de soja.....	15
3.3	Caracterização dos polióis sintetizados.....	16
3.3.1	Determinação do índice de acidez.....	16
3.3.2	Determinação do índice de hidroxila.....	16
3.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	17
3.4	Síntese das Poliuretanas.....	17
3.4.1	Estudos de adsorção.....	18
3.4.1.1	Preparo das soluções estoque.....	18
3.4.1.2	Avaliação do potencial de adsorção das poliuretanas.....	18
3.4.1.3	Determinação da quantidade adsorvida.....	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
4.1	Caracterização do poliol.....	20
4.2	Síntese das poliuretanas a partir do poliol obtido.....	22
4.3	Avaliação do potencial de adsorção das poliuretanas.....	25
5	CONCLUSÃO.....	28
	REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são substâncias formadas pela união de vários monômeros por meio de reações químicas, sendo classificados quanto aos tipos de monômeros e a forma como é encontrado na natureza, podendo ser de origem sintética, como os plásticos, ou natural, como a quitina. Os materiais poliméricos apresentam como características a estabilidade química e microbiológica proporcionadas pelas longas cadeias de hidrocarbonetos unidos por ligações covalentes, que são fortes e difíceis de serem rompidas, o que dificulta a degradação por microrganismos. (KLRBAS; KESKIN; GÜNER, 1999; TORIKAI; HASEGAWA, 1999).

Dentre as principais vantagens dos polímeros quando comparados a outros tipos de materiais estão a facilidade de produção, a resistência à corrosão, são bons isolantes elétricos e térmicos, além de que alguns polímeros podem ser reciclados. Apesar das inúmeras vantagens destes materiais, a alta produção movida pela demanda de consumo e o consequente descarte incorreto destes materiais, afetam diretamente os ecossistemas, prejudicando a vida de seres vivos que residem nesses locais (MANRICH, 2005; NASCIMENTO et al., 2014).

Nesse contexto apresentado, a preocupação com as questões ambientais tem levado a indústria química de polímeros a buscar novas matérias-primas provenientes de fontes renováveis a fim de obter produtos de baixo custo e ambientalmente mais amigáveis, cujas propriedades sejam similares ou melhores àquelas dos polímeros disponíveis no mercado. Nessa vertente, há um interesse crescente em relação às poliuretanas (PU) com propriedades biodegradáveis ou ambientalmente amigáveis, principalmente considerando que estas provoquem um menor impacto ambiental (SANTOS, 2003; PILLAI et al., 2016).

As PUs são polímeros que apresentam os grupos funcionais uretanos e são normalmente produzidas pela reação de um isocianato polifuncionalizado com um poliol, podendo este poliol variar de acordo com sua natureza química, massa molecular e funcionalidade. A síntese destes polióis pode ser realizada utilizando óleos vegetais como precursores, que se apresentam como uma matéria-prima com alta viabilidade em substituição ao petróleo, pois são obtidos a partir de fontes renováveis que se encontram em abundância no planeta, possuindo diversificação e baixo custo, além de apresentarem vantagens econômicas, energéticas e ambientalmente amigáveis (VILAR, 2000; LLIGADAS *et al.*, 2010).

Dentre as inúmeras aplicações reconhecidas para as PU, tais como produção de espumas para colchões, travesseiros, assentos de automóveis, isolantes térmicos de paredes e refrigeradores, isolantes acústicos, estas têm demonstrado alto potencial para remoção de

contaminantes de recursos hídricos. Um exemplo desses contaminantes que tem sido alvo de preocupação ambiental são os surfactantes.

Os surfactantes são substâncias muito utilizadas no preparo de emulsões e detergentes devido à capacidade de reduzir a tensão superficial e a taxa de evaporação da água, além de possibilitar a solubilização de compostos orgânicos em água. Dentre os surfactantes, aqueles de caráter não iônico são os que interagem mais fracamente com as moléculas de água quando comparados aos surfactantes aniônicos e catiônicos, com isso tornam-se persistentes em corpos hídricos. Além disso, a espuma formada sobre a superfície da água diminui a penetração dos raios solares e reduz a quantidade de oxigênio dissolvido, provocando a morte de animais e plantas aquáticas (DALTIM, 2011; FELIPE et al., 2016). Esses aspectos tornam necessários o desenvolvimento de metodologias de remoção desses compostos de matrizes aquosas e as PU podem ser investigadas como potenciais adsorventes, como mostram, por exemplo, os trabalhos desenvolvidos utilizando-as na adsorção de acaricidas (SHAHAWI; ALDHAHERI, 1996), corantes (CHOW; BRANAGH; CHANCE, 1990; SANTOS et al., 2000) e fenóis (RZESZUTEK; CHOW, 1998).

A adsorção é um método que vêm sendo desenvolvido em prol da gestão de recursos hídricos e a qualidade de vida, com metodologias sustentáveis. Dentre os materiais utilizados na adsorção, pode-se citar os adsorventes naturais (carvão ativado, zeólitos e argilas), adsorventes obtidos de resíduos agrícolas e os adsorventes obtidos a partir de resíduos industriais. Poliuretanas têm surgido com uma classe de adsorventes para diferentes tipos de contaminantes, tanto com material de ação única ou como suporte e/ou matriz para outros tipos de materiais. Estes métodos envolvendo PU têm despertado o interesse de pesquisadores, revelando-se como uma ferramenta útil em vários setores pela sua aplicação prática na indústria e na proteção ambiental (LIU; LEE, 2014; NASCIMENTO et al., 2014).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo produzir poliuretanas produzidas a partir de polioliol obtido do óleo vegetal de soja para adsorção de surfactantes não iônicos em meio aquoso.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros

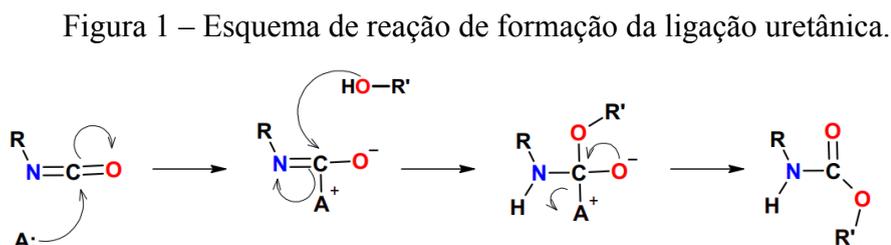
Os polímeros são substâncias formadas pela união de monômeros que se ligam por meio de ligações covalentes. O termo polímero deriva do grego *poli* “muitas” e *meros* “partes”. Os meros são as unidades que se repetem ao longo da cadeia de um polímero. Logo, um monômero é uma molécula que dará origem aos “meros”, e o polímero é constituído por vários “meros”. A polimerização é a reação na qual se dá a formação dos polímeros e o grau de polimerização refere-se ao número de monômeros de uma cadeia polimérica (CANEVAROLO JR., 2002).

A classificação dos polímeros se dá quanto aos tipos de monômeros e quanto à sua natureza. Quanto aos tipos de monômeros, pode-se classificá-los em homopolímeros e copolímeros, sendo os homopolímeros formados a partir da soma de sucessiva de monômeros idênticos e os copolímeros aqueles formados por mais de um tipo de monômero. Os polímeros podem ser de origem sintética, geralmente derivados do petróleo, ou de origem natural, como o amido, a borracha derivada do látex e a celulose (HAGE JR., 1998).

2.2 Poliuretanas

As poliuretanas (PU) são polímeros de estruturas heterogêneas cuja composição varia conforme ao seu respectivo uso, entretanto, essa classe de polímeros é caracterizada pelo grupo funcional uretano presente na unidade de repetição do polímero. Estas substâncias são normalmente produzidas pela reação de um isocianato di ou polifuncional alifático, aromático, ciclo alifático ou policíclicos, com um polioliol, que varia de acordo com sua natureza química, massa molecular e funcionalidade (CREGUT, 2013).

A Figura 1 apresenta o esquema de reação de um isocianato com um álcool para a obtenção da uretana:

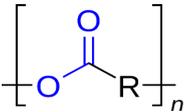
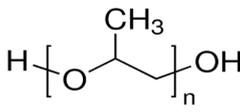
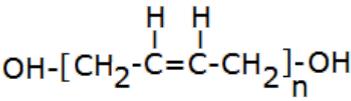


Fonte: Da autora (2022).

Os polióis petroquímicos utilizados convencionalmente para síntese de poliuretanas geralmente são de poliésteres ou poliésteres hidroxilados, polipropileno glicol ou, recentemente, o polibutadieno líquido hidroxilado (VILAR, 2000).

A Tabela 1 apresenta as estruturas dos principais polióis petroquímicos:

Tabela 1 – Estrutura de polióis petroquímicos.

Substância	Estrutura
Poliéster	
Polipropileno glicol	
Polibutadieno líquido hidroxilado	

Fonte: Da autora (2022).

