

Formulação de Colas mais Ecológicas e com Viabilidade Industrial

Adriana Marisa Bentes Correia

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr^a. Maria de Fátima Guerreiro Coelho Soares Rosa
Co-orientador: Prof. Dr^a. Dulce Elisabete Bornes Teixeira Pereira Simão

Júri

Presidente: Prof. Dr. João Carlos Moura Bordado
Orientador: Prof. Dr^a. Maria de Fátima Guerreiro Coelho Soares Rosa
Vogal: Prof. Dr^a. Maria Rosinda Da Costa Ismael

27 de Novembro de 2017

Agradecimentos

Sou grata...

Àqueles que desempenharam um papel fundamental no meu percurso, aos meus professores que me educaram, motivaram e inspiraram: Graça Filipe, Sílvia Domingues, Carla Pereira, Carlos Canas, João Tavares e Rui Barqueiro. Às professoras Dulce Simão e Fátima Rosa pelo apoio e orientação no desenvolvimento do trabalho laboratorial, pela ajuda na escrita deste documento e pela oportunidade. Às professoras Cristina Fernandes e Ana Marques por estarem sempre disponíveis, pelas sugestões e ajuda. À CIPADE pela colaboração no desenvolvimento do trabalho laboratorial. À Carla Salvador e ao Pedro Pinheiro do laboratório de química orgânica pela paciência, disponibilidade e auxílio. Ao David, Mário, Mónica e Mahboobeh pela disponibilidade e auxílio no trabalho laboratorial. Ao meu amigo Mohamed pela companhia, partilha de cultura e paciência para me ensinar. À minha amiga Daniela Candeias por toda amizade, partilha, apoio e pela sua dedicação ao nosso amor comum, os animais. Com os seus fiéis escudeiros (Preta, Benny-nhenhy, Pulgas e Dinis) conquistará a Gatolândia, encherá o mundo de bolas de pelo e **ron-rons** e o seu reinado não terá fim. Ao meu grupo incrível de Projeto, Filipa Pires (perita em patentes), Rita Inácio (perita em Vísio), Maria Dias (perita em listas de tarefas) e Gonçalo Antunes (perito em ser culpado daquilo que não tem culpa). Foram a melhor surpresa que tive no Técnico. Foi um privilégio trabalhar convosco, aprendi e diverti-me muito. À minha família lisboeta, Cidinha, Marcus, Dona Vilma, Marley, e Miro, por todos os momentos que passamos juntos, natal, páscoa, passagem de ano e festas de aniversário surpresa. De seguida vêm os casamentos e batizados. Aos meus amigos Adriana Cunha e Bruno Fernandes que nunca permitiram que a distância fosse uma barreira à nossa amizade. Mesmo sem nos vermos vocês estão sempre presentes, sempre acreditaram em mim e deram-me força e motivação. À minha chefinha Eunice Silva por todo o apoio, conselhos e afeto. Tornaste muitos dias de angustia mais fáceis de aguentar. És uma pessoa iluminada, extremamente competente e acima de tudo uma grande amiga. À Alexandra Machado por me ter dado duas oportunidades de emprego na Egor que me ensinaram muito e me permitiram continuar a estudar. Ao meu pai e irmão Leonardo por todo o apoio e motivação. À minha tia Vânia pela ajuda nos momentos mais difíceis e por me mostrar que não estava sozinha. À minha mãe pela educação e princípios, pelo exemplo e por ter feito sempre o melhor que pôde. Às minhas cadelas Nina e Noire, pelo amor e companhia. Ao meu namorado Guilherme pelo amor e por partilhares comigo esta caminhada. Pelo apoio, suporte e exigência. Por me ajudares a desenvolver as minhas capacidades e ajudares-me a ser melhor pessoa e profissional. À minha mentora espiritual Rachel Newman, por me mostrar o caminho do auto-amor, do auto-conhecimento e do foco. Por me ajudar a ser causa e não efeito e cada dia estar mais perto do propósito da minha caminhada.

Ao Universo que permitiu que nos cruzássemos.

“Na procura da sabedoria, a primeira fase é o silêncio, a segunda ouvir, a terceira a lembrança, a quarta a prática, a quinta o ensinamento.”

– Kabbalista Solomon Gabriol

Abstract

The depletion of oil reserves along with its price fluctuation and its environmental impact has led to the research and development of alternatives for synthesizing polymers from bio-based raw materials. The polyurethane adhesives are polymers formed by the polyaddition of polyols and diisocyanates. Polyols can be obtained through different types of raw materials. Vegetable oils are an abundant, renewable and alternative feedstock for polyols synthesis since they are constituted by triglycerides with different types of fatty acids. The fatty-acids have carbon-carbon double bonds and carboxyl groups/ester linkages, which can be converted to hydroxyl groups. In this study, the bio-based polyols were synthesized from wastes such as used cooking oils and also (+)-limonene, lycopene and α -pinene. The production of bio-based polyols reduces the amount of waste that needs to be treated before its final destination, besides it is more advantageous economically and environmentally. The bio-based polyols were synthesized in one single step by a performic acid epoxidation *in situ* and opening the epoxides with water at different reaction times, at a temperature of 65 °C and atmospheric pressure. The obtained polyols were analyzed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H NMR) and the refractive index. The number of hydroxyl groups of the polyols was determined between 129 to 215 mg KOH / g. With these polyols, polyurethane adhesives were synthesized and after the glue tests, they proved to be applicable in the Footwear industry.

Keywords: Cooking oil; Natural waste; Polyols; Polyurethane adhesives; Footwear industry.

Resumo

As colas de poliuretano são polímeros formados pela adição de polióis e di-isocianatos. Os polióis atualmente utilizados são derivados do petróleo e os poliisocianatos apresentam problemas relacionados com a sua toxicidade. Com a previsão de esgotamento das reservas de petróleo aliada à flutuação dos preços e ao impacto ambiental, surge a necessidade de desenvolvimento de alternativas, nomeadamente, novos polímeros com base em matérias-primas de origem natural, ou resultantes da reutilização, ou reciclagem de resíduos e mais ecológicos e sustentáveis.

Os óleos vegetais são uma alternativa abundante e renovável, uma vez que são constituídos por triglicéridos que contêm diferentes tipos de ácidos gordos que incluem na sua estrutura ligações duplas carbono-carbono e grupos carboxílicos/ ésteres que podem facilmente ser convertidos em grupos hidróxilo. Neste estudo sintetizaram-se polióis através do aproveitamento de resíduos, tais como óleos usados, resíduos de tomates, (+)-limoneno e α -pineno. Os polióis foram preparados por epoxidação com ácido perfórico preparado *in situ* e abertura dos epóxidos com água, em um único passo, com diferentes tempos de reação, à temperatura de 65°C e à pressão atmosférica. Os polióis obtidos foram caracterizados recorrendo a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do Protão (^1H RMN) e ao índice de refração. Identificaram-se polióis com quantidade de grupos hidroxilo entre os 129 a 215 mg KOH/g. Com estes polióis sintetizaram-se colas de poliuretano, que testadas se comprovou terem aplicabilidade na indústria do calçado.

Palavras-Chave: Óleos alimentares; Resíduos naturais; Polióis; Colas de Poliuretano; Indústria do Calçado.

Índice

Lista de Tabelas	ii
Lista de Figuras	iv
Lista de Abreviaturas	vi
Lista de Abreviaturas	vii
1 Introdução	1
1.1 Contexto e Enquadramento	1
1.2 Metodologia	2
1.3 Estrutura da Dissertação	2
2 Colas	3
2.1 Propriedades Adesivas das Colas	3
2.1.1 Adesão e Coesão	3
2.1.2 Interação Adesivo-Substrato	4
2.1.3 Teorias da Adesão	5
2.1.4 Métodos de Aplicação das Colas	5
2.1.5 Ensaio de Adesão	5
2.1.6 Classificação das Colas	6
2.1.7 Vantagens e desvantagens do uso de colas	7
2.2 Polímeros de Poliuretano obtidos através de Óleos Vegetais	7
2.2.1 Obtenção do Poliuretano por Epoxidação de Óleos Vegetais	9
2.2.1.1 Influência da temperatura e do tempo de reação na conversão das ligações duplas	11
2.2.1.2 Cinética da Reação	11
2.2.2 Isocianatos	13
2.3 Colas na indústria do calçado	14
2.3.1 Componentes dos Sapatos	14
2.3.2 Tipos de Adesivos Utilizados	15
3 Matérias primas potenciais	17
3.1 Óleos Alimentares Usados	17
3.1.1 Caracterização do fluxo de OAU e Sistema de Recolha	18
3.1.2 Alterações Provocadas pelo Processo de Fritura	19
3.1.2.1 Transferência de massa e de calor	19
3.1.2.2 Reações químicas	19
3.2 Outros Resíduos	22

4	Parte Experimental	25
4.1	Síntese dos Polióis	25
4.1.1	Matérias Primas: Óleos Vegetais	28
4.1.2	Matérias-Primas: Outros Resíduos	28
4.2	Determinação do Valor Ácido e da quantidade de Grupos Hidroxilo	30
4.3	Caracterização dos Polióis	32
4.4	Síntese das Colas de Poliuretano (PUR)	32
4.4.1	Testes de Colagem	33
5	Resultados e Discussão	35
5.1	Síntese dos Polióis	35
5.1.1	Rendimento do Processo de Síntese	37
5.2	Quantidade de Grupos Hidróxilo e Valor Ácido	38
5.3	Índice de Refração	40
5.4	Espectroscopia de Infravermelho	40
5.5	Ressonância Magnética Nuclear	50
5.6	Síntese das Colas de Poliuretano	53
5.7	Testes de Colagem	55
6	Aplicação Industrial	57
6.1	<i>Scale-up</i>	57
6.1.1	Síntese em Laboratório vs Síntese Industrial	57
6.1.2	Dimensionamento dos Equipamentos	58
6.1.2.1	Tanques, Separadores e Reator	59
6.1.2.2	Sistema de Agitação	60
6.1.2.3	Coluna de Destilação	61
6.2	Avaliação Económica	62
6.2.1	Estimativa do Investimento Total	62
6.2.1.1	Investimento Fixo	62
6.2.1.2	Capital Circulante	64
6.2.1.3	Juros Intercalares	65
6.2.2	Custos de Produção	66
6.2.2.1	Custos de Fabrico	66
6.2.2.2	Despesas Gerais	67
6.2.3	Análise de Rentabilidade	71
6.2.3.1	Ponto Crítico	71
6.2.3.2	Plano de Exploração	72
7	Conclusão e Trabalho Futuro	77
A	Anexo A	83
B	Anexo B	87

Lista de Tabelas

2.1	Proporção das diferentes cadeias de ácidos gordos presentes nos óleos vegetais [1].	8
2.2	Constantes cinéticas da reação de epoxidação do óleo extraído das sementes de uva [2].	13
3.1	Propriedades e composição dos óleos alimentares usados [3].	17
3.2	Quantidade de ácidos gordos (g) presentes em 100 mL de óleo alimentar.	18
4.1	Marcas dos reagentes utilizados na síntese dos polióis.	27
4.2	Dados para o ajuste do procedimento experimental do óleo alimentar novo (óleo alimentar novo (OAN)), usado (óleos alimentares usados (OAU)) e muito usado (óleo alimentar muito usado (OAMU)) e óleo novo de linhaça (óleo de linhaça novo (OLN)).	28
4.3	Cálculos efetuados para determinação da quantidade de reagentes.	30
4.4	Quantidades de reagentes.	30
4.5	Marcas dos reagentes utilizados na determinação da quantidade de grupos hidroxilo.	32
4.6	Percentagem mássica da quantidade de diisocinato a adicionar aos polióis.	33
5.1	Rendimento do processo de síntese dos polióis através de diferentes tipos de matérias primas e com diferentes tempos de reação.*ns não sintetizado, *qr quantidade residual	38
5.2	Valores ácido e quantidade de grupos hidróxilo presentes nos polióis sintetizados através dos óleos alimentares vegetais.	39
5.3	Resultados dos testes de colagem.	56
6.1	Balanço de massa das correntes 1 a 9 em ton/h.	59
6.2	Balanço de massa das correntes 10 a 18 ton/h.	59
6.3	Dimensões dos Equipamentos.	60
6.4	Dimensões do Sistema de Agitação.	61
6.5	Resultados da destilação em um andar de equilíbrio.	62
6.6	Preço do Equipamento Base.	63
6.7	Parcelas do Investimento Fixo.	63
6.8	Métodos utilizados para o cálculo do capital circulante.	65
6.9	Valor anual de vendas.	65
6.10	Evolução da taxa de ocupação ao longo da vida útil do processo.	66
6.11	Amortizações e depreciações de acordo com o tempo de vida útil de cada parcela do capital corpóreo e incorpóreo.	67
6.12	Amortizações/depreciações de acordo com os anos de vida útil do processo.	67
6.13	Encargos Financeiros relativos ao Capital Alheio.	67
6.14	Custos de Produção para os anos de 2020 e 2021.	68
6.15	Custos de Produção para os anos de 2022 e 2023.	68
6.16	Custos de Produção para os anos de 2024 e 2025.	69
6.17	Custos de Produção para os anos de 2026 e 2027.	69
6.18	Custos de Produção para os anos de 2028 e 2029.	70
6.19	Plano de Exploração entre 2019 e 2021.	73
6.20	Plano de Exploração entre 2022 e 2024.	73