Os polióis que apresentam massa molar entre 1000 e 6000 g/mol, cujas funcionalidades entre 1,8 e 3,0 darão origem a espumas flexíveis e elastômeros. Já os polióis de cadeia curta que apresentam massa molar entre 250 e 1000 g/mol e alta funcionalidade, produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alto desempenho (LEMOS, 2005).

Devido à grande variedade de compostos hidroxilados e isocianatos, é possível obter uma grande variedade de poliuretanas com propriedades físico-químicas distintas. (VILAR, 2000).

2.3 Polímeros ambientalmente amigáveis

A preocupação com as questões ambientais tem levado a indústria química de polímeros a buscar novas matérias-primas provenientes de fontes renováveis a fim de obter produtos de baixo custo e ambientalmente mais amigáveis, buscando, adicionalmente,

alcançar propriedades similares ou melhoradas em relação àqueles polímeros já utilizados no mercado (PILLAI et al., 2016).

O termo “polímero verde” tem sido atribuído aos polímeros que outrora eram sintetizados a partir de matéria-prima proveniente de fontes fósseis, mas devido a avanços tecnológicos, passaram também a ser sintetizados a partir de matéria-prima renovável. Já os polímeros biodegradáveis podem ser considerados os polímeros nos quais a degradação ocorre por microrganismos, como por exemplo bactérias, fungos e algas. Podem ser provenientes de fontes naturais renováveis ou serem sintetizados por bactérias a partir de pequenas moléculas (BRITO et al., 2011). No entanto, ainda que estes polímeros verdes sejam obtidos a partir de fontes renováveis, podem causar danos ambientais assim como os polímeros comuns, pois são estruturalmente equivalentes aos de origem petroquímica.

Há um interesse crescente em relação às poliuretanas com propriedades biodegradáveis ou ambientalmente amigáveis, principalmente considerando que estas provoquem um menor impacto ambiental. A ASTM (*American Society for Testing and Materials*), através do comitê para plásticos degradáveis ambientalmente, tem proposto métodos de análises da biodegradação de polímeros. Entre eles está a compostagem, um processo de gerenciamento que controla a decomposição e a transformação de matérias biodegradáveis em substância chamada composto, húmus ou matéria orgânica estabilizada (SANTOS, 2003).

Os óleos vegetais, formados por triglicerídeos de ácidos graxos, se apresentam como uma matéria-prima com alta viabilidade no uso como plataforma para síntese de poliuretanas. Os óleos vegetais são obtidos a partir de fontes renováveis que se encontram em abundância no planeta, possuindo diversificação e baixo custo, além de apresentarem vantagens econômicas, energéticas e ambientalmente amigáveis (LLIGADAS et al., 2010).

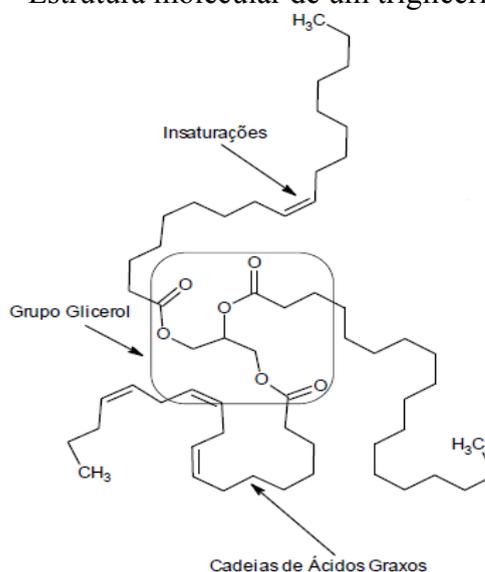
2.4 Polióis obtidos a partir de óleos vegetais

A obtenção de polióis a partir de óleos vegetais é uma excelente alternativa para produção de biomateriais e biocompósitos, visto que a reação de hidroxilação dos triacilgliceróis apresenta-se como uma rota sintética simples e economicamente viável (HILL et al., 2000).

Uma molécula de triglicerídeo, como a mostrada na Figura 2, presente na composição do óleo de soja, é formada pela substituição dos hidrogênios das hidroxilas da molécula de

glicerol por cadeias carbônicas derivadas de ácidos graxos com número de átomos e insaturações variadas (PONTEL, 2016).

Figura 2 - Estrutura molecular de um triglicerídeo.



Fonte: PONTEL (2016).

No óleo de soja, por exemplo, os triglicerídeos possuem cadeias de ácidos graxos saturadas e insaturadas, e sua composição depende de vários fatores externos, como tipo de soja, tipo de solo, condições climáticas e colheita, enquanto os tipos de ácidos graxos no triglicerídeo do mesmo óleo podem diferir de molécula para molécula. A Tabela 2 apresenta a composição do óleo de soja em relação aos tipos de ácidos graxos formadores dos triacilgliceróis.

Tabela 2 - Composição dos ácidos graxos do óleo de soja.

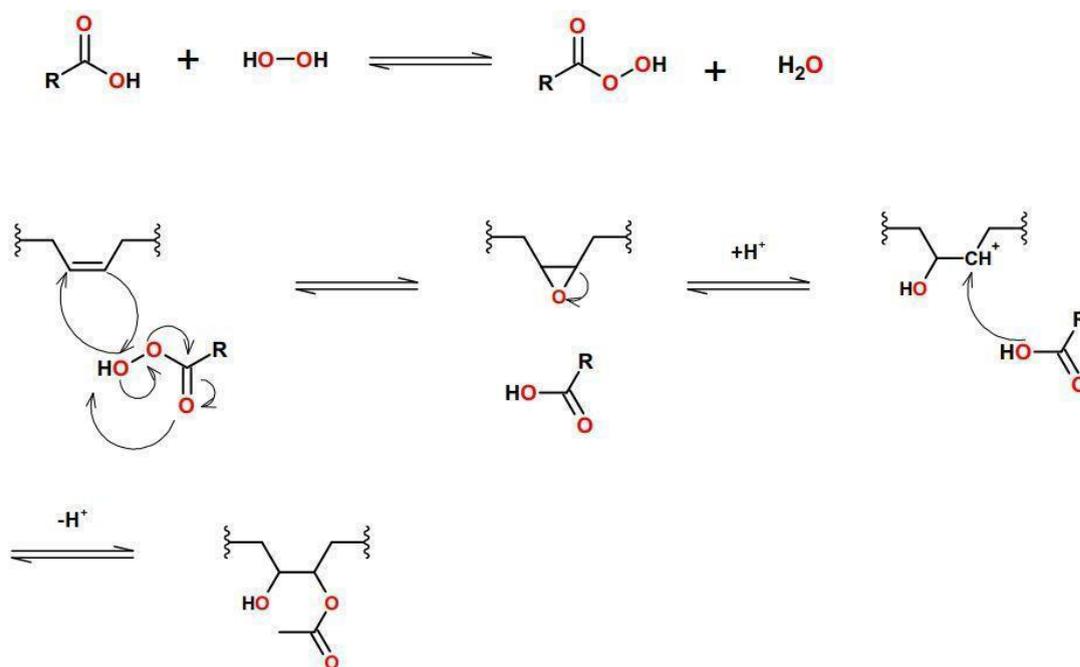
Ácido graxo	Composição (%)
Saturados	
Mirístico	Traços
Palmítico	9,0 a 14,5
Estearico	2,5 a 5,0
Araquídico	Traços
Behênico	Traços
Lignocérico	Traços
Monoinsaturados	
Palmitoleico	Traços
Oleico	18,0 a 34,0
Poli-insaturados	
Linoléico	45,0 a 60,0
Linolênico	3,5 a 8,0

Fonte: AMARAL et al. (2006).

O óleo de soja apresenta uma elevada composição de ácidos graxos insaturados, mostrando-se um material de grande interesse para a produção de polióis. Os óleos vegetais podem ser utilizados para a obtenção de polióis por meio da inserção de grupos hidroxilas em substituição às ligações insaturadas presentes na estrutura desses óleos. A reação mais empregada para a produção de óleos vegetais hidroxilados é a de abertura do anel oxirano das moléculas de triacilgliceróis epoxidados, podendo este processo ocorrer em duas etapas (NETA, 2011).

A primeira etapa é a epoxidação das ligações duplas dos óleos vegetais empregando ácido peracético ou perfórmico, gerado in situ, conforme pode-se observar na Figura 3:

Figura 3 - Mecanismo de reação proposto para o processo de epoxidação de insaturações em cadeias carbônicas lineares via formação de perácido orgânico, seguida da abertura do anel oxirano.



Fonte: Da autora (2022).

A segunda etapa consiste na abertura do anel oxirano, catalisada por ácido, com metanol, dando origem a um polioli metoxilado. Essa conversão de grupos epóxidos em hidroxilas também pode ser realizada por outras reações como hidrogenação catalítica (originando polióis hidrogenados), reação com ácido clorídrico ou bromídrico (originando polióis halogenados), com água e catalisada por ácido (formando dióis), ou com álcoois mono ou polifuncionais (LEMOS, 2005).