6.21 Plano de Exploração entre 2025 e 2027.	74
6.22 Plano de Exploração para os anos de 2028 e 2029.	74
A.1 Índices de refração dos polióis sintetizados	85

Lista de Figuras

2.1	Representação das forças de adesão e coesão existente entre dois substratos unidos por um adesivo.	4
2.2	Diferentes tipos de molhabilidade dependentes do ângulo de contacto entre a interface sólido-líquido.	4
2.3	Os três principais testes efetuados a juntas adesivas. A) teste de tração, B) ensaio de deslizamento e C) teste de descascamento [4].	6
2.4	Estrutura genérica de uma molécula de triglicerídeo.	8
2.5	Estrutura química genérica das moléculas de ácidos gordos presentes nos óleos vegetais.	9
2.6	Mecanismo de síntese do ácido perfórmico.	10
2.7	Mecanismo de hidroxilação das duplas ligações.	10
2.8	Conversão das ligações duplas em função da temperatura e do tempo de reacção. Adaptado de [2].	11
2.9	Extensão da reação de epoxidação do óleo de soja a diferentes temperaturas [5].	12
2.10	Estrutura química dos isocianatos usados na produção de poliuretanos [6].	14
2.11	Constituição típica do sapato.	15
3.1	Diferença de coloração entre (a) óleo alimentar novo (OAN) e (b) óleo alimentar usado (OAU) [7].	19
3.2	Mecanismo da hidrólise de uma molécula de triglicerídeo.	20
3.3	Mecanismo de oxidação térmica. Adaptado de [8].	21
3.4	Representação da estrutura molecular dos principais grupos formados durante o processo de fritura. Adaptado de [8].	21
3.5	Formação de voláteis e trigliceróis de cadeia curta através da cisão de hidroperóxidos. Adaptado de [8].	22
3.6	Estrutura do (+)-limoneno.	22
3.7	Estrutura do licopeno.	23
3.8	Estrutura do α -pineno.	23
4.1	Montagem Experimental para a síntese dos polióis.	25
4.2	Montagem Experimental para a síntese dos polióis com aquecimento em banho de óleo de silicone.	26
4.3	Mistura reacional no fim da reação.	26
4.4	Extração da fase orgânica.	27
4.5	Evaporação do éter dietílico no rotavapor.	27
4.6	Extração de (+)-limoneno por destilação por arrastamento de vapor do óleo de laranja.	29
4.7	Tomates secos e moídos.	29
4.8	Montagem experimental para extração do licopeno a partir de tomate.	29
4.9	Montagem experimental para o procedimento de titulação.	31
4.10	Amostra titulada para determinação do valor ácido.	31
4.11	Amostras preparadas em triplicado.	31
4.12	Aplicação da amostra de cola no papel.	33
4.13	Extremidades do papel coladas.	33
4.14	Amostras com papel descolado com e sem rasgo.	34

4.15	Teste de colagem com aplicação de temperatura.	34
5.1	Poliol sintetizado a partir do (+)-limoneno com 5h de reação.	36
5.2	Polióis sintetizados com 3h de reação e a partir de OAN, OAU e OAMU, da esquerda para a direita.	36
5.3	Poliol sintetizado com 4h de reação e a partir de OAN.	36
5.4	Rendimento da síntese dos polióis em função do tempo de reação.	37
5.5	Evolução do índice de refração (índice de refração (n_D)) com o tempo de reação.	40
5.6	Espetro Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do óleo alimentar novo (OAN), do óleo alimentar usado (OAU), do óleo alimentar muito usado (OAMU) e do óleo de linhaça novo (OLN).	41
5.7	Espetro FTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir do óleo novo (a) e a sua respetiva ampliação (b).	43
5.8	Espetro FTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir do óleo usado (a) e a sua respetiva ampliação (b).	44
5.9	Espetro FTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir do óleo muito usado (a) e a sua respetiva ampliação (b).	45
5.10	Espetro FTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir do óleo de linhaça (a) e a sua respetiva ampliação (b).	46
5.11	EspetroFTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir de (+)-limoneno (a) e a sua respetiva ampliação (b).	47
5.12	Espetro FTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir de α -pineno (a) e a sua respetiva ampliação (b).	48
5.13	Espetro FTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir de OAN, OAU, OAMU e OLN e dos polióis da CIPADE.	49
5.14	Espetro FTIR dos poliois da CIPADE, onde o polioliol 1 é o específico para a adição de MDI e o polioliol 2 para a adição de TDI.	49
5.15	Espetro ^1H RMN dos diferentes tipos de óleos.	50
5.16	Espetro ^1H RMN do OAN e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.	51
5.17	Espetro ^1H RMN do OAU e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.	51
5.18	Espetro ^1H RMN do OAMU e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.	52
5.19	Espetro ^1H RMN do OLN e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.	52
5.20	Esquema reacional de síntese das colas de poliuretano	53
5.21	Colas de poliuretano sintetizadas a partir do polioliol obtido através de OAN e com a adição de TDI e MDI, da direita para a esquerda.	54
5.22	Colas de poliuretano sintetizadas a partir do polioliol obtido através da reação de 1h com OAU e com a adição de TDI e MDI, da direita para esquerda.	54
5.23	Cola de poliuretano sintetizadas a partir do polioliol obtido através da reação de 3h com OLN e com a adição de MDI.	54
5.24	Espetro FTIR das colas de poliuretano com MDI e TDI e do polioliol OAU 5h.	55
6.1	<i>Flowsheet</i> do processo sugerido para a síntese do polioliol a nível industrial.	58
6.2	Reator agitado de dimensões <i>standart</i> numa turbina de disco (Rushton) com 6 pás.	60
6.3	Comparação dos valores de investimento fixo obtidos através do três métodos utilizados.	64
6.4	Comparação dos valores do capital circulante determinados através de três métodos.	65
6.5	Parcelas do Investimento Total.	66
6.6	Representação do Ponto Crítico do Processo.	71

Lista de Abreviaturas

- n_D índice de refração. vi, 32, 40
- 1K** mono-componente. 13
- 2K** bi-componentes. 13
- ABS** acrilonitrilo butadieno-estireno. 14
- AGL** ácidos gordos livres. 8, 17, 18, 22
- C=C** ligações duplas carbono-carbono. 1, 2, 7–9, 17, 25, 28
- EA** energia de ativação. 13
- EVA** acetato de vinilo. 14
- FTIR** Infravermelho com Transformada de Fourier. vi, 32, 35, 40–49, 55, 77
- KOH** hidróxido de potássio. 30
- ns** não foram sintetizado. 38
- OAMU** óleo alimentar muito usado. iii, vi, 28, 40, 41, 49, 50, 52, 77
- OAN** óleo alimentar novo. iii, vi, 28, 40, 41, 49–51
- OAU** óleos alimentares usados. iii, vi, 1, 2, 17–19, 28, 40, 41, 49–51, 55, 58, 62
- OH** grupos hidroxilo. 1, 8, 9, 13, 17, 32, 35, 38, 41, 42, 50, 55, 77
- OLN** óleo de linhaça novo. iii, vi, 28, 40, 41, 49, 50, 52, 77
- PA** poliamida. 14
- PCP** policloropreno. 15
- PS** poliestireno. 14
- PUR** poliuretano. 14, 15, 32, 33, 55
- PVC** cloreto de polivinilo. 14
- qr** quantidades residuais. 38
- SBR** borracha de estireno-butadieno. 14
- THF** tetrahidrofurano. 30
- TPU** poliuretano termoplástico. 14
- TR** borracha termoplástica. 14
- VA** valor ácido. 9, 30, 35, 38, 77

1 Introdução

1.1 Contexto e Enquadramento

As preocupações ambientais e o aumento do preço do petróleo têm conduzido ao desenvolvimento de materiais com matérias primas de origem natural e renovável. Os óleos vegetais são as fontes de matéria prima renováveis com maior potencial de síntese de materiais poliméricos devido às suas propriedades. Os poliuretanos são uma classe de polímeros extremamente versáteis tanto em relação às suas propriedades como às possíveis aplicações. A sua síntese baseia-se essencialmente na adição de isocianatos a polióis, podendo a sua estrutura ser adaptada conforme as especificações do polímero final. Os tipos de isocianatos utilizados a nível industrial são limitados, no entanto existe uma vasta gama de polióis que podem ser utilizados e que são essencialmente obtidos através de derivados do petróleo. Os polióis estão na origem da versatilidade dos poliuretanos, sendo também possível preparar polióis a partir de fontes naturais de matéria prima. Os óleos vegetais são uma das principais fontes de matéria prima para a síntese de polióis ecológicos.

Os óleos vegetais têm na sua estrutura triglicerídeos cujos ácidos gordos mais comuns são o ácido palmítico (C16:0), o ácido esteárico (C18:0), o ácido oleico (C18:1), o ácido linoleico (C18:2) e o ácido linolénico (C18:3). A reatividade dos óleos vegetais deve-se à presença de ligações éster, de ligações duplas carbono-carbono (C=C) e à presença de grupos hidroxilo (OH). Os grupos OH são os mais importantes para a síntese de polióis. Apesar de já existirem alguns tipos de óleos vegetais com grupos OH na sua constituição (como acontece com o óleo de rícino), a maioria dos óleos não apresentam estes grupos e têm que ser funcionalizados. O método mais comum de funcionalização é a epoxidação das ligações C=C e abertura dos grupos epóxido com recurso a nucleófilos. Esta reação pode ser efetuada em um único passo ou em vários passos, utilizando-se como fonte de ligações C=C os óleos vegetais de soja, rícino, *jatropha*, uva, linhaça, colza, amendoim, entre outros. Os nucleófilos mais comuns são a água, o metanol, o glicol, o 1,2-propanodiol e o 1,3-propanodiol, podendo esta reação ser efetuada na presença ou ausência de catalisador [6, 9–13].

O objetivo do estudo desenvolvido no âmbito desta dissertação de mestrado é a reutilização de resíduos, em particular os resíduos de óleo alimentar, para a produção de poliuretanos com vista à sua aplicação na indústria do calçado como cola.

Os óleos alimentares usados (OAU) são constituídos essencialmente por óleos vegetais e podem ser obtidos a partir dos sectores doméstico, industrial e HORECA ("Sector de atividade relativo aos empreendimentos turísticos, ao alojamento local, e aos estabelecimentos de restauração e bebidas"). Nos sectores doméstico e HORECA os óleos alimentares são utilizados no processo de fritura dos alimentos e no sector industrial estão essencialmente associados à preparação e conservação dos alimentos.

O consumo dos óleos alimentares gera uma grande quantidade de resíduos. Em Portugal, os resíduos de OAU têm como principal destino a rede de esgotos, originando problemas na canalização e problemas de desempenho e funcionamento das ETAR (Estações de Tratamento de Águas Residuais), aumentando a carga poluente dos efluentes, o consumo de energia e os custos operativos de limpeza e manutenção. Outro destino dos OAU é a deposição ilegal em aterros, acabando por atingir os lençóis de água e contaminar os solos, originando problemas ambientais e de saúde pública. Outra alternativa é a queima que provoca a libertação de substâncias tóxicas e compostos orgânicos voláteis para a atmosfera. É necessário o desenvolvimento de práticas de gestão dos resíduos de OAU mais eficientes e com menor impacto ambiental, por exemplo, o seu uso como matéria prima renovável.

Os principais desafios associados à utilização dos OAU como matérias primas são a obtenção dos resíduos e a determinação da sua composição. Atualmente existem diretivas que regulamentam a recolha, transporte e tratamento destes resíduos por empresas licenciadas, no entanto, são de cariz voluntário. A recolha seletiva de OAU centra-se essencialmente no setor HORECA e industrial, existindo um grande défice no setor doméstico. Esse défice deve-se à falta de consciencialização e educação das pessoas e à falta de oleões nos localidades.

1.2 Metodologia

Neste trabalho, prepararam-se colas de poliuretano para serem utilizadas na indústria do calçado, a partir de polióis de origem natural. Estes polióis foram sintetizados recorrendo à epoxidação das ligações C=C presentes nos ácidos gordos dos óleos alimentares usados e abertura de epóxidos, num único passo. Investigou-se a composição dos óleos alimentares de diferentes tipos e marcas existentes no mercado, e sintetizaram-se os polióis com diferentes tipos de óleos alimentares e com diferentes tempos de fritura. Foram também utilizados outros resíduos, assim como, o (+)-limoneno isolado a partir do óleo de laranja industrial, o licopeno proveniente da extração de resíduos de tomate e o α -pineno. Estes compostos encontram-se presentes nas cascas de laranja, nos tomates e na resina dos pinheiros, respetivamente, sendo resíduos habitualmente produzidos em Portugal através de atividades agrícolas.

Face à necessidade de reciclagem de grandes quantidades de resíduos e de produção de colas para o sector industrial, efetuou-se um *scale-up* do mecanismo utilizado no laboratório e fez-se uma avaliação económica para verificar, logo numa fase inicial de implementação deste tipo de processo, a sua rentabilidade.

1.3 Estrutura da Dissertação

A dissertação está dividida em sete capítulos. Depois da Introdução, é estudada a química e física das colas, as matérias primas mais comuns que são utilizadas e o seu papel na indústria do calçado. No terceiro capítulo apresentam-se as matérias primas potenciais para a formulação de colas mais ecológicas, tendo em conta a pesquisa bibliográfica efetuada. No quarto e quinto capítulo descrevem-se as metodologias utilizadas para síntese e avaliação dos polióis e das colas de poliuretano e os principais resultados obtidos. No sexto capítulo foi desenvolvido o processo de *scale-up* e a avaliação económica tendo como abordagem a implementação do processo numa fábrica que já produza polióis. Por fim, no último capítulo apresentam-se as conclusões obtidas com este trabalho e apresentam-se sugestões de trabalho futuro com vista ao desenvolvimento e otimização de processos de preparação de colas mais ecológicas, a partir de diversos tipos de matérias primas e resíduos abundantes no nosso país.