Dependendo das condições do meio reacional, pode-se obter tanto polióis com alta funcionalidade de hidroxilas (grande número de grupos hidroxilas introduzidas na cadeia) ou polióis com conversão parcial, ou seja, com baixa conversão de duplas ligações e com poucos radicais hidroxilas introduzidas na cadeia. No entanto, para que os polióis tenham importância industrial na preparação de polímeros, como as poliuretanas, é usualmente requerido que possuam baixa viscosidade e um alto teor de hidroxila (HILL et al., 2000; CLEMENTE et al., 2014).

2.5 Poliuretanas a partir de polióis vegetais

Os constituintes considerados essenciais dos poliuretanos são o poliol e o diisocianato e, atualmente, alguns esforços vêm sendo realizados com intuito de substituir os polióis sintéticos provenientes do petróleo por óleos vegetais naturais ou seus derivados, obtendo-se uma gama de produtos com menor custo (YEGANEH, 2004).

Petrovic et al. (2002) estudaram a obtenção de poliuretanas a partir do óleo de soja, onde avaliaram o efeito da variação do índice de isocianato (razão molar $^{[OH]}/_{[NCO]}$) e da densidade de reticulação nas propriedades físicas e mecânicas de poliuretanas de poliol de óleo de soja metoxilado.

O estudo mostrou que o grau de inchamento em tolueno das poliuretanas aumentou entre 52-206% com o índice de isocianato de 1,05 a 0,4. Os polímeros preparados com o índice de isocianato de 1,05 a 0,8 apresentaram comportamento vítreo e enquanto os preparados com os índices 0,8 a 0,4, apresentaram comportamento elástico. A temperatura de transição vítrea dos sistemas diminuiu entre 64°C-7°C, a resistência à tração variou entre 47-0,3 MPa, a elongação na ruptura entre 7%-232%.

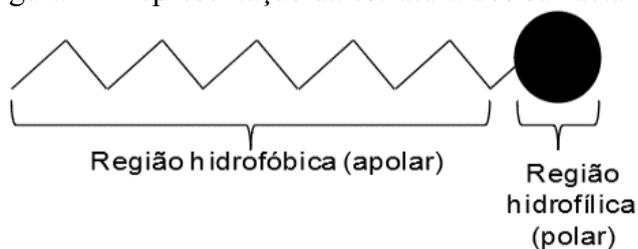
Estes e outros estudos apontam que as PU obtidas a partir do óleo de soja oferecem materiais com uma gama de propriedades. Levando em consideração as reações de hidroxilação, podem ser obtidos polióis com diversas estruturas químicas e funcionalidades, permitindo assim a síntese de poliuretanas com aplicabilidade diversas.

2.6 Surfactantes

Os surfactantes, também conhecidos como tensoativos, têm seu nome derivado da expressão “*surface active agent*”, que significa agente de atividade superficial (NITSCHKE; PASTORE, 2002).

Os surfactantes são substâncias anfipáticas, ou seja, formadas por uma região hidrofóbica e outra hidrofílica, como mostra a Figura 4. Além disso, apresentam a capacidade de gerarem agregados na forma de micelas, sendo a concentração micelar crítica (*cmc*) definida como a concentração mínima na qual há início da formação destes agregados. Estas características conferem aos mesmos diversas propriedades, como detergência, emulsificação, capacidade espumante e de dispersão de fases, que os tornam adequados para aplicações diversas, sendo encontrados geralmente em produtos de limpeza, higiene pessoal e em cosméticos (DESAI; BANAT, 1997).

Figura 4 - Representação da estrutura dos surfactantes.



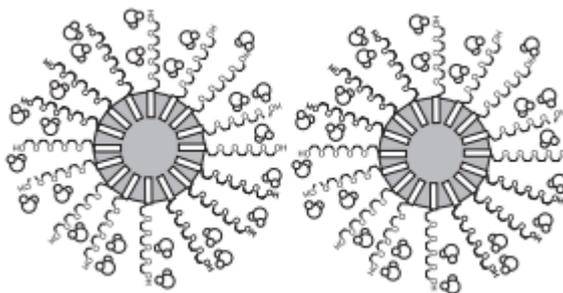
Fonte: FERREIRA (s.d)

Os surfactantes podem ser classificados conforme a sua origem (sintético ou natural) ou ainda de acordo com sua carga elétrica, sendo classificados como aniônicos, catiônicos, não iônicos e zwitteriônicos (DALTIM, 2012).

Nos surfactantes aniônicos e catiônicos, as cargas responsáveis pela solubilidade em água se encontram concentradas em poucos átomos, enquanto nos não iônicos essas cargas líquidas não estão presentes, formando-se dipolos permanentes na estrutura do grupo polar do surfactante. Isso faz com que os surfactantes aniônicos e catiônicos interajam melhor com as moléculas de água, por meio de interações íon-dipolo entre a água e os grupos carregados dos surfactantes, mais intensas do que as interações do tipo dipolo permanente-dipolo permanente entre moléculas de água e grupos cabeça dos surfactantes não iônicos (ROSENBER; RON, 1999).

Sabe-se também que a principal aplicação dos surfactantes é a preparação de emulsões, sendo que nos surfactantes de caráter não iônico, a estabilização das emulsões ocorre por impedimento estérico de suas moléculas, as quais apresentam partes polares normalmente longas, como mostra a Figura 5 (DALTIM, 2012).

Figura 5 - Estabilização das gotículas de óleo com tensoativo não iônico por impedimento estérico.



Fonte: DALTIM (2012).

Grande parte dos surfactantes produzidos atualmente são obtidos a partir de derivados do petróleo e podem impactar negativamente o meio ambiente. A presença de surfactantes nos corpos hídricos é capaz de reduzir a tensão superficial da água, além de aumentar a solubilidade de diversos compostos orgânicos hidrofóbicos. A espuma formada sobre a superfície da água além de ser um indicativo visual de contaminação, pode diminuir a penetração dos raios solares, reduzir a solubilidade do oxigênio, provocando a morte de micro-organismos, peixes e plantas aquáticas (FELIPE et al., 2016).

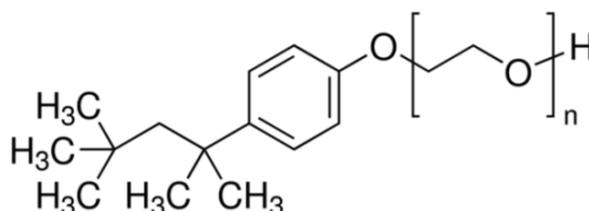
Devido aos problemas ocasionados pela contaminação de recursos hídricos por essa classe de substâncias, há uma crescente preocupação por produzir surfactantes de baixo impacto ambiental, biodegradáveis e menos tóxicos que aqueles derivados de petróleo, assim como desenvolver novos meios de remoção desses contaminantes.

2.6.1 Surfactantes da série Triton X

Os surfactantes da série Triton X são compostos aromáticos não iônicos amplamente utilizados como emulsificantes e estabilizantes em produtos de limpeza, cosméticos e tinturas de capilares, além de estarem presentes nos laboratórios de biologia molecular como detergentes para aumentar a permeabilidade ou extração de proteínas ou organelas celulares (KIM et al., 2019; RAMÍREZ-ARIAS; MORENO-PIRAJÁN; GIRALDO, 2020).

Os Triton X apresentam fórmula molecular $C_8H_{17}C_6H_4(OCH_2CH_2)_n$, onde n representa o número médio de óxidos de etileno presente no monômero de surfactante (KOCHKODAN; MAKSIN, 2020). A estrutura geral dessa classe de surfactantes está expressa na Figura 6:

Figura 6 - Estrutura geral dos surfactantes Triton X



Fonte: KOCHKODAN; MAKSIN (2020).

O Triton X-100, é um surfactante cuja composição pode variar dependendo do método de síntese, sendo vendido comercialmente como uma mistura de moléculas cujo número de óxidos de etileno médio (n) varia de 9 a 10. O Triton X-305, que também é uma mistura de

moléculas, é composto por um n de 30, sendo vendido como uma solução de 70% m/m em água (DOW, s.d; SIGMA ALDRICH, s.d).

Apesar da variedade de produtos cujas formulações contém os surfactantes Triton X, essas substâncias podem causar uma série de problemas ao ambiente e à fauna do local contaminado. Além disso, são considerados disruptores endócrinos e podem afetar a saúde reprodutiva das mulheres (ESTEBAN-ARRANZ et al., 2021).

2.7 Adsorção

Entende-se por adsorção o fenômeno em que uma dada espécie química se transfere espontaneamente para a região da interface de um sistema, tornando sua concentração relativa nessa região superior àquela nas fases que formam a interface. Em geral, interfaces de sistemas do tipo sólido-fluido apresentam elevada capacidade de adsorção para diferentes tipos de contaminantes (MYERS, 1999).

Assim, a adsorção pode ser entendida também como uma operação de transferência de massa, onde pode-se avaliar a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram relativamente em maior quantidade sobre a interface, quanto maior for a área superficial específica do material, maior tende a ser a capacidade de adsorção. Neste processo, o adsorvato é definido como a substância que fica retida na superfície de um sólido, denominado de adsorvente (NASCIMENTO et al. 2014).

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três aspectos: estérico, equilíbrio e cinético. Para o aspecto estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, permitindo que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os aspectos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, em relação a outros compostos, via formação de interações intermoleculares entre o adsorvato e o adsorvente. Já o aspecto cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies no filme líquido formado sobre a superfície do adsorvente bem como no interior dos seus poros (DO, 1998).

Ademais, pode-se dividir o fenômeno de adsorção quanto à intensidade das forças envolvidas no processo em adsorção física e adsorção química. A fisissorção pode ser entendida como o processo de adsorção física e ocorre em toda superfície adsorvente de

maneira rápida e reversível, sendo que a ligação entre adsorvato e adsorvente é do tipo van der Waals, ou seja, esta força envolvida é considerada fraca (FOUST, 1992; NASCIMENTO et al, 2014) e a energia liberada neste processo está na mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação, sendo na maioria das vezes um processo reversível (PORPINO, 2009; ATKINS e DE PAULA, 2008).

Já a adsorção química, conhecida como quimissorção, é altamente específica, ou seja, só são adsorvidas moléculas capazes de se ligar ao sítio ativo do adsorvente. Logo, a partir dessa informação é possível concluir que há interação química entre as moléculas, resultando em reações químicas que podem ser irreversíveis (FOGLER, 2002). Além disso, a variação de entalpia de adsorção pode ser considerada superior àquela da adsorção física, estando na mesma ordem de grandeza da energia de uma reação química. (ALMEIDA, 2010; ATKINS e DE PAULA, 2008).

2.7.1 Uso das poliuretanas de óleo vegetal para a remoção de contaminantes

Estudos recentes mostraram que a persistência de contaminantes como surfactantes, corantes, entre outros, em corpos hídricos podem ser agressivos ao meio ambiente, uma vez que podem causar danos à fauna. Além disso, esses contaminantes podem ser também disruptores endócrinos e alguns corantes podem ser cancerígenos e tóxicos.

O processo de adsorção é uma das técnicas eficazes empregadas para a remoção de contaminantes em efluentes e, atualmente, o material que apresenta excelente capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado para o tratamento de efluentes, é o carvão ativado. No entanto, este material apresenta um elevado custo de fabricação inviabilizando o seu uso para o tratamento de grandes quantidades de efluentes (EL-SAYED, 2011).

Uma das alternativas utilizadas como adsorventes são as PU, que são uma família de polímeros facilmente encontrados comercialmente com boa resistência química e térmica, mostrando resultados promissores por possuírem boa permeabilidade, baixa densidade e alta porosidade (SILVA et al., 2020). Logo, estudos mostram o potencial adsorvente dessa classe de polímero, como por exemplo os trabalhos desenvolvidos utilizando-as na adsorção de acaricidas (SHAHAWI et al., 1996), corantes (SANTOS et al., 2000; CHOW et al., 1990) e fenóis (RZESZUTEK, 1998).

Cangemi, (2006) investigou a adsorção de corante empregando em curtume (C.I. Acid Orange 61), tanto pela espuma de poliuretano (PU) derivada do óleo de mamona, como pela espuma PU derivada de petróleo. Os resultados obtidos puderam demonstrar a viabilidade em

se fazer um pré-tratamento dos efluentes contaminados usando como material adsorvente as espumas de poliuretano. Observou-se a adsorção do corante por ambas as espumas, porém com uma porcentagem superior para as espumas comerciais. No entanto, é válido ressaltar que, no caso da espuma derivada do óleo de mamona, sua estrutura química a torna suscetível ao ataque de microrganismos, podendo ser considerada um polímero com características biodegradáveis (NETA, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e soluções

Tabela 3 - Lista de reagentes utilizados nos experimentos.

Reagente	Fórmula	Pureza	Fabricante
Acetona	C_3H_6O	99,5 %	Synth
Ácido Acético	CH_3COOH	99,7%	Cinética Química
Acetato de Etila	$C_4H_8O_2$	99,8%	Sigma Aldrich
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,0%	Isofar
Anidrido Acético	$C_4H_6O_3$	95,0%	Nuclear
Biftalato de Potássio	$C_8H_5KO_4$	99,5%	Vete
Bissulfito de Sódio	$NaHSO_3$	64,56%	Neon
Carbonato de Sódio 10% (v/v)	Na_2CO_3	99,5%	Synth
Etanol	C_2H_5OH	99,8%	Vetec
Éter Etilico	$(C_2H_5)_2O$	100%	Synth
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	98,0%	Synth
Peróxido de hidrogênio 30% (v/v)	H_2O_2	35,0%	Dinâmica
Piridina	C_5H_5N	99,4%	J. T. Baker
Sulfato de Sódio anidro	Na_2SO_4	99,5%	Synth
Tolueno	C_7H_8	98,5%	Nuclear
Triton X-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$	100%	Sigma-Aldrich
Triton X-305	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$	70,0%	Sigma-Aldrich

Fonte: Da autora (2022).

Para a síntese dos polióis foram utilizados os reagentes apresentados nessa Tabela 3.

Para o preparo das soluções aquosas, utilizou-se água deionizada e nas titulações ácido-base utilizou-se a fenolftaleína como indicador.

3.2 Síntese de Polióis a partir do óleo de soja

A primeira etapa da síntese consistiu na montagem do sistema de refluxo. Logo em seguida misturaram-se em um balão de fundo redondo de 250 mL, em temperatura ambiente, 20 g de óleo de soja, 27,0 mL de ácido acético, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, e 12 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Finalmente, adicionaram-se, lentamente, 18,0 mL de peróxido de hidrogênio. As adições foram realizadas sob agitação manual.

Posteriormente, o balão foi conectado a um condensador de refluxo e o sistema foi aquecido a 60 °C com agitação utilizando uma barra magnética. O balão foi imerso em banho de óleo sobre uma chapa de aquecimento, sendo o processo mantido por 6 horas. Todo o procedimento foi realizado dentro da capela de exaustão, como mostra a figura 7.

Figura 7 - Processo de refluxo utilizado na síntese do poliol.



Fonte: Da autora (2022).

Após desligar o sistema, teve-se como terceira etapa a retirada do balão de dentro do banho de óleo. A mistura foi transferida para o funil de separação e lavada com 5 porções de aproximadamente 10,0 mL de bissulfito de sódio 10% (m/m) para remoção do excesso de

H₂O₂. Em seguida, adicionaram-se 45,0 mL de acetato de etila e, na fase orgânica resultante, foram realizadas 7 lavagens com aproximadamente 5,0 mL cada com solução de Na₂CO₃ 10% (m/v) até alcançar a neutralização, que foi testada com solução de fenolftaleína. O sistema foi agitado e em seguida mantido em repouso até completar a separação de fases.

Depois da completa neutralização, foi recolhida a fase orgânica e adicionado aproximadamente 20 g de sulfato de sódio anidro, deixando o sistema em repouso até o dia seguinte. Com o auxílio de papel pregueado e um funil, a mistura foi filtrada e por fim levada ao rotaevaporador por 45 minutos, a 40 °C, para a remoção do solvente.

3.3 Caracterização dos polióis sintetizados

3.3.1 Determinação do índice de acidez

Para a titulação do poliol, preparou-se uma mistura de éter-etílico e etanol na proporção de 2:1, respectivamente, utilizando uma proveta. Em seguida, transferiu-se com uma pipeta volumétrica, 12,0 mL dessa mistura para cada uma das amostras de poliol (aproximadamente 2 g) contidas em erlenmeyers de 250 mL. Por fim, foram adicionadas 3 gotas de fenolftaleína em cada uma das amostras para posteriormente se realizar a titulação com a solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹, previamente padronizada.

O índice de acidez expresso em relação à quantidade (em mg) de KOH necessária para neutralizar um grama de amostra de poliol, foi obtido por meio da equação 3.1:

$$IA = \frac{m_{KOH}}{m_a} = \frac{n_{NaOH} \cdot M_{KOH}}{m_a} \quad (3.1)$$

onde n_{NaOH} é o número de mols de NaOH utilizado para neutralizar grupos ácidos no poliol no procedimento de titulação, M_{KOH} é a massa molar do hidróxido de potássio e m_a é a massa de amostra titulada.

3.3.2 Determinação do índice de hidroxila

A partir do método ASTM D2849 Method A adaptado, preparou-se o reagente acetilante. Com isso, transferiu-se 100,0 mL de piridina e 14,0 mL de anidrido acético para um béquer, a fim de se obter a solução final. Um volume de 10,0 mL do reagente acetilante

foi transferido com uma pipeta volumétrica para dentro de um balão de fundo redondo de 250 mL, juntamente com uma massa conhecida de polioliol.