2 Colas

As colas têm diversas aplicabilidades na sociedade atual. Têm a capacidade de unir diferentes tipos de materiais entre si e são definidas como materiais não-metálicos capazes de ligar sólidos através de ligações à superfície, onde a ligação possui uma força interna adequada (coesão). Pode ser utilizada a denominação de “adesivo”, que corresponde à designação genérica de colas, pastas, gomas e agentes de ligação [4, 14].

Existem vários tipos de matérias primas a partir das quais se podem obter as colas. Podem ser de origem natural como, por exemplo, resina extraída das árvores, ou serem sintetizadas industrialmente a partir de compostos derivados do petróleo, tal como o polietilenoglicol. As matérias primas que dão origem às colas influenciam as suas propriedades e limitam a sua aplicabilidade, tanto ao nível dos materiais a colar como a finalidade do objeto colado. Por isso, é necessário ter em consideração qual a finalidade da cola no momento de escolha dos produtos a partir dos quais será sintetizada. Atualmente, a indústria procura soluções ecológicas para a manufatura de colas, devido ao esgotamento das reservas mundiais de petróleo e ao impacto ambiental dos produtos derivados de compostos petrolíferos. Os materiais de origem natural, ou o reaproveitamento de resíduos, aumentam a eficiência dos recursos energéticos e hídricos e diminuem o impacto no ambiente. Têm sido desenvolvidos diversos estudos para que se produzam colas de origem natural que tenham durabilidade e desempenho semelhante ao das colas sintéticas.

Neste capítulo serão exploradas as propriedades das colas que influenciam a escolha das matérias primas, posteriormente, são analisadas as colas obtidas através de resíduos e de óleos vegetais e, por fim, analisada a importância das colas num sector industrial específico, a indústria do calçado.

2.1 Propriedades Adesivas das Colas

2.1.1 Adesão e Coesão

A adesão é a atração física entre o adesivo e as superfícies dos diferentes materiais sólidos, substratos, que se pretendem colar. A coesão é a atração física entre as moléculas constituintes do adesivo [14]. Quando se separam os substratos colados podem existir falhas adesivas ou coesivas. As falhas adesivas verificam-se quando a superfície do substrato fica limpa, isto é, o adesivo não tem afinidade com o material constituinte do substrato. As falhas coesivas ocorrem quando o substrato se separa mas fica com adesivo na superfície. A falha ocorre porque as forças de coesão entre as moléculas do adesivo não são suficientemente fortes para suportar a junção.

Na Figura 2.1, pode observar-se um esquema representativo das forças de adesão e coesão existente entre dois substratos quando estes se encontram unidos por um adesivo.

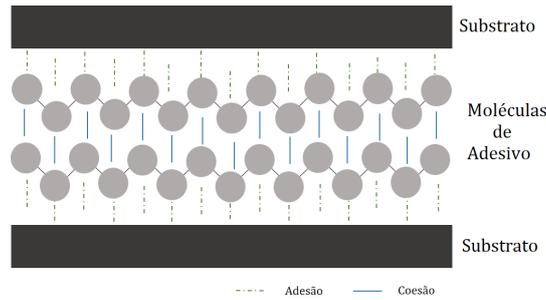


Figura 2.1: Representação das forças de adesão e coesão existente entre dois substratos unidos por um adesivo.

2.1.2 Interação Adesivo-Substrato

A interação entre o adesivo e o substrato depende da intensidade das forças de adesão e coesão anteriormente referidas, que estão diretamente relacionadas com a facilidade do adesivo se espalhar e penetrar na superfície do material. Uma forma de determinar a afinidade do adesivo ao substrato é através do ângulo de contacto entre estes, que determina a molhabilidade da superfície pelo adesivo [15].

O adesivo e o substrato constituem uma interface sólido-líquido, sendo o ângulo de contacto, θ , caracterizado pelo ângulo entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido, na linha de contacto com o sólido. Por convenção é medido na fase líquida e pode ser determinado pela Equação de Young [16]. Segundo Thomas Young, no equilíbrio tem-se:

$$\gamma_{GS} = \gamma_{LS} + \gamma_{GL} \cos(\theta) \quad (2.1)$$

γ_{GS} , γ_{LS} e γ_{GL} são as forças de tensão entre as interfaces gás-sólido, líquido-sólido e gás-líquido, respetivamente. A Figura 2.2 ilustra várias situações de molhabilidade, verificando-se um aumento da molhabilidade da direita para a esquerda, devido a uma diminuição do ângulo de contacto.

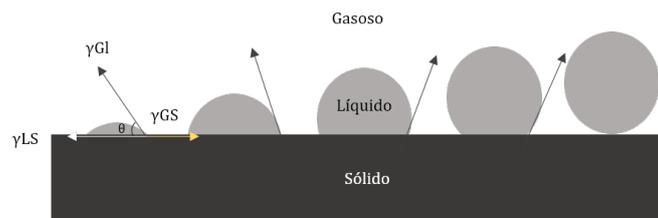


Figura 2.2: Diferentes tipos de molhabilidade dependentes do ângulo de contacto entre a interface sólido-líquido.

A afinidade do adesivo pelo substrato será tanto melhor quanto maior for a molhabilidade e, consequentemente, menor for o ângulo de contacto. Para assegurar a aderência dos adesivos, as superfícies devem ser previamente limpas, sendo removidas as camadas de óleos e lubrificantes. As partículas de sujidade soltas e as camadas de óxidos podem ser removidas por escovagem. Adicionalmente, são usados processos de pré-tratamento que têm como objetivo aumentar a afinidade da ligação do adesivo ao substrato. Em geral, os metais são tratados por decapagem com banhos ácidos ou por uma combinação de banhos ácidos e oxidantes. Nos plásticos a superfície é modificada por um pré-tratamento químico que aumenta a tensão superficial e a molhabilidade. Existe um tratamento denominado de tratamento de *corona*, que consiste numa descarga elétrica na presença de ar, sendo este usado no pré-tratamento de plásticos e em alguns casos, de metais. Em adição à limpeza e ao pré-tratamento da superfície, são aplicados primários, antes da aplicação do adesivo,

que têm como objetivo aumentar a adesão do adesivo e/ou melhorar a resistência e evitar a corrosão [4].

2.1.3 Teorias da Adesão

Existem diversas teorias que descrevem a relação entre a adesão prática e as interações intermoleculares e interatómicas que ocorrem entre o adesivo e o aderente, não existindo um consenso entre os especialistas. Em [4, 14] são apresentadas as seguintes teorias de adesão:

1. Teoria mecânica de adesão: É uma das teorias mais antigas e baseia-se na fixação do adesivo nos poros e nas irregularidades do material aderente.
2. Teoria eletrostática de adesão: A base desta teoria é a diferença de eletronegatividades dos materiais. As forças de adesão entre o aderente e a camada de adesivo são aplicadas através de potenciais que provocam uma acumulação de uma dupla camada elétrica adesivo-aderente e corresponde a atrações de *Coulomb* entre os dois componentes.
3. Teoria da difusão: Esta teoria é majoritariamente aplicada a polímeros. É necessária uma solubilidade mútua do aderente e do adesivo de modo a formar uma interface e obter-se uma melhor coesão.

2.1.4 Métodos de Aplicação das Colas

O método de aplicação das colas determina a uniformidade da ligação, a espessura da camada de cola e, conseqüentemente a qualidade e a economia do processo de ligação. O método de aplicação depende do tamanho e da natureza da superfície do substrato, da reologia da cola, da espessura de revestimento necessária, do número de componentes a serem ligados e da velocidade requerida para o processo [4].

As colas podem ser aplicadas manualmente através de espátulas dentadas, lâminas, facas para fundição ou escovas. Este é o método mais simples mas o que apresenta menor uniformidade. As colas pastosas podem ser aplicadas a partir de cartuchos que são espremidos manualmente ou através de aparelhos mecânicos. As colas de baixa viscosidade podem ser aplicadas através de pistolas de *spray* que funcionam sob pressão. Os rolos são um método de aplicação versátil que varia desde um sistema simples de aplicação com rolo a um sistema mecânico sofisticado. A espessura do revestimento é determinada pela distância entre os rolos e a fricção entre eles [4].

Existem ainda diversos métodos de aplicação de colas através de processos automáticos robotizados que não necessitam da manipulação do operador [4].

2.1.5 Ensaios de Adesão

Testar as colas compreende dois aspectos, testar a cola como um componente individual e testar a performance na junta adesiva formada entre substratos. As propriedades das colas determinadas são: composição em sólidos; propriedades reológicas; validade ou gama de temperaturas de armazenamento; propriedades mecânicas (resistência à tração, dureza e alongação); temperatura de transição vítrea; ponto de amolecimento; inflamabilidade e flash point; classificação em termos de impacto ambiental e de riscos para a saúde.

Existem testes *standart* para avaliar a junção adesiva entre substratos, nomeadamente: teste de tração (EN 26922), ensaio de deslizamento (EN 1465) e teste de descascamento (EN 1464/ISO 4578 e EN ISO 28510-1,2). As normas utilizadas para efetuar os ensaios de avaliação dos adesivos diferem entre si dependendo do tipo de substrato e da geometria do corpo de prova [4, 15].

Os testes encontram-se ilustrados na Figura 2.3.

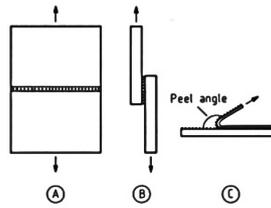


Figura 2.3: Os três principais testes efetuados a juntas adesivas. A) teste de tração, B) ensaio de deslizamento e C) teste de descascamento [4].

Existem outros ensaios que podem ser realizados dependendo da finalidade do uso da cola.

2.1.6 Classificação das Colas

As colas podem ser classificadas de diversas formas, dependendo do parâmetro considerado. Alguns dos parâmetros são o tipo de colagem, o estado de agregação e a composição química [15].

No que diz respeito ao tipo de colagem, as colas podem ser classificadas como:

1. Colas sensíveis à pressão, aderindo à superfície mediante a aplicação de uma força, à temperatura ambiente.
2. Cola de contacto que adere por contacto após o tempo de secagem.
3. Cola termo-sensível que é aplicada na forma fundida e permite a junção das superfícies após a sua solidificação por arrefecimento.
4. Cola bi-componente que necessita da mistura de dois componentes para que ocorra a reação de cura (termo utilizado para denominar a reação de polimerização na qual ocorre reticulação).

Relativamente ao estado de agregação, as colas são classificadas como:

1. Em estado fundido, em que o polímero termo-plástico é aquecido até se obterem as condições reológicas ideais e solidifica por arrefecimento após a aplicação. Os mais comuns são os de base de polietileno, poliamidas, poliésteres, entre outros.
2. Em solução, podendo ser aplicadas como uma solução aquosa ou em um solvente orgânico. Alguns exemplos são os poliuretanos, as poliamidas, os fenólicos, entre outros.
3. Em emulsão, sendo preparadas por polimerização em emulsão. Estão incluídos os acrílicos, o cloropreno e o poliacetato de vinilo.

Em termos de composição química, as colas podem ser classificadas como inorgânicas ou orgânicas. As colas inorgânicas são formuladas tendo por base os silicatos, apresentando uma elevada resistência mecânica. São aplicadas na colagem de vidros, metais e madeira. As colas orgânicas podem ter origem natural ou serem sintéticas. O amido, a celulose e a proteína derivada do colágeno são três exemplos de colas naturais. Atualmente existe uma grande diversidade de colas sintéticas, como por exemplo as resinas fenólicas, os epóxidos, as poliamidas, os poliésteres, o silicone e o poliuretano.

Existem colas que são baseadas em água, que têm base em solventes ou que reagem com ar. As colas com base em água são formuladas com polímeros sintéticos ou naturais dissolvidos em água, sendo apenas

aplicadas a superfícies porosas. São laváveis e perdem a capacidade de aderência na presença de água. Um exemplo deste tipo de colas são as colas brancas. As colas com base em solventes são formuladas com polímeros sintéticos que não são solúveis em água. São dissolvidas em solventes orgânicos e são capazes de unir superfícies com baixa porosidade, não descolando quando são molhadas. Um exemplo é o das colas usadas na indústria de produção de calçado. As colas que reagem com ar enrijecem rapidamente formando uma ligação muito forte, como por exemplo o cianoacrilato, conhecidas como as super-colas [4, 14].

2.1.7 Vantagens e desvantagens do uso de colas

As colas apresentam como vantagens a existência de uma distribuição uniforme da força, resistência à vibração e não existir a necessidade de fazer furos nos materiais. Vários métodos de fixação mecânicos, tais como os parafusos, têm vindo a ser substituídos pela aplicação de colas em diversas situações. As colas permitem a ligação de diversos tipos de materiais, aumentam a resistência à fadiga, e têm densidades substancialmente inferiores às dos metais. No entanto, existem algumas limitações relativamente ao uso de colas. Uma das maiores limitações é o facto da ligação ser feita através da superfície dos materiais, sendo sensível às condições da superfície. Se a superfície estiver contaminada por óleos ou sujidade, a cola não adere bem e diminui a durabilidade da junção. Outra limitação é a impossibilidade de se proceder ao controlo de qualidade sem comprometer a ligação adesiva e ser difícil de inspecionar quando estão totalmente incorporadas nos materiais aderentes [14].