Por fim, o balão de fundo redondo foi conectado ao condensador e mantido sob aquecimento em uma chapa aquecedora em banho-maria, a uma temperatura entre 85 e 90 °C, por 90 minutos.

Após o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, adicionaram-se 5,0 mL de água deionizada pelas paredes do condensador e 25,0 mL de acetona. A solução resultante, com adição de 3 gotas de fenolftaleína, foi transferida para um erlenmeyer para ser titulada com uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹.

A equação 3.2 foi utilizada para a determinação do índice de hidroxila, onde V_b e V_a são respectivamente, os volumes da solução de NaOH consumido para a titulação do branco e da amostra, IA é o índice de acidez e M_{KOH} é a massa molar do hidróxido de potássio.

$$IOH = \frac{[C_{NaOH} (V_b - V_a)] \cdot M_{KOH} \cdot 1000}{m_a} + IA \quad (3.2)$$

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRAfinity-1, no modo de reflexão total atenuada (ATR) com Transformada de Fourier. Os espectros foram situados na faixa entre 500 cm⁻¹ e 4000 cm⁻¹.

3.4 Síntese das Poliuretanas

Inicialmente foi preparado um sistema de aquecimento com a chapa aquecedora, banho e um termômetro. A temperatura da chapa foi mantida a 50 °C. Para esta etapa, foram realizadas três sínteses, sendo obtida uma amostra controle (PU-C), na ausência de surfactante, outra utilizando o surfactante Triton X-100 (PU-TX1) e a última utilizando o surfactante Triton X-305 (PU-TX2). A Tabela 4 apresenta as massas de polioliol, água e surfactante utilizadas para cada amostra sintetizada.

Tabela 4 - Dados quantitativos utilizados na síntese das amostras de PU.

Amostra	Massa pesada de polioliol (g)	Massa adicionada de água (g)	Massa adicionada de surfactante (g)
PU-C	0,5021	0,0120	-
PU-TX1	0,5258	0,0114	0,0120
PU-TX2*	0,5164	-	0,0385*

* Solução de TX-305 70% (m/m.)

Fonte: Da autora (2022).

Para a manutenção da proporção dos grupos OH do polioliol e dos monômeros de cada surfactante, utilizou-se um número de mols 100 vezes menor que a quantidade de grupos NCO disponíveis, utilizando a proporção $NCO/OH = 1$. Após a mistura dos componentes da Tabela 4, adicionaram-se aproximadamente 0,1545 g do diisocianato de tolueno (TDI) em cada uma das amostras.

Toda a mistura foi feita diretamente em um molde de silicone, sendo cada amostra agitada com um bastão de vidro por aproximadamente 5 minutos, mantendo-se os sistemas sob aquecimento. Todo o procedimento foi realizado dentro da capela de exaustão.

Por fim, as amostras foram levadas à estufa pelo tempo de 24 horas, a temperatura de 70 °C, para que ocorresse a cura do material, que foi então armazenado para as demais análises.

3.4.1 Estudos de adsorção

3.4.1.1 Preparo das soluções estoque

Inicialmente, prepararam-se soluções estoque dos surfactantes Triton X-100 (TX-100) e Triton X-305 (TX-305), sendo utilizado uma concentração de 20 vezes a *cmc* dos mesmos. Para isso, pesou-se 0,0647 g de TX-100 e 0,7085 g da solução concentrada de TX-305, que foram diluídos adequadamente em balões volumétricos de 25,00 mL.

3.4.1.2 Avaliação do potencial de adsorção das poliuretanas

Para a avaliação da capacidade adsortiva dos materiais, cortaram-se as PU em frações menores e pesaram-se 15,0 mg das PU em tubos falcon de 15 mL. Aos tubos foram adicionadas alíquotas de 0,050 ou 1,0 mL das soluções estoques dos surfactantes Triton

X-100 ou X-305 para a obtenção das soluções de trabalho nas concentrações de 1/10 e 2 vezes a *cmc* de cada surfactante, aos quais foram completados água deionizada até o volume final de solução de 10,0 mL. Os experimentos foram realizados em duplicata para cada PU e surfactante. As *cmcs* dos surfactantes Triton X-100 e Triton X-305 são 0,2 mM e 0,65 mM, respectivamente. (SIGMA ALDRICH, s.d)

Os tubos foram agitados por 10 minutos em agitador orbital e então acondicionados em uma câmara BOD Solar (SI-200) em temperatura constante de 25 °C, onde foram mantidos em repouso por 24 h. Após este período, os sobrenadantes foram colhidos e analisados em espectrofotômetros UV-Vis, no comprimento de onda (λ) de 275 nm, para a determinação da concentração de equilíbrio do surfactante na solução em contato com as PU.

3.4.1.3 Determinação da quantidade adsorvida

As concentrações dos surfactantes em todas as soluções analisadas foram determinadas por meio de uma curva analítica e a quantidade de surfactante adsorvida para as condições investigadas foi determinada pela equação 3.3:

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (3.3)$$

onde C_i é a concentração inicial do surfactante na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração do surfactante em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução (L). Já para determinação da porcentagem de remoção do surfactante, foi usado a equação 3.4:

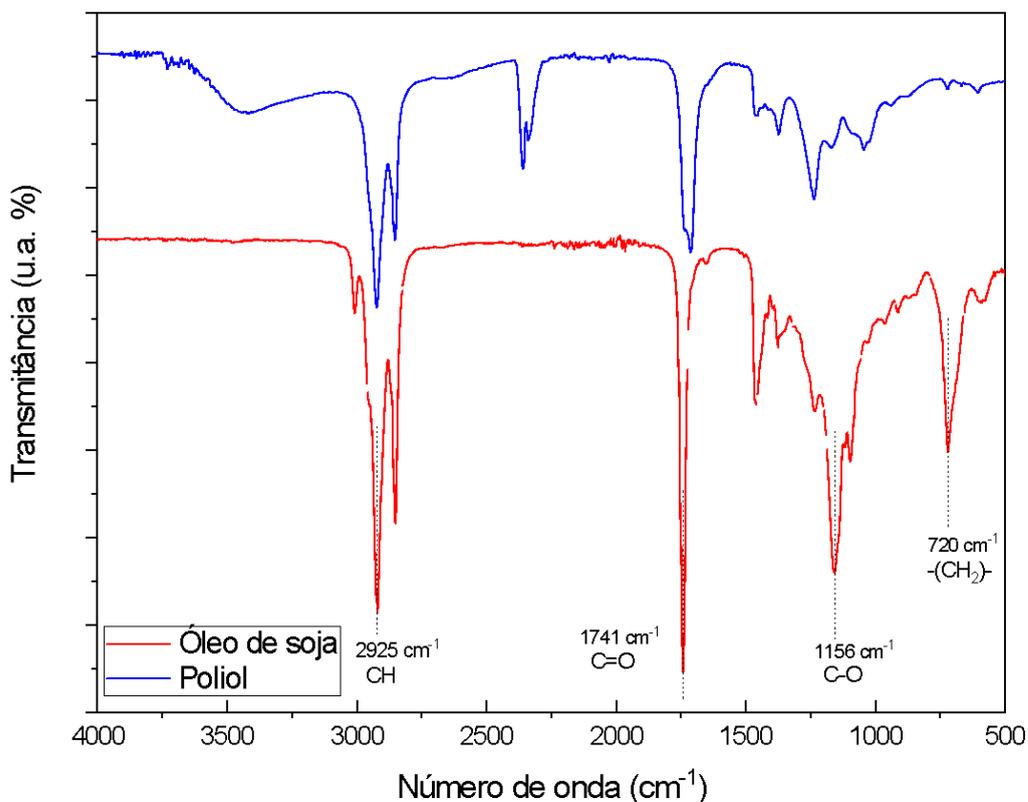
$$\%R = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \quad (3.4)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do polioli

A reação de hidroxilação dos triacilgliceróis pode ser confirmada pelo espectro de absorção no infravermelho obtido para o polioli, mostrado na Figura 8. O espectro do óleo de soja não hidroxilado também é mostrado para comparação.

Figura 8 - Espectros no infravermelho do polioli obtido e do óleo de soja, com algumas bandas de absorção identificadas.



Fonte: Da autora (2022).

Nota-se, no espectro do óleo de soja, a banda de absorção na região de 2925 cm⁻¹, a qual está associada às vibrações de deformação axial de átomos de hidrogênio ligados ao carbono de cadeias hidrocarbônicas alifáticas (C-H) do grupamento metila (-CH₃), enquanto a banda em 3009 cm⁻¹ está associada ao estiramento de ligação C-H de carbonos do tipo sp² (grupos insaturados).

A absorção em 1156 cm⁻¹ está associada às vibrações de deformação axial do grupo funcional (C-O) do grupo éster e a banda em 720 cm⁻¹ está associada às vibrações de deformação angular C-H com a presença da insaturação carbônica (-CH=CH-). Já a banda

com máximo de absorção em 1741 cm^{-1} está associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações com a presença do grupo carbonila (C=O) presentes nos grupos ésteres constituintes dos triacilglicerídeos.