2.2 Polímeros de Poliuretano obtidos através de Óleos Vegetais

Os polímeros desempenham um papel fundamental na sociedade atual, apresentando um consumo com um crescimento anual de 5% em todo o mundo, excedendo as 300 milhões de toneladas. Os poliuretanos são uma importante classe de polímeros que consiste numa extensa família com propriedades distintas, onde o grupo uretano se repete na estrutura molecular como elemento comum a todos. São preparados pela adição de polióis a poliisocianatos.

Têm sido desenvolvidas tecnologias que utilizam matérias primas de fontes renováveis, uma vez que, os recursos petroquímicos não são renováveis e a longo termo não poderão fornecer matéria prima suficiente a custos economicamente viáveis. Além disso, existem cada vez mais preocupações relacionadas com o impacto ambiental, devido à não biodegradabilidade da maioria dos polímeros sintéticos [1].

A indústria das colas usa diferentes matérias primas de origem sintética e natural, das quais se destacam o amido, as proteínas, os éteres e ésteres de celulose (nitrocelulose é uma das matérias primas das colas usados em calçado), a borracha natural, a borracha sintética, o polietileno, o polipropileno e os ésteres de polivinilo [4].

As fontes renováveis mais utilizadas têm sido os óleos, os polissacarídeos, a madeira e as proteínas. Dentro destes materiais, os óleos que contém triglicerídeos são os que apresentam maior vantagem devido à disponibilidade e facilidade de processamento, à funcionalidade química e baixo custo. Os triglicerídeos são formados pela esterificação do glicerol com ácidos gordos, sendo que cada tipo de óleo vegetal contém diferentes tipos de triglicerídeos com diferentes cadeias de ácidos gordos. Os ácidos gordos têm cadeias que variam dos 14 a 20 átomos de carbono e podem ter até 3 ligações C=C. Na Figura 2.4 apresenta-se a forma estrutural genérica dos triglicerídeos.

Os ácidos gordos podem ser divididos de acordo com a sua estrutura química em ácidos gordos saturados e insaturados. Os ácidos gordos saturados não contêm ligações C=C enquanto que os ácidos gordos insatu-

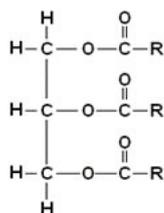


Figura 2.4: Estrutura genérica de uma molécula de triglicerídeo.

radados podem conter várias ligações C=C, em diferentes posições das cadeias e com diferentes configurações. Estes podem existir ligados a moléculas de glicerol, mas também se podem apresentar no seu estado livre, designando-se de ácidos gordos livres (AGL), sendo os AGL os principais responsáveis pela acidez dos óleos.

Os ácidos gordos principais que fazem parte da constituição dos óleos alimentares são:

1. Ácido Palmítico: Cadeia com 16 átomos de carbono e sem ligações duplas (C16:0);
2. Ácido Esteárico: Cadeia com 18 átomos de carbono e sem ligações duplas (C18:0);
3. Ácido Oleico: Cadeia com 18 átomos de carbono e com uma ligação dupla (C18:1);
4. Ácido Linoleico: Cadeia com 18 átomos de carbono e com duas ligações duplas (C18:2);
5. Ácido Linolénico: Cadeia com 18 átomos de carbono e com três ligações duplas (C18:3).

A composição em ácidos gordos dos óleos vegetais depende do tipo de planta, da colheita, da estação, das condições de crescimento e do ano e localização da colheita. Na Tabela 2.1 apresenta-se a composição típica dos ácidos gordos presentes nos óleos vegetais.

Tabela 2.1: Proporção das diferentes cadeias de ácidos gordos presentes nos óleos vegetais [1].

Óleos Vegetais	C14:0	C16:0	C16:1	C17:0	C18:0	C18:1	C18:1-OH	C18:2	C18:3	C20:0
Canola	0.1	4.1	0.3	0.1	1.8	60.9	-	21	8.8	0.7
Milho	0.1	10.9	0.2	0.1	2	25.4	-	59.6	1.2	0.4
Linhaça	0	6.6	0	0	4.4	18.5	-	17.3	53.2	0
Azeitona	0	13.7	1.2	0	2.5	71.1	-	10	0.6	0.9
Palma	1	44.4	0.2	0.1	4.1	39.3	-	10	0.4	0.3
Soja	0.1	11	0.1	0	4	23.4	-	53.2	7.8	0.3
Girassol	0	6.1	0	0	3.9	42.6	-	46.4	1	0
Rícino	0	0.8-1.1	0	0	0.7-1.0	2.2-3.3	87.7-90.4	4.1-4.7	0.5-0.7	0

Alguns óleos vegetais contêm grupos funcionais nas cadeias de ácidos gordos, tais como grupos OH. O óleo de rícino é um exemplo de um óleo que devido à presença do ácido gordo ricinoleico, apresenta grupos funcionais que podem ser usados diretamente para polimerização. No entanto, a maioria dos óleos vegetais requerem alterações dos grupos funcionais presentes nas cadeias de ácidos gordos (geralmente ligações duplas e ésteres). Os métodos mais utilizados para a funcionalização dos óleos vegetais para obtenção dos polióis são: epoxidação e abertura dos grupos oxirano; ozonólise e redução; hidroformulação e hidrogenação; transesterificação e amidação; reacção com tiol-eno [1].

Na Figura 2.5 são apresentadas as estruturas dos ácidos gordos mais comuns presentes nos óleos vegetais.

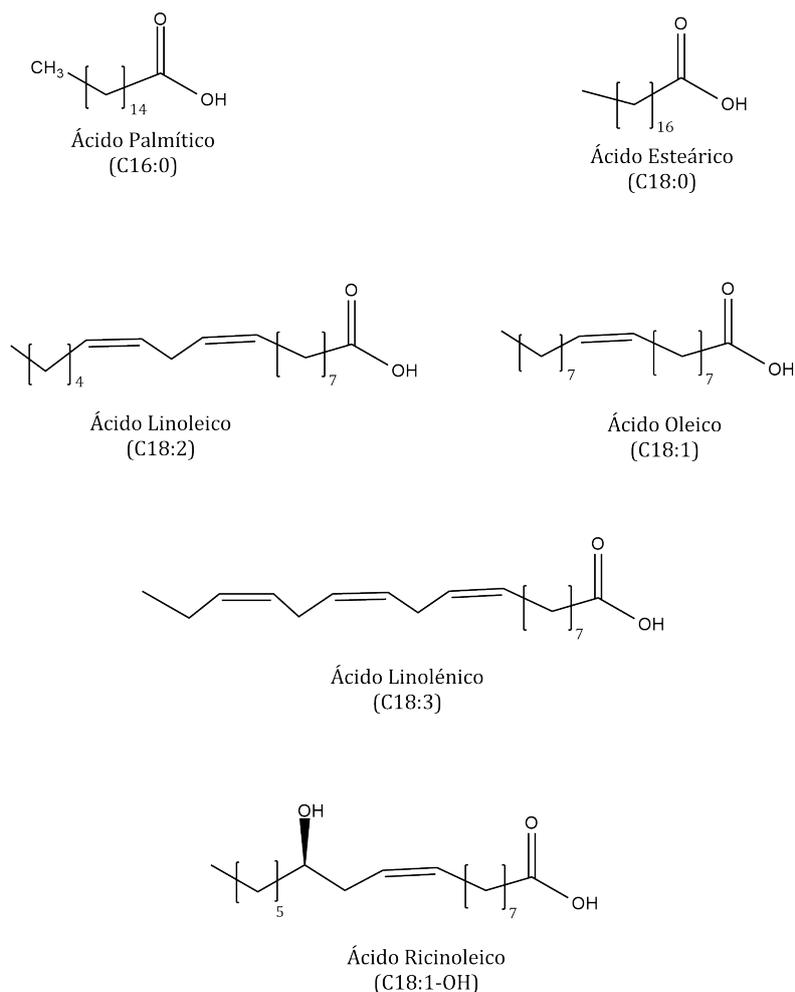


Figura 2.5: Estrutura química genérica das moléculas de ácidos gordos presentes nos óleos vegetais.

2.2.1 Obtenção do Polioli por Epoxidação de Óleos Vegetais

Os polióis são álcoois polifuncionais essenciais para a formação de poliuretano. São avaliados de acordo com diversos parâmetros, tais como a quantidade de grupos OH e o valor ácido (VA). Nos últimos anos têm sido investigados métodos de obtenção de poliuretanos cujos polióis são produzidos a partir da epoxidação de óleos vegetais, sendo este método um dos mais utilizados devido à elevada reatividade do grupo oxirano [6].

O método epoxidação/abertura dos grupos oxirano envolve dois passos, a epoxidação das ligações C=C presentes nas cadeias dos ácidos gordos e a abertura dos grupos oxirano com nucleófilos em meio ácido, frequentemente catalisada com ácidos inorgânicos, tais como o ácido fosfórico, o ácido sulfúrico, o ácido fluorobórico e ácidos de Lewis. Encontram-se na literatura vários exemplos de polióis preparados a partir de diferentes tipos de óleos vegetais, tais como o óleo de soja e de *Jatropha*. A epoxidação do óleo de soja origina polióis com um valor médio de grupos OH entre os 148 a 240 mg KOH/g e partindo do óleo de *Jatropha* os polióis obtidos apresentam um número médio de grupos OH entre os 171 a 179 mg KOH/g. Além da grande variedade de óleos vegetais que podem ser usados na síntese dos polióis, também existem diversos nucleófilos que promovem a abertura dos epóxidos, nos quais se incluem: metanol, glicol, 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol. É também possível realizar a epoxidação *in situ* dos óleos vegetais e posterior hidroxilação num único passo usando uma mistura de peróxido de hidrogénio e de ácido fórmico. Neste método a água atua como nucleófilo para a abertura dos epóxidos. Através deste método, os autores sintetizaram polióis com uma quantidade de grupos OH entre 4 a 125 mg de KOH/g [6, 9–13].

Na Figura 2.6 apresenta-se o mecanismo reacional de preparação *in situ* do ácido perfórmico.

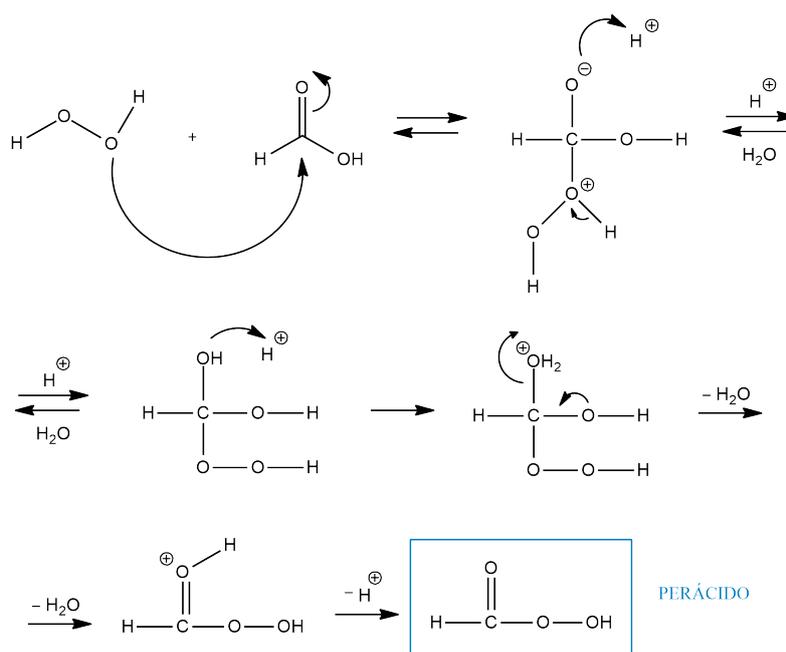


Figura 2.6: Mecanismo de síntese do ácido perfórmico.

Na Figura 2.7 encontra-se o mecanismo da epoxidação/ abertura dos epóxidos que resulta na hidroxilação das ligações duplas.

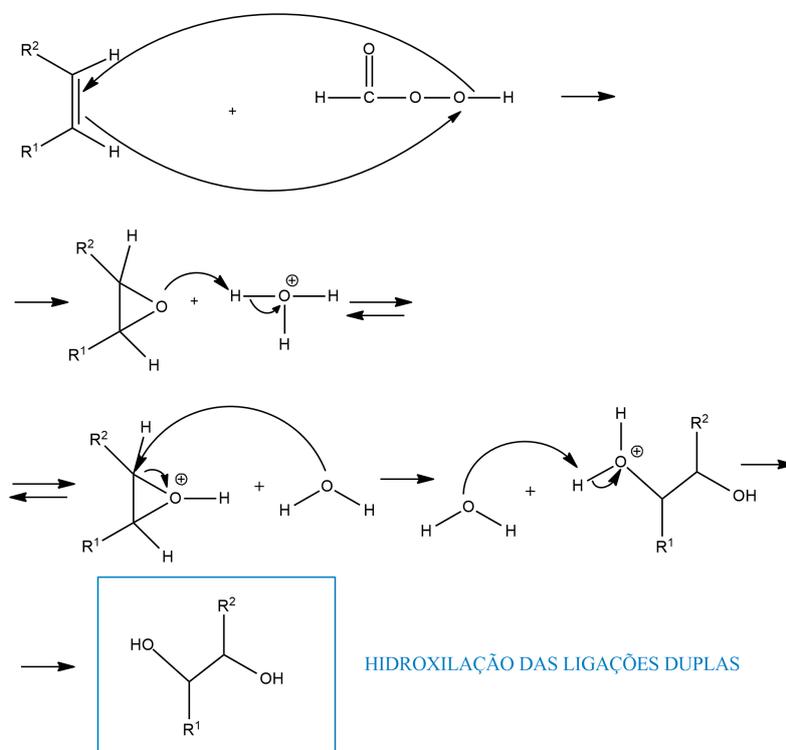


Figura 2.7: Mecanismo de hidroxilação das duplas ligações.

2.2.1.1 Influência da temperatura e do tempo de reação na conversão das ligações duplas

A temperatura e o tempo de reação são parâmetros que caracterizam a cinética da reação e que têm um peso relevante na determinação da viabilidade de um determinado processo. De modo a ser conhecida a temperatura ideal para a síntese de polióis a partir do método de epoxidação de óleos vegetais, vários estudos foram desenvolvidos por diversos autores para se determinar qual o efeito da temperatura na reação. A partir da epoxidação do óleo proveniente das grainhas da uva, verifica-se que para temperaturas de 90 e 100 °C o rendimento máximo da reação é atingido a 1,5 e 1 hora, respetivamente. Por outro lado, a temperaturas de 50 e 60 °C, é necessário um maior tempo de reação para atingir um rendimento elevado (Figura 2.8). No entanto, apesar de que em condições de temperatura mais elevada se atinja um alto rendimento num menor período de tempo, ocorre igualmente a formação de produtos secundários, obtendo-se oligómeros, fazendo diminuir a concentração de grupos OH. É também possível encontrar na literatura estudos de determinação da cinética da epoxidação de três tipos de óleo (óleo de soja, óleo de milho e óleo de girassol) verificando-se que o aumento de temperatura origina a formação de mais grupos epóxido nos óleos, atingindo o seu valor máximo a 75°C e começando a diminuir para temperaturas superiores (Figura 2.9) [2, 5].

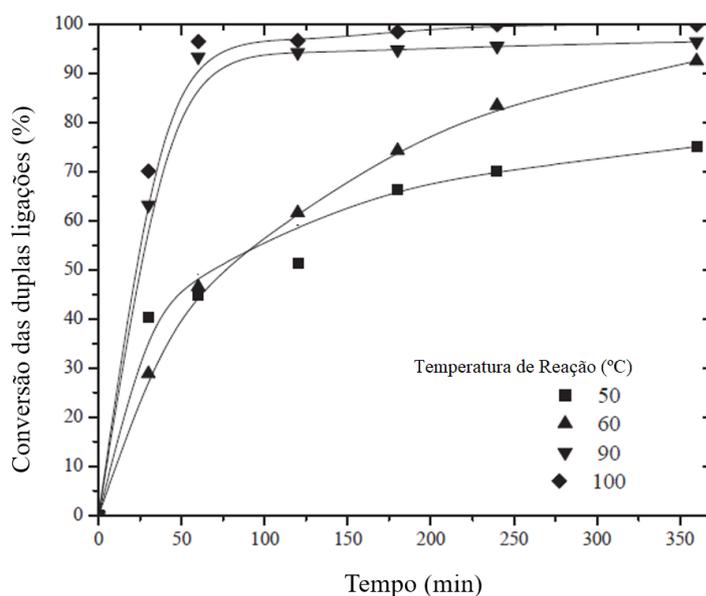


Figura 2.8: Conversão das ligações duplas em função da temperatura e do tempo de reação. Adaptado de [2].

2.2.1.2 Cinética da Reação

Existem diversos estudos de modelos cinéticos para a epoxidação de óleos vegetais, dos quais se destaca no âmbito deste trabalho, o modelo cinético para a formação *in situ* do ácido peracético a partir da reação do ácido acético com o peróxido de hidrogénio na presença de um catalisador homogéneo. Os passos sumariamente considerados para a elaboração do modelo foram: (i) formação do ácido peracético na fase aquosa e na presença do catalisador homogéneo; (ii) transferência do ácido peracético da fase aquosa para a fase do óleo; (iii) reação entre o ácido peracético e as ligações duplas na fase do óleo originando os grupos oxirano e libertando ácido acético; (iv) difusão do ácido acético da fase do óleo para a fase aquosa; e (v) abertura dos grupos epóxido com água, na interface do óleo e da fase aquosa [17].

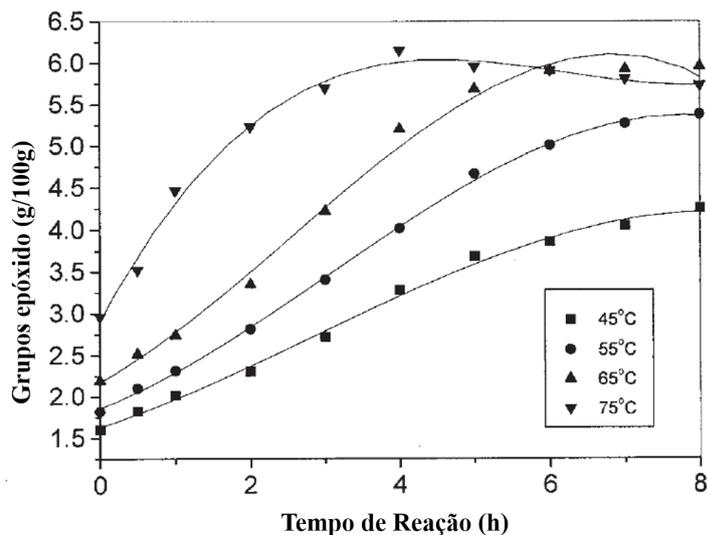
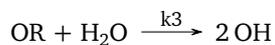
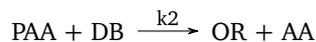
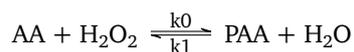
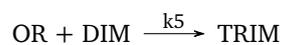
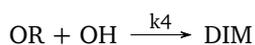


Figura 2.9: Extensão da reação de epoxidação do óleo de soja a diferentes temperaturas [5].

De acordo com o mecanismo acima descrito, foi proposto o seguinte sistema de reações [17]:

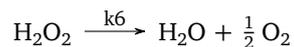


onde AA, PAA, DB, OR e OH representam o ácido acético, o ácido peracético, as ligações duplas, os grupos oxirano e os grupos hidróxilo, respetivamente.



onde DIM e TRIM são a concentração em mol/L de dímeros e trímeros, respetivamente.

Tendo em consideração a degradação do peróxido de hidrogénio em água:



Seguindo um mecanismo semelhante, os autores de um estudo de modelização da reação de epoxidação determinaram os parâmetros cinéticos da reação de epoxidação do óleo das sementes de uva, a temperaturas de 50, 60, 90 e 100°C, estando os resultados obtidos sumariados na Tabela 2.1 [2].

Tabela 2.2: Constantes cinéticas da reação de epoxidação do óleo extraído das sementes de uva [2].

Temperatura	50 °C	60°C	90°C	100°C
$k_0 \cdot 10^2$ (L/mol min)	1.35	1.20	1.01	0.990
$k_1 \cdot 10^2$ (L/mol min)	6.56	4.02	0.102	0.573
$k_2 \cdot 10$ (L/mol min)	1.29	1.78	4.85	5.60
$k_3 \cdot 10^4$ (L/mol min)	0.247	0.288	1.38	1.75
$k_4 \cdot 10^3$ (L/mol min)	0.106	5.94	3.81	3.07
$k_5 \cdot 10^2$ (L/mol min)	1.04	1.05	1.50	1.70
$k_6 \cdot 10^3$ (1/min)	5.85	7.10	0.144	6.30

Estes estudos sugerem que a temperatura de reação mais favorável se encontra entre os 50-60°C, uma vez que, nesta gama de temperaturas é possível obter-se um alto rendimento sem a formação de oligómeros. Apesar de que temperaturas mais elevadas permitam obter rendimentos mais altos num menor espaço de tempo, é favorecida a formação de oligómeros que originam uma diminuição na quantidade de grupos OH presentes nos polióis. Analisando as constantes cinéticas da reação de epoxidação, verifica-se através dos valores de k_0 e K_1 que a formação do perácido é desfavorável a temperaturas mais elevadas.

Vários autores investigaram a cinética da reação de epoxidação de diferentes tipos de óleos vegetais, tendo determinado a energia de ativação (EA). Haro et al. determinou um valor médio de EA de 7.3 kcal/mol, Cai et al. e Mungroo et al. determinaram um valor de 10.3 kcal/mol e 10.7 kcal/mol, respetivamente [2, 5, 18].

2.2.2 Isocianatos

As colas de poliuretano podem ser mono-componente (1K) ou bi-componentes (2K). As 1K são constituídas apenas pelo polímero, enquanto que as 2K são constituídas por dois componentes, o composto adesivo e um composto que promove as ligações cruzadas (utilizam-se frequentemente os diisocianatos). Estas colas são utilizadas quando se pretende que o tempo de cura seja menor e que a cola tenha maior resistência térmica. Os componentes das colas 2K são vendidos em separado e só se misturam no momento da aplicação final da cola, pois assim que misturados a reação que origina as ligações cruzadas começa a ocorrer e é irreversível provocando a cura da cola antes de ser aplicada. Dependendo do tipo de aplicação pretendida pode-se variar o tipo de diisocianatos utilizados e/ou o seu rácio molar, encontrando-se comercialmente disponíveis os diisocianatos representados na Figura 2.7 [6].

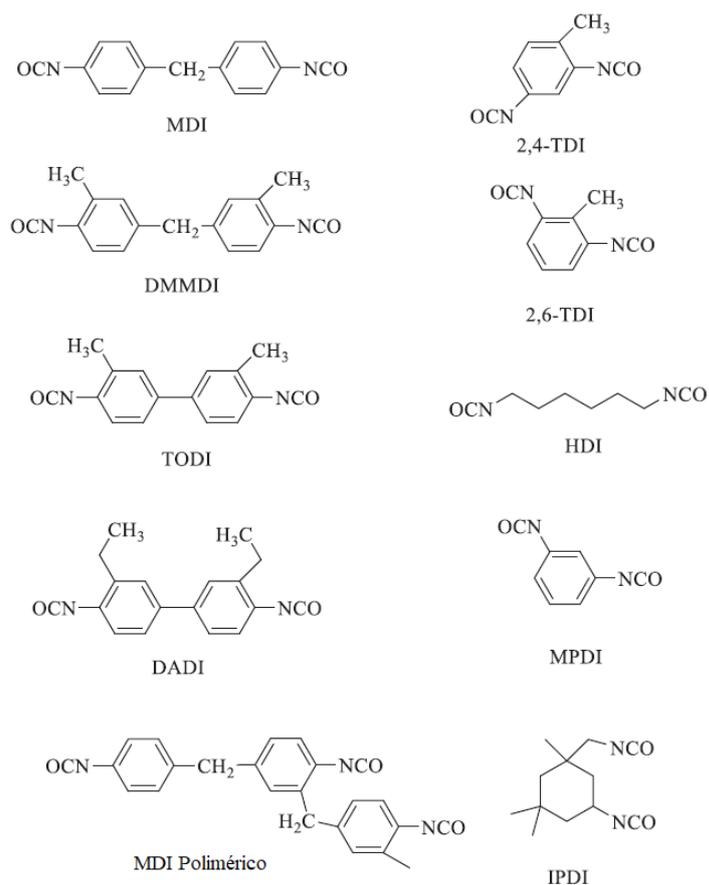


Figura 2.10: Estrutura química dos isocianatos usados na produção de poliuretanos [6].

2.3 Colas na indústria do calçado

A indústria do calçado é um setor que se encontra em crescimento e que consiste num processo de transformação e montagem de diversos tipos de componentes, cujo objetivo é a produção de calçado confortável, duradouro e com um *design* apelativo ao consumidor. De modo a garantir que o calçado respeita as normas de qualidade é necessário ter em atenção a escolha do tipo de materiais utilizados no seu fabrico, os quais incluem o tipo de colas utilizadas nas juntas. Os materiais mais frequentemente utilizados são: couro natural ou sintético, materiais plásticos, borracha, fibras sintéticas e colas [19].

Este trabalho foi desenvolvido em parceria com a CIPADE, uma empresa produtora de colas para diversos setores, entre os quais o setor do calçado.

2.3.1 Componentes dos Sapatos

Os sapatos são constituídos por duas grandes partes, a parte superior e a sola (Figura 2.11). A parte superior é geralmente fabricada a partir de cloreto de polivinilo (PVC) ou de couro sintético ou natural e a sola a partir de couro ou de polímeros naturais ou sintéticos. Os principais polímeros sintéticos utilizados no fabrico da sola dos sapatos são os polímeros de poliuretano (PUR), poliuretano termoplástico (TPU), borracha termoplástica (TR), borracha de estireno-butadieno (SBR), acetato de vinilo (EVA), poliamida (PA), PVC, poliestireno (PS) ou acrilonitrilo butadieno-estireno (ABS). A seleção destes materiais depende das suas propriedades mecânicas, do preço e do *design* desejado [19].



Figura 2.11: Constituição típica do sapato.