Os valores obtidos acima no espectro, estão condizentes com os presentes na literatura para o óleo vegetal de soja convencional (FAVERO et al., 2017).

Quanto ao espectro do polioliol, observa-se que houve o surgimento da banda de absorção característica de grupos hidroxila na região de 3421 cm^{-1} , bem como o desaparecimento da banda em 3009 cm^{-1} , indicando que a reação de hidroxilação foi efetiva na síntese em questão, ou seja, a conversão das duplas ligações presentes nos triacilgliceróis do óleo de soja em grupamentos hidroxila foram eficazes na formação do polioliol acetato.

Podemos observar também que a região de 2922 cm^{-1} está relacionada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados ao carbono com a presença do hidrocarboneto alifático (C-H). Já a região de 1715 cm^{-1} está associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações do grupo carbonila do éster (C=O) e grupos acila introduzidos na reação de acetilação.

Os valores obtidos para o índice de acidez e índice de hidroxila na caracterização do polioliol sintetizado estão destacados na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do polioliol obtido.

Índice de acidez (mg de KOH g⁻¹)	Índice de hidroxila (mg de KOH g⁻¹)
154,15	198,63

Fonte: Da autora (2022).

Quanto ao índice de hidroxila, o valor encontrado se aproxima dos valores reportados por Costa (2017) e Silva (2018) para os polióis obtidos a partir de óleo de soja. Observa-se também um alto índice de acidez para o polioliol obtido. É válido ressaltar que altos valores de acidez residual de polióis obtidos da hidroxilação de triacilgliceróis podem estar associados a uma ineficiência no processo de purificação para eliminar o catalisador utilizado na síntese, aliado ao processo conhecido como “rancidez hidrolítica”, em que ocorre o aumento da concentração de ácidos graxos livres. Isso pode ser influenciado pela maior quantidade de catalisador usado na síntese do polioliol. Esse processo é favorecido pelo aquecimento e pela presença de água, condições nas quais ocorreram o processo de síntese e purificação das amostras obtidas nesse trabalho (PONTEL, 2016).

Em uma síntese anterior realizada neste projeto, o polioliol apresentou odor intenso e variação na coloração, características que podem ser consideradas indesejáveis na tecnologia de poliuretanas. Como segunda hipótese, tem-se que durante a reação de hidroxilação para obtenção do polioliol, os ácidos graxos livres ficaram concentrados, devido a hidrólise dos ésteres dos triacilgliceróis, ou até mesmo uma alta temperatura poderia ter favorecido essa reação de hidrólise. Entretanto, não foi este o caso do polioliol em questão, uma vez que este apresentou coloração amarelo bem claro e odor característico para tal material.

Logo, é válido ressaltar que alto índice de acidez e a coloração podem estar relacionados com a purificação da amostra ou até mesmo a temperatura do sistema, uma vez que um polioliol com elevado índice de acidez pode apresentar uma coloração mais clara ou mais escura, associado a um forte odor e neste caso, a cor é o principal parâmetro indicador de eficiência na síntese.

4.2 Síntese das poliuretanas a partir do polioliol obtido

A Tabela 6 apresenta as imagens obtidas das poliuretanas sintetizadas:

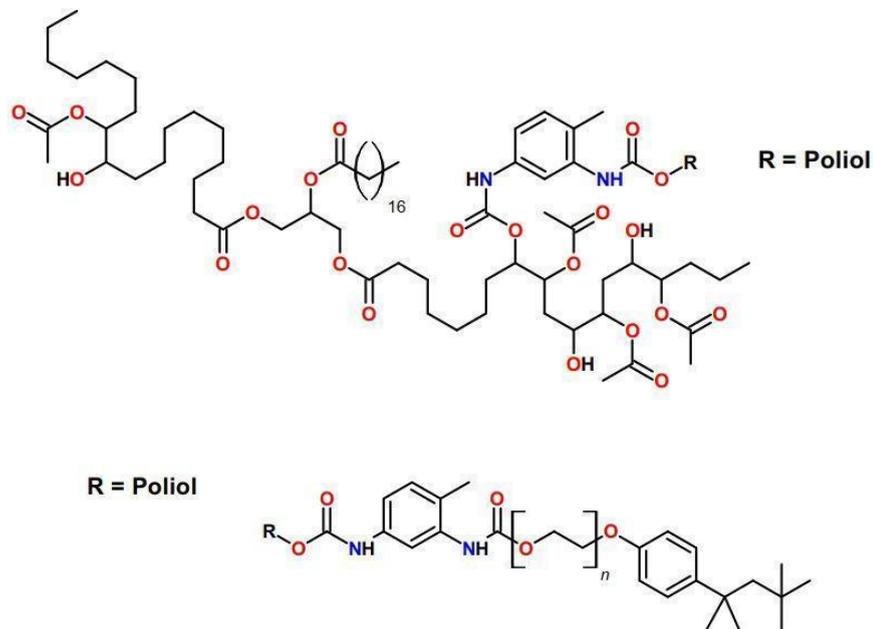
Tabela 6 - Imagens do processo de síntese e das poliuretanas obtidas.

Amostra	PU-C	PU-TX1	PU-TX2
Identificação da amostra	(PU1_(POS-03-6h-2 0210811)_Lau)	(PU3_(POS-03-6h-2 0210811)_Lau)	(PU2_(POS-03-6h-2 0210811)_Lau)
Após a mistura dos reagentes			
Durante o procedimento de síntese			
Após a retirada da estufa			

Fonte: Da autora (2022).

Na Figura 9 estão apresentadas esquemas das estruturas simplificadas das PU

Figura 9 – Esquema da estrutura das PU sintetizadas.



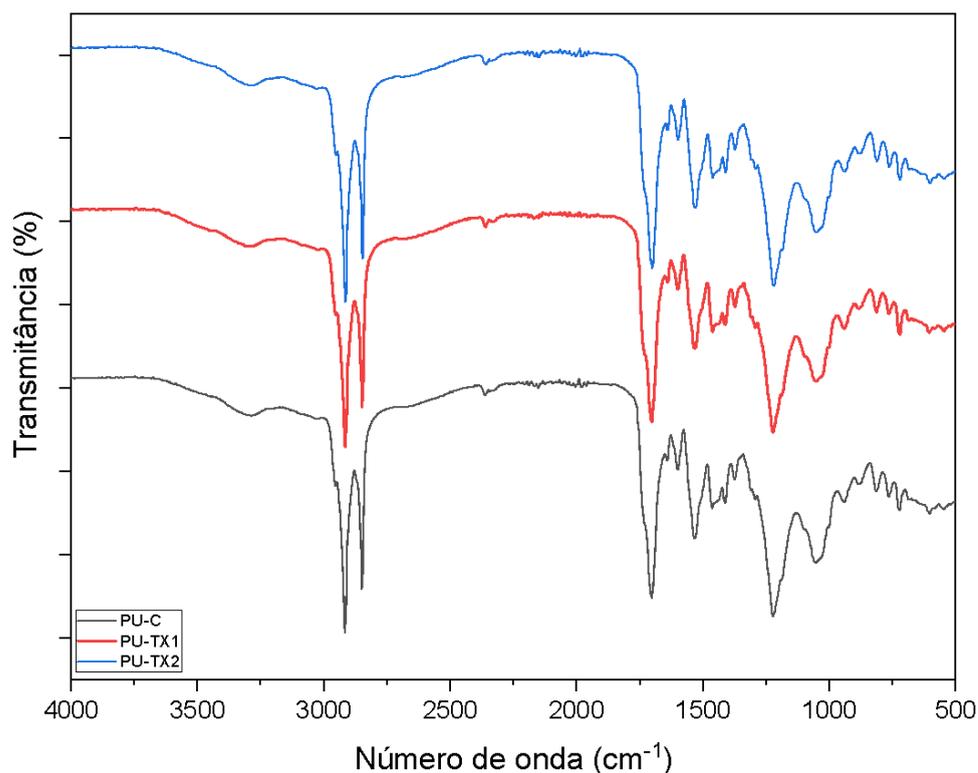
Fonte: Da autora (2022)

A partir das imagens presentes na Tabela 6, observou-se a formação de espuma nas três amostras. Quanto ao aspecto morfológico, estas se apresentaram semelhantes quanto a sua rigidez e coloração amarelada. Tratando-se da porosidade, em termos macroscópicos, percebe-se que a amostra controle apresentou poros maiores e menos espaçados, enquanto a amostra PU-TX1 apresentou poros menores e mais espaçados quando comparada com a amostra PU-TX2.

É válido ressaltar que são consideradas amostras morfológicamente interessantes uma vez que estas apresentaram caráter sólido e ausência de odor forte, com formação de espuma e rigidez a ponto de possibilitar que fossem fracionadas para o uso nos estudos subseqüentes.

A Figura 10 apresenta os espectros obtidos de FTIR para as amostras referidas e a Tabela 7 apresenta as principais bandas de absorção identificadas.

Figura 10 - Espectros de FTIR das poliuretanas obtidas a partir do polioli sintetizado.



Fonte: Da autora (2022).

Tabela 7 - Bandas de absorção das poliuretanas obtidas pela técnica de FTIR.

Banda de absorção (cm ⁻¹)	Grupo químico
3295	O-H
2915	C-H
2362	CO ₂
1698	C=O
1218	C-O
1047	C-O-C

Fonte: Da autora (2022).

Na região de 1698 cm⁻¹ encontra-se o estiramento (C=O) dos grupos éster e uretano, e a ausência de bandas na região de 2000-2300 cm⁻¹ confirma que todos os grupos isocianato estiveram envolvidos na reação e que não existem grupos isocianatos significantes na amostra de poliuretano (CARVALHO *et al.*, 2009).

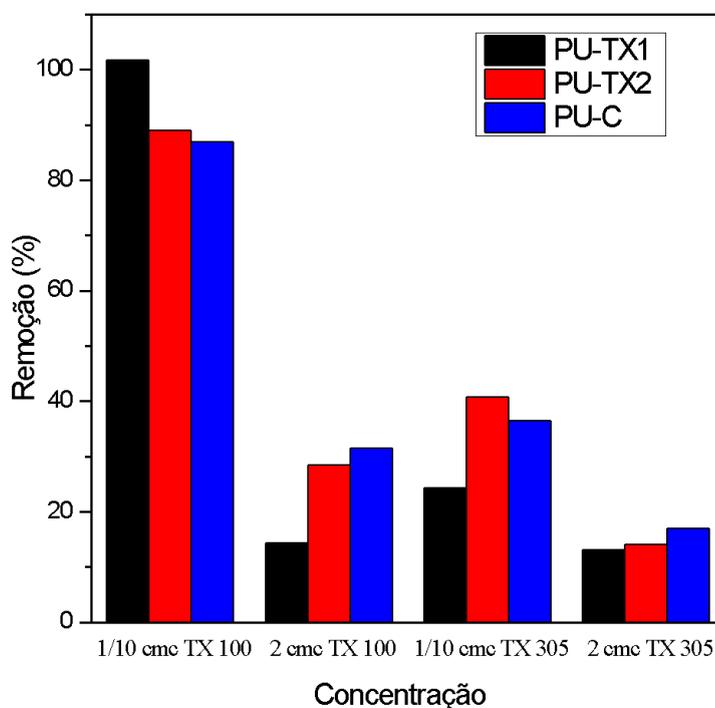
Ao analisar a banda na região de 3295 cm^{-1} , podemos observar uma considerável redução comparada com o espectro obtido para o polioli e, segundo Neta (2011), a ausência dessa banda indica a formação de poliuretana. Entretanto, a diferença nessa região de uma poliuretana para outra é pequena, e os espectros obtidos além de serem parecidos, possuem bandas na mesma posição. Contudo, tal semelhança não permite através dos resultados obtidos, indicar que ocorreu a efetiva incorporação dos surfactantes em questão.

Experimentos de adsorção de surfactantes têm alto potencial para mostrar o papel de surfactantes nas poliuretanas sintetizadas e são discutidos na seção seguinte.

4.3 Avaliação do potencial de adsorção das poliuretanas

Os dados obtidos para avaliação do potencial de adsorção das poliuretanas frente aos surfactantes TX100 e TX305, expressos em porcentagem de remoção para diferentes concentrações dos surfactantes, estão expressos na Figura a seguir:

Figura 11 - Remoção dos surfactantes TX-100 e TX-305 pelas poliuretanas PU-TX1, PU-TX2 e PU-C.



Fonte: Da autora (2022).

Na Tabela 8 estão contidas as concentrações iniciais das soluções de surfactante e os valores de q_e para cada avaliação experimental.

Tabela 8 - Dados de q_e para os surfactantes Triton X-100 e Triton-305 em diferentes concentrações iniciais e diferentes PU (Continua).

Material	Surfactante	Concentração inicial (mg g⁻¹)	q_e (mg g⁻¹)
PU-1	Triton X-100	11,24 (cmc/10)	7,60
PU-2			6,83
PU-C			6,54
PU-1	Triton X-100	264,1 (2xcmc)	25,27
PU-2			49,21
PU-C			54,89
PU-1	Triton X-305	113,4 (cmc/10)	18,82
PU-2			31,25
PU-C			27,93

Tabela 8 - Dados de q_e para os surfactantes Triton X-100 e Triton-305 em diferentes concentrações iniciais e diferentes PU (Conclusão).

Material	Surfactante	Concentração inicial (mg g⁻¹)	q_e (mg g⁻¹)
PU-1	Triton X-305	678,4 (2xcmc)	116,99
PU-2			92,13
PU-C			155,58

Fonte: Da autora (2022)

Observou-se uma maior remoção dos surfactantes em baixas concentrações, especialmente para o TX-100. Para este surfactante, na concentração de 1/10 cmc, as PU-C, PU-1 e PU-2 obtiveram-se remoções de 86,90, 101,69 e 88,98%, respectivamente. Já para o TX-305, também em concentração inicial de 1/10 cmc, obtiveram-se remoções de 37,48, 24,25 e 40,79%, respectivamente. Os valores de remoção mais altos para o TX-100 podem resultar da menor concentração inicial, em mg/L, deste surfactante dentre as condições investigadas e/ou que a porção hidrofílica do surfactante apresentou papel menos importante no processo de interação com a PU, visto que o TX-100 é o surfactante menos hidrofílico.

Quando em concentrações abaixo da cmc, as moléculas de surfactante encontram-se majoritariamente em sua forma monomérica, facilitando sua adsorção sobre a superfície do

material por meio das interações hidrofóbicas. Entretanto, com o aumento da concentração do surfactante no meio, houve uma diminuição da remoção do contaminante, o que pode indicar que as moléculas de surfactante interagem majoritariamente entre si formando micelas na solução, levando a um decréscimo significativo de sua remoção.

A PU-1, cuja síntese utilizou o surfactante TX-100, apresentou a maior remoção do mesmo surfactante quando em baixas concentrações, indicando que o surfactante pode interagir com os sítios contendo o surfactante na superfície do material e dessa forma a adsorção ocorre sobre a superfície da PU por meio de interações hidrofóbicas. Porém observou-se que em altas concentrações do surfactante, a tendência se inverteu, sendo a remoção da PU-1 inferior a das PU2 e PU-C, remetendo a baixa disponibilidade da forma monomérica do contaminante, dificultando sua adsorção sobre o material.

A PU-2, cuja síntese utilizou o surfactante TX-305, apresentou uma remoção satisfatória para o TX-100 em baixa concentração. Foi observado um comportamento semelhante ao da PU-1 no sistema com $1/10$ *cmc* de TX-305, mostrando que o material possui afinidade pelo surfactante, apesar de sua remoção se mostrar muito inferior a do TX-100.

A PU-C apresentou um comportamento contrário ao das outras PU nos sistemas com alta concentração dos surfactantes, resultando em uma maior adsorção dos contaminantes, ainda que a remoção tenha sido baixa. Isso pode ter resultado da diferença na estrutura de poros dos dois materiais.

Outro ponto que pode ter influenciado a adsorção foi o fracionamento do material, visto que não foi possível triturar as PU devido a elasticidade do material e sim fracioná-las em pedaços de menor tamanho. Conseqüentemente, com a diminuição da área de contato do material com a solução, houve uma menor remoção do contaminante do meio.

5 CONCLUSÃO

A síntese e caracterização do polioli possibilitou compreensão das etapas e processos envolvidos na síntese, bem como a influência de alguns parâmetros como temperatura e a purificação sobre a síntese, permitindo relacionar com aspectos como rigidez, cor e odor das amostras sintetizadas.

Ao se tratar da caracterização, a técnica de espectroscopia de infravermelho possibilitou a averiguação dos grupos funcionais presentes na amostra e, por meio da literatura evidenciou-se que a reação de polimerização de fato ocorreu. Entretanto, os resultados obtidos não foram suficientes para indicar que houve de fato a incorporação dos surfactantes nas amostras sintetizadas, a respeito da diferença de estrutura delas.

As PU conseguiram remover de forma satisfatória o surfactante TX-100 na concentração de $1/10$ *cmc*, entretanto, nos demais sistemas, houve uma redução significativa na remoção dos surfactantes, indicando que a concentração tem efeito direto sobre a eficiência do material. Além disso, devido às características físicas do material, não foi possível triturá-lo e dessa forma a área de contato das PU com a solução foi reduzida, afetando assim a remoção dos contaminantes do meio.