2.3.2 Tipos de Adesivos Utilizados

A escolha do material utilizado na produção dos sapatos é um fator crucial para que o sapato esteja dentro das especificações desejadas, e por esse motivo, também a escolha do tipo de colas a utilizar desempenha uma papel fundamental no que diz respeito à qualidade e *design* do sapato. No processo de escolha das colas, deve ter-se em consideração vários aspetos, nos quais se incluem a força da junta, o uso que o sapato terá, a resistência térmica, o tempo disponível para completar o tempo de ligação e o preço. Depois da escolha e aplicação da cola, a junta adesiva que conecta a parte de cima do sapato com a sola tem que cumprir a norma padrão EN 15307, que estabelece a força mínima de descascamento (a força de descascamento entre a sola e o sapato encontra-se entre os 2,5 N/mm e os 5,0 N/mm, dependendo do tipo de sapato e se o consumidor é uma criança ou um adulto) e é submetida a testes mecânicos de modo a assegurar que são cumpridas as propriedades padrão EN 1392:1998, para o teste de descascamento, e EN ISO 17708:2003, para o teste de deformação a altas temperaturas [19].

Entre os diversos tipos de colas utilizadas no fabrico de sapatos, as mais comuns são [19]:

1. Colas Termoplásticas: Colas sólidas à temperatura ambiente mas que se tornam fluidas quando expostas a altas temperaturas. São aplicadas no estado fundido, apresentando a sua força de coesão máxima quando solidificadas;
2. Colas à base de água: Consistem em dispersões ou emulsões de polímeros em água e apresentam a vantagem de eliminar os problemas relacionados com a toxicidade e inflamabilidade;
3. Colas de Latex: Estas colas são geralmente dispersões aquosas de borracha natural (cis-poliisopreno);
4. Colas à base de solvente: São colas compostas por polímeros dissolvidos em solventes orgânicos ou em misturas de solventes, sendo os mais utilizados na indústria dos sapatos. Entre este tipo de colas, as mais comuns são as colas de PUR e de policloropreno (PCP).

Existem determinados tipos de componentes que podem ser adicionados às colas de modo a melhorar a sua performance e a atingir determinadas propriedades mecânicas desejadas. Estes componentes são [19]:

1. Elastómeros: Compostos que aumentam a elasticidade e viscosidade das colas;
2. Resinas: São adicionadas quando se pretende aumentar a aderência, a força de coesão e a resistência térmica;

3. Solventes: Os solventes definem a viscosidade e fluidez das colas e são responsáveis pelo nível de toxicidade. Permitem o controlo do tempo de seca e asseguram uma maior ou menor molhabilidade do substrato.

As indústrias do calçado e das colas encontram-se intrinsecamente ligadas, uma vez que, as colas são a forma de união utilizada na montagem dos vários componentes que constituem os sapatos. Isto implica que a indústria das colas se mantenha em constante desenvolvimento, de modo a acompanhar as tendências do mercado, a respeitar as normas de qualidade dos sapatos e manter os níveis de toxicidade dentro dos limites estabelecidos [19].

3

Matérias primas potenciais

Existem diversos tipos de resíduos que apresentam características físico-químicas que permitem o seu reaproveitamento. No caso concreto da produção de colas mais ecológicas, os resíduos com potencial para serem utilizados como matéria prima, devem conter grupos funcionais que originem a síntese de poliuretanos, grupos esses que podem ser OH ou epóxidos e/ou ligações C=C. A indústria alimentar é um dos setores que apresenta uma elevada produção de resíduos, nomeadamente, os óleos alimentares usados, os tomates e as laranjas, tendo na sua composição grupos funcionais que podem facilmente ser transformados em polióis.

3.1 Óleos Alimentares Usados

Os óleos alimentares são definidos como “ a mistura de dois ou mais óleos, refinados isoladamente ou em conjunto ”. Têm normalmente na sua composição cerca de 95% de triglicerídeos e cerca de 0,1% a 2% de diglicerídeos e monoglicerídeos. Os ácidos gordos livres AGL podem constituir entre 0,04 a 2,0% da composição dos óleos alimentares novos (OAN) ou ascender aos 7% nos óleos alimentares usados (OAU) [20,21].

O conhecimento da composição química dos OAU é de extrema importância porque influencia as suas propriedades físicas, tais como, a viscosidade, ponto de fusão, estabilidade térmica e permite prever o comportamento dos óleos como potencial matéria prima em processos de valorização. Na Tabela 3.1 apresentam-se algumas das propriedades e composição em ácidos gordos dos OAU.

Tabela 3.1: Propriedades e composição dos óleos alimentares usados [3].

Óleo Alimentar Usado	valor
Propriedades	
Valor Ácido (mg de KOH/g de óleo)	2.24
Densidade (g/cm^3)	0.921
Viscosidade (mm^2/s)	30.06
Composição em Ácidos Gordos	
Ácido Linoleico (%)	56.4
Ácido Oleico (%)	33.7
Ácido Palmítico (%)	6.8
Ácido Esteárico (%)	3.1

A composição química dos OAU depende, entre outros fatores, das espécies agrícolas (milho, girassol, soja, etc.) que estão na sua origem. Na Tabela 3.2, apresenta-se a composição em ácidos gordos de algumas marcas de óleos alimentares existentes no mercados. É visível que a sua composição típica é muito semelhante,

já os óleos de soja (olisoja) e de linhaça têm composições que se afastam dos restantes óleos. O óleo de soja tem maior quantidade de ácidos gordos monoinsaturados e o óleo de linhaça tem maior quantidade de ácidos gordos poliinsaturados.

Tabela 3.2: Quantidade de ácidos gordos (g) presentes em 100 mL de óleo alimentar.

Marcas	Ácido Gordos saturados (g)	Ácidos Gordos monoinsaturados (g)	Ácidos Gordos poliinsaturados (g)
Fula	10	28	54
Vege	11	27	54
Pingo Doce	10	28	54
Vaqueiro	13	29	50
Friji	14	25	53
Olisoja	16	61	15
Fula puro amendoim	13	28	50
Fula puro milho	10	28	54
Avolino	10	28	54
Espiga	11	28	53
Apetite	14	25	53
Gesi	14	25	53
Becel	11	22	59
Emile Noel (Linhaça)	9	18	68

3.1.1 Caracterização do fluxo de OAU e Sistema de Recolha

Em Portugal, estima-se a produção de cerca de 86 000 a 89 000 ton por ano de OAU [22], sendo maioritariamente provenientes do sector doméstico, com uma quota de 62%, seguindo-se o sector da hotelaria e restauração (HORECA) com 37% e os restantes 1% pertencentes à indústria alimentar [23].

A grande maioria dos OAU são lançados no meio ambiente através da rede de esgoto ou da deposição ilegal em aterros tendo um impacto ambiental negativo ao nível da fauna e da flora, provocando problemas de entupimentos das canalizações e dos sistemas de drenagem dos edifícios, corrosão das tubagens das redes públicas de esgotos e coletores municipais e conduzindo a problemas de funcionamento das ETAR. De modo a solucionar estes problemas, foi assinado em 2005 um acordo relativo à gestão dos óleos alimentares usados onde se definiu o *Sistema Voluntário de Gestão de Óleos Alimentares Usados* (SGOAU) no qual é assegurada uma estrutura de gestão que inclui representantes dos produtores de óleos novos, dos sectores de distribuição e HORECA, de recolhedores e valorizadores [24].

Atualmente existem cerca de 3770 pontos de recolha, oleões, que abrangem 82% dos municípios e pode-se facilmente saber a localização do oleão mais perto da área de residência consultando o site da Agência Portuguesa do Ambiente. No entanto, sendo o setor doméstico o maior produtor de resíduos de OAU, seria de esperar que existisse maior quantidade de oleões.

A principal valorização dos OAU recolhidos é a produção de biodiesel, à produção de sabões e aditivos nas rações de animais. O uso de OAU na produção de biodiesel tem a limitação da especificação do produto final obtido, devido às diferentes composições em AGL e à existência de água, o que requer um pré-tratamento mais minucioso dos OAU [22]. Para além disso, o mercado do biodiesel encontra-se em estagnação desde 2011 devido ao excesso de glicerina obtida como sub-produto da reação e que ao não ser vendida torna o processo economicamente inviável [25]. Deste modo, torna-se necessária a procura de novas soluções que permita a reutilização destes compostos.

3.1.2 Alterações Provocadas pelo Processo de Fritura

Os OAU são provenientes da fritura de alimentos. A fritura do óleo alimentar é um processo complexo onde ocorre alteração da composição do óleo através de fenómenos de transferência de massa e calor, absorção do óleo, perda de humidade e reações de hidrólise, de oxidação e térmicas. Para além de afetar a composição química, este processo aumenta a quantidade de partículas sólidas em suspensão, através da introdução de restos de comida. A temperatura utilizada na fritura é um dos fatores que desempenha um papel crucial nas alterações provocadas, tanto a nível químico quanto a nível físico, nos óleos alimentares. O aquecimento acima de 180°C resulta na formação de compostos polinsaturados, de fumos, fuligens e cinzas em suspensão (quando o aquecimento ocorre acima de 250°C), conferindo ao óleo uma cor escura (Figura 3.1). A variação do meio de fritura e do tipo de alimentos fritos dificulta o estudo rigoroso sobre as mudanças que o óleo sofre durante esse processo [26].



Figura 3.1: Diferença de coloração entre (a) óleo alimentar novo (OAN) e (b) óleo alimentar usado (OAU) [7].

3.1.2.1 Transferência de massa e de calor

Durante o processo de fritura do óleo ocorre transferência de massa e de calor que são maioritariamente responsáveis pelas mudanças físicas no óleo, tais como a desidratação, destilação e extração que contribuem para a composição final e textura do óleo [8]. A perda de água e absorção de óleo por parte do alimento (entre 6 a 40% o óleo é absorvido) são as principais formas de transferência de massa [8, 27, 28]. O óleo permite um ambiente favorável à transferência de calor devido à sua densidade e ao seu elevado ponto de ebulição. A temperatura à qual ocorre o processo de fritura influencia a transferência de massa, sendo que quanto mais alta, maior é a perda de água por parte dos alimentos e menor é a quantidade de óleo absorvido [29, 30].

3.1.2.2 Reações químicas

Durante o processo de fritura ocorrem diversas reações químicas, tais como, a hidrólise, a oxidação e as alterações térmicas, que conduzem à formação de compostos indesejáveis com diferentes polaridades, estabilidade e peso molecular. O tipo de reação química, a extensão da reação e os produtos formados dependem das condições de fritura, da quantidade e tipo de alimento e da disponibilidade de oxigénio [31–33].

Seguidamente apresenta-se a descrição das reações ocorridas durante a fritura dos óleos alimentares de

origem vegetal:

1. **Hidrólise:** A hidrólise é uma reação que é iniciada pela presença de água, de vapor de água e de oxigênio. Durante o processo de fritura, as temperaturas elevadas conduzem à formação de vapor e, sendo a água um nucleófilo fraco, ataca a ligação éster dos triglicerídeos originando di- e monogliceróis, glicerol e ácidos gordos livres (Figura 3.2). A quantidade de ácidos gordos livres aumenta com a quantidade de vezes que o mesmo óleo é frito. Este é o único tipo de reação que ocorre durante o processo de fritura que conduz à cisão da molécula de triglicerídeo [8, 34].

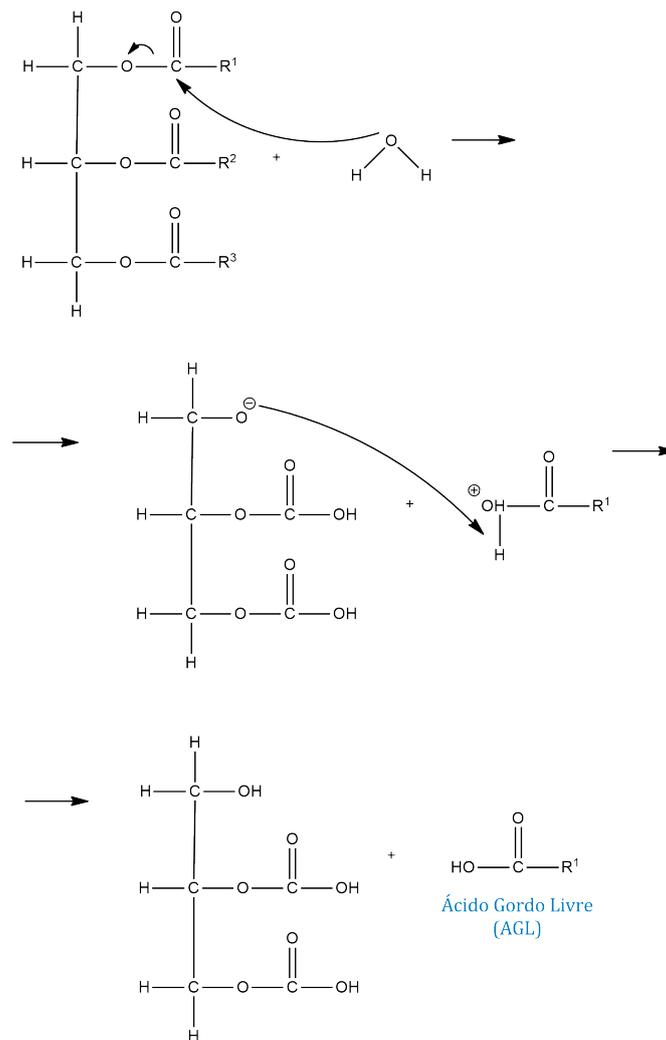


Figura 3.2: Mecanismo da hidrólise de uma molécula de triglicerídeo.

2. **Oxidação:** A oxidação dos lípidos durante o processo de fritura é um processo complexo, uma vez que envolve dois tipos de reações: oxidativas e térmicas. O aumento de temperatura origina o decréscimo acentuado da solubilidade do oxigênio acelerando as reações oxidativas. A Figura 3.3 mostra o esquema do processo radicalar em cadeia de oxidação dos óleos durante o processo de fritura, onde RH representa a molécula de triglicerídeo. Com o aumento da temperatura do óleo e conseqüentemente o decréscimo da pressão de oxigênio, dá-se a reação de iniciação de remoção de um átomo de hidrogênio a uma molécula de triglicerídeo conduzindo ao aumento da concentração de grupos alquilo radicais (R^\bullet). Com a propagação da reação radicalar surgem os radicais alquilo-peroxil (ROO^\bullet). As reações que envolvem os radicais alquilo (R^\bullet) e os radicais alcóxido (RO^\bullet) são as principais responsáveis pela formação de compostos poliméricos [8, 34, 35].

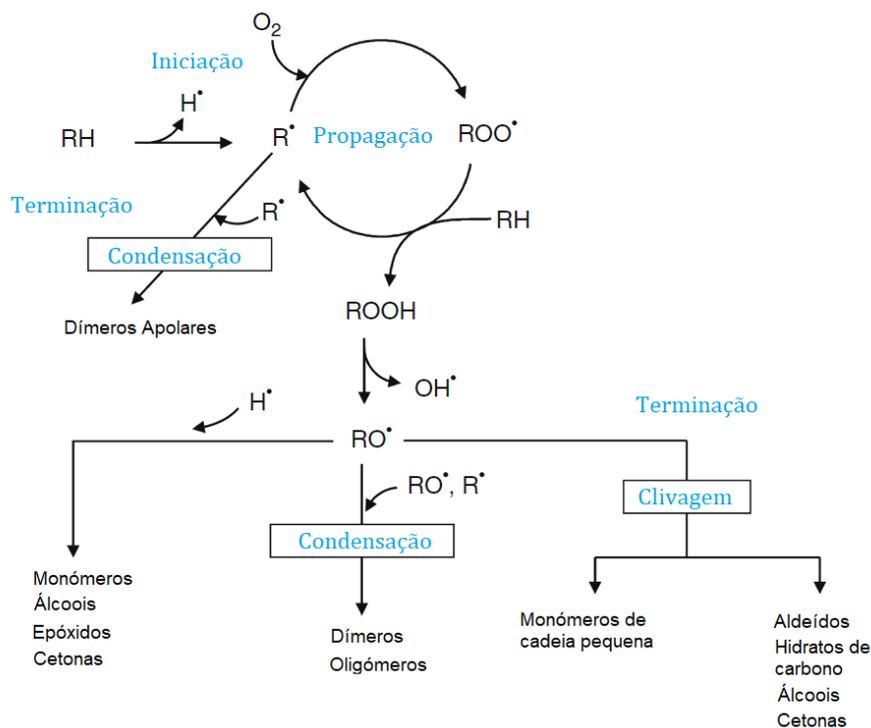


Figura 3.3: Mecanismo de oxidação térmica. Adaptado de [8].

A formação de compostos poliméricos é influenciada pela temperatura a que ocorre a fritura, pois diferentes temperaturas conduzem à decomposição dos triglicerídeos em produtos de diferentes polaridades, estabilidade e peso molecular [8, 34]. Outro fator que afeta a degradação oxidativa é o tipo de óleo, uma vez que, diferentes óleos têm composições distintas em ácidos gordos. Na figura 3.4 são ilustradas algumas das estruturas dos principais compostos poliméricos obtidos no processo de fritura.

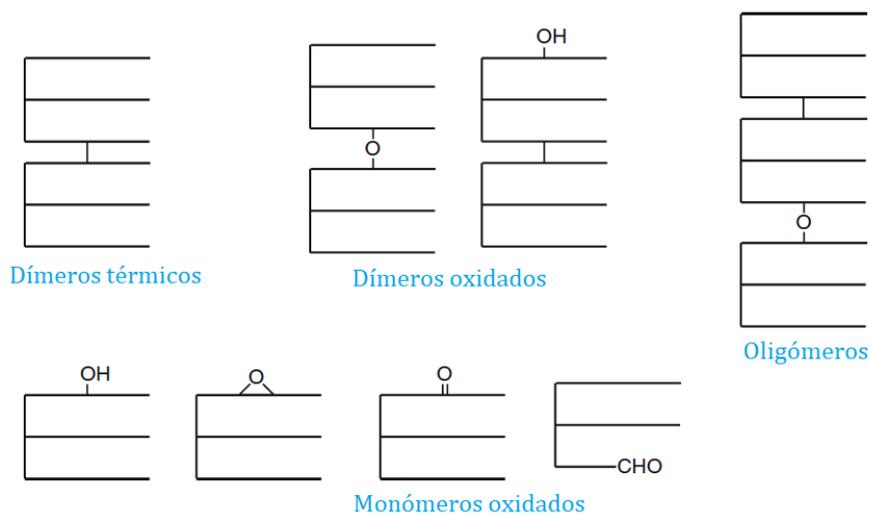


Figura 3.4: Representação da estrutura molecular dos principais grupos formados durante o processo de fritura. Adaptado de [8].

3. **Reações térmicas:** Outras reações possíveis de acontecer durante a fritura são as reações térmicas, na ausência de oxigénio (devido à elevada tensão superficial na interface óleo/ar), que conduzem à

formação de moléculas de baixa polaridade. Os compostos obtidos podem ser dímeros de triglicérides não polares e isómeros de triglicérides, que podem ser compostos cíclicos ou ácidos gordos trans (Figura 3.5) [8, 34].

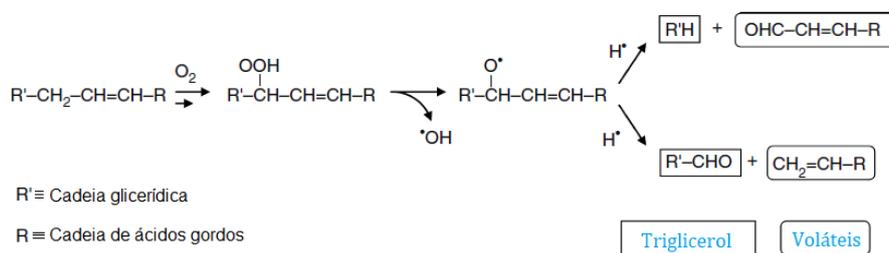


Figura 3.5: Formação de voláteis e triglicérides de cadeia curta através da cisão de hidroperóxidos. Adaptado de [8].

Essencialmente, o processo de fritura conduz à ocorrência de reações químicas onde são sintetizados compostos indesejáveis, à diminuição da quantidade de ácidos gordos polinsaturados e, conseqüentemente, conduz a um aumento proporcional da quantidade de ácidos gordos saturados. Isto é, a principal diferença entre os óleos alimentares novos e usados é o teor em sólidos, a água e a quantidade de ácidos gordos livres AGL. No entanto, apesar das diferenças existentes, as propriedades dos óleos alimentares usados não impedem a sua valorização como fonte de energia ou matéria prima para produtos que não tenham como finalidade a indústria alimentar de produtos consumíveis por humanos. Na maioria dos processos de valorização, o pré-tratamento dos óleos alimentares usados consiste numa filtração para remoção das partículas em suspensão e uma decantação, quando justificável, para remoção de água [21, 34].

3.2 Outros Resíduos

Em Portugal existe uma produção intensa de tomate e laranja, atingindo em 2017 valores de produção de 1,7 milhões de toneladas e 300 mil toneladas, respetivamente (Fonte: Eurostat). Existem vários fatores que danificam as plantações, principalmente fatores meteorológicos, acabando por uma grande parte destes produtos agrícolas ficarem impróprios para consumo e tornando-se resíduos que precisam de ser tratados. As cascas de laranja e os tomates têm na sua composição compostos que apresentam duplas ligações, o (+)-limoneno (Figura 3.6) e o licopeno (Figura 3.7), respetivamente, pelo que são resíduos potenciais para servirem de matéria prima na produção de colas de poliuretano de origem natural.

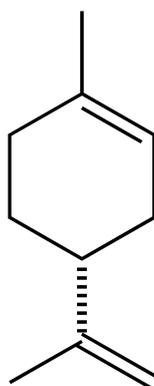


Figura 3.6: Estrutura do (+)-limoneno.

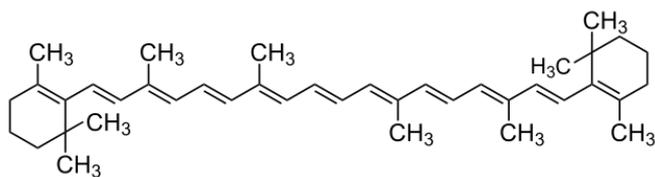


Figura 3.7: Estrutura do licopeno.

Outra potencial matéria prima são os pinheiros, cuja resina tem na sua composição um composto com uma ligação dupla, o α - *pineno* (Figura3.8). Estas árvores ocupam cerca de 714 mil hectares de floresta (Fonte:PEFC Portugal). Na altura do verão, as temperaturas altas aliadas à falta de limpeza das matas conduzem à origem e propagação de incêndios, tendo sido registado em apenas um dia de Agosto 220 incêndios ativos em Portugal (Fonte: Jornal Público). O reaproveitamento destas árvores para produção industrial de colas ecológicas poderia auxiliar na prevenção a incêndios através do controlo, gestão e manutenção de áreas florestais.

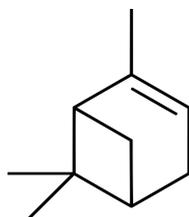


Figura 3.8: Estrutura do α - *pineno*.

4

Parte Experimental

4.1 Síntese dos Polióis

Neste trabalho os polióis foram obtidos a partir de diversos tipos de matérias primas, por analogia com o procedimento descrito em [36]. Neste procedimento os autores utilizaram óleo de soja, pelo que foi necessário um ajuste do procedimento experimental tendo em consideração a quantidade de ligações C=C existentes nas matérias-primas.

Equipou-se um reator (Figura 4.1) com um agitador mecânico, um termómetro, um condensador de refluxo e uma ampola de carga com equalizador de pressão.

Adicionaram-se as matérias-primas em quantidades mássicas equivalentes a 0,19 mol de ligações C=C e os reagentes em quantidades volumétricas equivalentes a 0,56 mol de ácido fórmico 98% e 0,28 mol de peróxido de hidrogénio 30%. O ácido fórmico (CH_2O_2) foi adicionado sob agitação mecânica e à temperatura ambiente e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) foi adicionado gota a gota através de uma ampola de carga, durante 30 minutos, sempre sobre forte agitação mecânica. Após a adição completa de (H_2O_2) a mistura foi aquecida a 65°C em banho de óleo de silicone (Figura 4.2) durante 1 h, 2h, 3h, 4h ou 5h, consoante o ensaio.



Figura 4.1: Montagem Experimental para a síntese dos polióis.



Figura 4.2: Montagem Experimental para a síntese dos polióis com aquecimento em banho de óleo de silicone.

Após o tempo de reação, a mistura reacional (Figura 4.3) foi lavada com uma solução de bissulfito de sódio 10% w/v, seguido de uma solução de carbonato de sódio 10% w/v, de modo a assegurar a neutralização da mistura. Posteriormente, procedeu-se a uma extração líquido-líquido com éter dietílico. A fase orgânica foi deixada a secar durante a noite com sulfato de magnésio anidro. Após a secagem o éter dietílico foi removido no rotavapor. Nas Figuras 4.4 e 4.5, verifica-se a extração da fase orgânica e a evaporação do éter dietílico, respetivamente.



Figura 4.3: Mistura reacional no fim da reação.



Figura 4.4: Extração da fase orgânica.



Figura 4.5: Evaporação do éter dietílico no rotavapor.

Na Tabela 4.1 apresentam-se as marcas dos reagentes utilizados na síntese dos polióis.

Tabela 4.1: Marcas dos reagentes utilizados na síntese dos polióis.

Reagentes	Marca
Óleo alimentar	<i>Fula</i>
Óleo de linhaça	<i>Emile Noel</i>
Óleo de laranja	<i>Sumol</i>
α – pineno	<i>Fluka Chemie AG</i>
Ácido Fórmico 98%	<i>Merck</i>
Peróxido de hidrogénio 30 %	<i>Panreac</i>
Bissulfito de Sódio	<i>Merck</i>
Carbonato de sódio	<i>Univar</i>
Éter dietílico	<i>Panreac</i>
Sulfato de magnésio anidro	<i>Panreac</i>

4.1.1 Matérias Primas: Óleos Vegetais

Os óleos vegetais utilizados na síntese dos polióis, foram o óleo alimentar novo (OAN), o óleo de linhaça novo (OLN), o óleo alimentar usado (OAU) e o óleo alimentar muito usado (OAMU), de modo a simular os óleos dos sector HORECA.

Para o cálculo das quantidades de reagentes necessária para a síntese dos polióis a partir dos óleos alimentares usados, assumiu-se que apresentavam a mesma composição em ácidos gordos. As composições dos óleos e as quantidades mássicas e volumétricas dos reagentes encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dados para o ajuste do procedimento experimental do óleo alimentar novo (OAN), usado (OAU) e muito usado (OAMU) e óleo novo de linhaça (OLN).