Logo, com base nos resultados obtidos, apresentados e assim discutidos, podemos concluir que a síntese de poliuretanas a partir do óleo vegetal de soja se mostrou viável, possuindo alto potencial para remoção de surfactantes não iônicos em meio aquoso. Porém, será necessário realizar uma otimização do processo de síntese, assim como avaliação de outros parâmetros do material para aplicações mais eficientes.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, I. L. S.. **Avaliação da capacidade de adsorção da torta de Moringa Oleifera para BTEX em amostras aquosas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- AMARAL, L. do; JAIGOBIND, S. J.; JAIGOBIND, A. G. A. **Dossiê técnico (Óleo de soja)**. Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR, 2006
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Atkins físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008.
- BRITO, G. F. et al. **Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes**. Revista eletrônica de materiais e Processos, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros**. Artiliber editora, São Paulo, v. 24, 2002.
- CANGEMI, J. M. **Biodegradação de poliuretano derivado do óleo de mamona**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M. dos; CLARO, N. S. **Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil**. Química Nova na Escola, v. 31, n. 3, p. 159-164, 2009.
- CARVALHO, S. M. et al. **Caracterização de poliuretano baseado em poliól sintetizado a partir de glicerol e hexametileno diisocianato**. In: Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu. 2009.
- CHOW, A.; BRANAGH, W.; CHANCE, J. **Sorption of organic dyes by polyurethane foam**. Talanta, v..37, p. 407-412, 1990.
- CLEMENTE, M. et al. **Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos**. Química Nova, v. 37, p. 982-988, 2014.
- COSTA, O. A. P. et al. **Síntese e caracterização de poliuretanas obtidas com Polioli-Soja/TDI/Cargas minerais**. Revista Virtual de Química, v. 9, n. 4, p. 1434-1448,

2017. Disponível em: http://rvq.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=786 Acesso em: 16 jul. 2022.

CREGUT, M. et al. **New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process.** *Biotechnology advances*, v. 31, n. 8, p. 1634-1647, 2013.

DA 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.

DALTIN, D.. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** Editora Blucher, 2011.

DESAI, J. D.; BANAT, I. M. **Microbial production of surfactants and their commercial potential.** *Microbiology and Molecular biology reviews*, v. 61, n. 1, p. 47-64, 1997.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria and kinetics.** Imperial College Press, 1998.

DOW [s.d] **Triton™ X-305** Disponível em:
<https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/119/119-01887-01-triton-x305-surfactant-tds.pdf> Acesso em: 15 de ago. 2022

EL-SAYED., G. O. **Removal of methylene blue and crystal violet from aqueous solutions by palm kernel fiber.** *Desalination*, 272, 225-232, 2011

ELMORSI, T. M. et al. **Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent.** *Journal of Environmental Protection*, v. 2, n. 06, p. 817, 2011.

ESTEBAN-ARRANZ, A. et al. **Evaluation of graphenic and graphitic materials on the adsorption of Triton X-100 from aqueous solution.** *Environmental Pollution*, v. 284, p. 117161, 2021.

FAVERO, D. et al. **Obtenção de polioli de óleo de soja por meio de alcoólise ácida assistida por micro-ondas**. Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia – SP, 2017.

FERREIRA, V. R. **Compostos tensoativos**. InfoEscola. Disponível em:
<https://www.infoescola.com/quimica/compostos-tensoativos/> Acesso em: 08 ago. 2022.

FOGAÇA, J. R. V. **Copolímeros**. Brasil Escola. Disponível em:
<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/copolimeros.htm>. Acesso em: 20 set. 2021.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. LTC, 2002.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2ª Ed. LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FEBRIANTO, J. et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies**. Journal of hazardous materials, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FERRARA, A.; DOS SANTOS, C.; LUPI, A. **Effect of different antibacterial agents and surfactant protein-A (SP-A) on adherence of some respiratory pathogens to bronchial epithelial cells**. International Journal of Antimicrobial Agents, v. 17, n. 5, p. 401-405, 2001.

FELIPE, L. de O.; DIAS, S. de C. **Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens**. Química Nova na Escola, v. 39, n. 3, p. 228-236, 2017.

GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. **Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics**. Journal of hazardous materials, v. 146, n. 1-2, p. 362-371, 2007.

GUO, A.; CHO, Y.; PETROVIĆ, Z. S. **Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols**. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 38, n. 21, p. 3900-3910, 2000.

HAGE JR, E. **Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros**. Polímeros, v. 8, p. 6-9, 1998.

HILL, K. **Special Topic Issue on Green Chemistry**. Pure and Applied Chemistry, v. 72, n. 7, p. 1255-1264, 2000.

KALIA, S.; KAITH, B. S.; KAUR, I. (Ed.). **Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology**. Springer Science & Business Media, 2011.

KIM, J. et al. **Microglial and astroglial reaction in the olfactory bulb of mice after Triton X-100 application**. Acta Histochemica, v. 121, n. 5, p. 546-552, 2019.

KIRBAŞ, Z.; KESKIN, NEVIN; GÜNER, A. **Biodegradation of polyvinylchloride (PVC) by white rot fungi**. Bulletin of environmental contamination and toxicology, v. 63, n. 3, p. 335-342, 1999.

KOCHKODAN, O.; MAKSIN, V. Mixed adsorption of hexadecylpyridinium bromide and Triton X surfactants at graphitized carbon black. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 85, n. 6, p. 781-794, 2020.

KOSARIC, N.; CAIRNS, W. L.; GRAY, N. C. C. **Biosurfactants and biotechnology**. M. Dekker, 1987.

MONTEAVARO, L. L. **Poliuretanas a partir de óleo de soja**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

LIU, X.; LEE; D. J. **Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters**. Bioresource Technology, 160, 24-31, 2014.

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.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. New York: Wiley, 1999.

NASCIMENTO, R. F. et al. **ADSORÇÃO**: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.

Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014, 256 p. Disponível em:

http://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf Acesso em: 08 jan, 2022.

NETA, J. de J. da S. **Síntese e caracterização de Poliuretano à base de Óleo de *Mabea fistulifera* Mart. e sua utilização para remoção de corantes têxteis**. 2011. 92 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. **Biossurfactantes**: propriedades e aplicações. Química Nova, v. 25, p. 772-776, 2002.

PETROVIĆ, Z. S. et al. **Effect of OH/NCO molar ratio on properties of soy-based polyurethane networks**. Journal of Polymers and the Environment, v. 10, n. 1, p. 5-12, 2002.

PILLAI, P. K. S. et al. **Metathesized palm oil & novel polyol derivatives: Structure, chemical composition and physical properties**. Industrial Crops and Products, v. 84, p. 205-223, 2016.

PONTEL, C. E. **Síntese e propriedades do óleo de soja funcionalizado com grupos hidroxílicos para aplicação em poliuretanos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides Cordatus***. 2009. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Química)–Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

RAMÍREZ-ARIAS, A. M.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; GIRALDO, L. **Adsorption of Triton X-100 in aqueous solution on activated carbon obtained from waste tires for wastewater decontamination**. Adsorption, v. 26, n. 2, p. 303-316, 2020.

ROSENBERG, E.; RON, E. Z. **High-and low-molecular-mass microbial surfactants**. Applied microbiology and biotechnology, v. 52, n. 2, p. 154-162, 1999.

ROSA, D. S.; PÂNTANO FILHO, R. **Biodegradação**: um ensaio com polímeros. Moara, 2003.

RZESZUTEK, K.; CHOW, A. **Extraction of phenols using polyurethane membrane**. Talanta, v.46, p. 507-519, 1998.

SANTOS, A. M. et al. **Aplicação de espumas de poliuretano na adsorção de corantes têxteis**. In: Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2000. p. 6.

SHAHAWI, M. S.; ALDHAHERI, S. M. **Preconcentration and separation of acaricides by polyether based polyurethane foam**. Analytica Chimica Acta, v. 320, p. 277-287, 1996.

SIGMA-ALDRICH [s.d] **Triton™ X-100**. Disponível em:
<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/x100> Acesso em: 06 ago. 2022.

SIGMA-ALDRICH. [s.d] **Triton™ X-305 solution**. Disponível em:
<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/sial/x305> Acesso em: 06 ago. 2022.

SILVA, J. E. de O. A. et al. **Avaliação da capacidade adsorptiva da espuma de poliuretano vegetal incorporado de bagaço de cevada na remoção de contaminantes orgânicos**. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 1, p. 4450-4456, 2020.

SINGH, A.; VAN HAMME, J. D.; WARD, O. P. **Surfactants in microbiology and biotechnology**: Part 2. Application aspects. Biotechnology advances, v. 25, n. 1, p. 99-121, 2007.

TORIKAI, A.; HASEGAWA, H. **Accelerated photodegradation of poly (vinyl chloride)**. Polymer Degradation and Stability, v. 63, n. 3, p. 441-445, 1999.

VILAR W.D, **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro, 2ª ed, 2000.

YEGANEH, H.; MEHDIZADEH, M. R. **Synthesis and properties of isocyanate curable millable polyurethane elastomers based on castor oil as a renewable resource polyol.** *European Polymer Journal*, v. 40, n. 6, p. 123