		Ácido Palmítico (C16:0)	Ácido Esteárico (C18:0)	Ácido Oleico (C18:1)	Ácido Linoleico (C18:2)	Ácido Linolénico (C18:3)	CH ₂ O ₂ (mL)	H ₂ O ₂ (mL)
	Fração mássica [3] (%)	6,8	3,1	33,7	56,4	-		
OAN	Massa (g/35g de óleo)	2,38	1,085	11,8	19,7	-	21,5	25,3
OAU	Peso molecular (g/mol)	-	-	283	280	-		
OAMU	Quantidade molar (mol)	-	-	0,042	0,070	-		
	Quantidade de duplas (em 1 mol)	-	-	1	2	-		
	Quantidade molar de duplas em 35 g de óleo (mol)	-	-	0,042	0,141	-		
	Quantidade molar de duplas total em 35 g de óleo (mol)			0,183				
	Fração mássica [1] (%)	6,6	4,4	18,5	17,3	53,2		
OLN	Massa (g/35g de óleo)	2,3	1,6	6,5	6,0	18,6	30,8	36,2
	Peso molecular (g/mol)	-	-	282	281	278		
	Quantidade molar (mol)	-	-	0,023	0,022	0,067		
	Quantidade de duplas (em 1 mol)	-	-	1	2	3		
	Quantidade molar de duplas em 35 g de óleo (mol)	-	-	0,023	0,043	0,201		
	Quantidade molar de duplas total em 35 g de óleo (mol)			0,267				

4.1.2 Matérias-Primas: Outros Resíduos

Os outros resíduos utilizados para a síntese dos polióis foram o (+)-limoneno, o licopeno e o α -pineno. O procedimento experimental foi o mesmo que foi utilizado com os óleos vegetais, diferenciando-se apenas nas quantidades dos reagentes devido à diferença na quantidade de ligações C=C.

O (+)-limoneno foi obtido através da destilação por arrastamento de vapor do óleo de laranja industrial

da Sumol (Figura 4.6) e o licopeno foi extraído a partir de tomate seco e moído (Figura 4.7), através da extração de Soxhlet (Figura 4.8). O α – pineno encontra-se presente nos pinheiros, porém a extração não foi efetuada neste estudo, utilizou-se o α – pineno da marca *Fluka Chemie AG*. Na Tabela 4.3, apresentam-se os cálculos efetuados para determinação da quantidade de reagentes (Tabela 4.4).



Figura 4.6: Extração de (+)-limoneno por destilação por arrastamento de vapor do óleo de laranja.



Figura 4.7: Tomates secos e moídos.



Figura 4.8: Montagem experimental para extração do licopeno a partir de tomate.

Tabela 4.3: Cálculos efetuados para determinação da quantidade de reagentes.

	Massa (g)	Massa Molar (g/mol)	Quantidade Molar (mol)	Quantidade de duplas em 1 mol	Moles de duplas
(+)-limoneno	35	136	0,257	2	0,510
licopeno	35	537	0,065	13	0,850
α -pineno	35	136	0,257	1	0,260

Tabela 4.4: Quantidades de reagentes.

	Massa (g)	CH_2O_2 (mL)	H_2O_2 (mL)
(+)-limoneno	35	29,6	34,8
licopeno	35	49,0	58,0
α -pineno	35	15,1	17,7

4.2 Determinação do Valor Ácido e da quantidade de Grupos Hidroxilo

Determinou-se o valor ácido adicionando-se a 1 g de amostra de poliol, 40 ml de tetrahidrofurano (THF) e 3 gotas de indicador de pH fenolftaleína. Procedeu-se à titulação da amostra com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 N. Para cada tipo de poliol, fez-se o procedimento em triplicado. O VA foi determinado de acordo com a Equação 4.1:

$$VA = \frac{V_{KOH} \times N \times PM_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (4.1)$$

sendo $PM_{KOH} = 56,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, V_{KOH} o volume de solução titulante utilizado, N a concentração da solução titulante (0,1 N) e $m_{amostra}$ a massa de amostra de poliol pesada.

Para se efetuar a determinação da quantidade de grupos OH, prepararam-se previamente as seguintes soluções:

1. Solução catalisadora: 1% 4-N,N-dimetilaminopiridina em THF;
2. Solução acetilante: 12,5% de anidrido acético em THF;
3. Solução indicador: 1% timolftaleína em THF.

Dissolveu-se 1 g de amostra de poliol em 40 mL de THF e adicionou-se 10 mL de solução catalisadora e 10 mL de solução acetilante. Deixou-se a mistura a agitar durante 10 minutos, ao fim dos quais se adicionou 2 mL de água destilada. A mistura ficou a agitar mais 30 minutos e após esse período adicionou-se 3 gotas de indicador de pH de timolftaleína e procedeu-se à titulação com KOH 0,5 N. De acordo com a Equação 4.2 determinou-se a quantidade de grupos OH presentes nos polióis.

$$OH = \frac{PM_{KOH} \times N \times (V_B - V_{KOH})}{m_{amostra}} + VA \quad (4.2)$$

onde $PM_{KOH} = 56,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, V_{KOH} o volume de solução titulante utilizado, V_B é o volume de KOH utilizado na titulação sem presença da amostra, N a concentração da solução titulante (0,5 N), $m_{amostra}$ a massa de amostra de poliol pesada e VA o valor ácido obtido anteriormente.

A montagem experimental pode ser observada nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11.

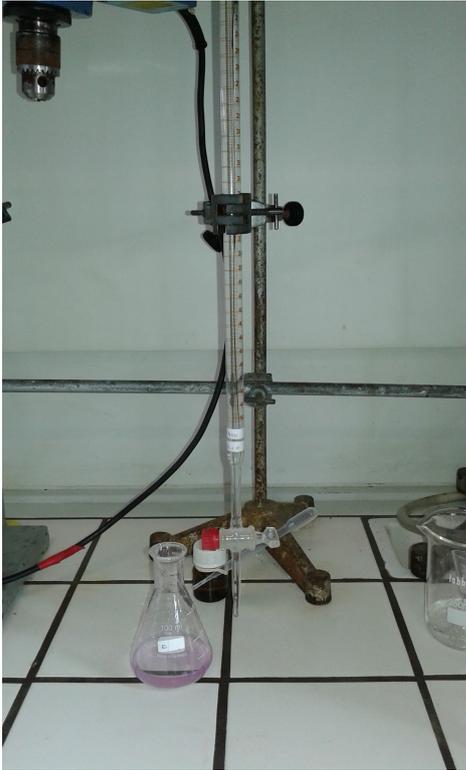


Figura 4.9: Montagem experimental para o procedimento de titulação.



Figura 4.10: Amostra titulada para determinação do valor ácido.



Figura 4.11: Amostras preparadas em triplicado.

Na Tabela 4.5 são apresentados os reagentes e respectivas marcas que foram utilizados na determinação da quantidade de grupos hidroxilo.

Tabela 4.5: Marcas dos reagentes utilizados na determinação da quantidade de grupos hidroxilo.

Reagentes	Marca
Hidróxido de potássio 0,1 N	<i>Fluka</i>
Hidróxido de potássio 0,5 N	<i>Fluka</i>
4-N,N-dimetilaminopiridina	<i>Merck</i>
Fenofaleína	<i>Merck</i>
Timofaleína	<i>Merck</i>
Tetrahidrofurano	<i>Sigma</i>
Anidrido acético	<i>Sigma</i>

4.3 Caracterização dos Polióis

Para caracterizar os polióis determinou-se o n_D , traçou-se espectros FTIR e espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Protão ^1H RMN.

Índice de Refração

O índice de refração (n_D) foi medido utilizando-se um refratômetro de Abbe da *CARL ZEISS*, modelo 89405. Para efetuar a leitura, inseriram-se as amostras ao longo de todo o prisma e fez-se incidir um feixe de luz, lendo-se o n_D através da escala do equipamento.

Espectroscopia Infravermelho

Os espectros FTIR foram traçados com discos de cloreto de sódio (NaCl) e utilizando-se o equipamento FTIR-8400S da *SHIMADZU*.

Ressonância Magnética Nuclear de Protão

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão ^1H RMN foram obtidos num aparelho *Bruker 300 UltrashieldTM*, Tipo *Magnet System 300 MHz/54 mm* em clorofórmio deuterado e usando-se tetrametilsilano como referência.

4.4 Síntese das Colas de Poliuretano (PUR)

As colas de poliuretano PUR foram sintetizadas tendo em consideração a quantidade de grupos OH existentes nos polióis (ver o sub-capítulo 5.2). De acordo com a empresa CIPADE, a quantidade de diisocianato a adicionar aos polióis é 5% da massa de polioliol, existindo polióis específicos para a mistura com MDI e TDI. Para ser conhecida a quantidade de diisocianato a adicionar aos polióis sintetizados através de resíduos de óleos, determinou-se a quantidade de grupos OH dos polióis da CIPADE e dos polióis obtidos através dos resíduos de óleos e, por comparação, determinou-se a percentagem de diisocianatos necessária a adicionar a cada um dos polióis, (Tabela 4.6).

Tabela 4.6: Percentagem mássica da quantidade de diisocinato a adicionar aos polióis.

Polióis	MDI (%)	TDI (%)
OAU 1h	26	49
OAU 3h	15	29
OAU 5h	23	43
OAMU 1h	19	35
OAMU 3h	17	32
OAMU 5h	11	21
OAN 1h	18	34
OAN 3h	5	9
OAN 5h	19	35
OLN 1h	39	72
OLN 3h	15	27
OLN 5h	13	24

4.4.1 Testes de Colagem

A finalidade da síntese das colas de PUR através de matérias-primas ecológicas é a produção de colas para aplicação na indústria do calçado. De acordo com a empresa CIPADE, um dos teste efetuados consiste na aplicação da cola num papel próprio para o teste e espalhar a cola com um aplicador capaz de a espalhar segundo filmes de espessura uniforme. Para tal, corta-se uma tira de papel e dobra-se ao meio. Numa das extremidades do papel adiciona-se a cola e espalha-se com o aplicador. De seguida insere-se a outra extremidade do papel na parte superior da cola e aplica-se uma força uniforme de forma a colar as duas extremidades do papel. Após 30 minutos tenta-se separar as duas extremidades do papel e caso o papel se descole sem rasgar, tenta-se separar o papel de 1 em 1 hora até rasgar. Nas Figuras 4.12 4.13 4.14 ilustra-se a aplicação da cola ao papel, as duas extremidades do papel coladas e dois papéis, um descolado sem rasgar e um descolado e rasgado, respetivamente.



Figura 4.12: Aplicação da amostra de cola no papel.



Figura 4.13: Extremidades do papel coladas.

Foram efetuados testes de colagem com aplicação de temperatura, podendo verificar-se o procedimento na Figura 4.15.



Figura 4.14: Amostras com papel descolado com e sem rasgo.



Figura 4.15: Teste de colagem com aplicação de temperatura.

5

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos na síntese e caracterização de polióis obtidos a partir de óleos, (+)-limoneno, licopeno e α -pineno. Serão discutidas quais as melhores condições reacionais de modo a otimizar o rendimento e consequentemente a valorização dos resíduos.

A caracterização física destes produtos inclui a espectroscopia de FTIR e de Ressonância Magnética Nuclear de Protão (^1H RMN), determinação do valor ácido (VA) e hidróxilo (OH). São igualmente apresentados os resultados referentes à formação e caracterização dos poliuretanos com diisocianatos e com os polióis obtidos anteriormente, bem como os testes de colagem.

5.1 Síntese dos Polióis

Os polióis foram sintetizados a partir de diferentes tipos de matérias primas, apresentando-se no estado líquido e viscosos. Os polióis sintetizados a partir do OLN e do OAMU, apresentavam maior viscosidade. Os polióis obtidos a partir dos óleos alimentares não apresentavam odor a óleo usado, e os polióis sintetizados através do licopeno e α -pineno também não tinham o odor da matéria prima que os originou. Por outro lado, os polióis sintetizados a partir do (+)-limoneno mantiveram o cheiro característico deste composto, o que indica que o (+)-limoneno não reagiu por completo. Em termos de coloração, os polióis sintetizados a partir dos óleos alimentares vegetais apresentavam um aspeto incolor à exceção dos polióis obtidos a partir dos OAMU e OLN, que apresentaram uma coloração amarela. Esta coloração amarela era expectável, uma vez que o óleo que originou o poliol foi submetido a um tempo de fritura elevado e a altas temperaturas, e como se verificou no sub-capítulo 3.1.2, ocorre uma alteração da coloração do óleo e consequentemente do poliol obtido. O poliol sintetizado a partir do (+)-limoneno apresentou uma coloração castanha, Figura 5.1 e os polióis sintetizados a partir do licopeno e do α -pineno tinham uma coloração amarelada. Nas Figuras 5.2 e 5.3 é possível observar os aspetos de alguns dos polióis sintetizados a partir dos óleos vegetais.



Figura 5.1: Polioli sintetizado a partir do (+)-limoneno com 5h de reação.



Figura 5.2: Polióis sintetizados com 3h de reação e a partir de OAN, OAU e OAMU, da esquerda para a direita.



Figura 5.3: Polioli sintetizado com 4h de reação e a partir de OAN.

Dependendo da finalidade do uso da cola na aplicação nas juntas de sapatos, a coloração pode ser um

fator importante a ter em consideração. Caso a cola seja para unir a parte de cima dos sapatos à sola, a coloração não afeta a escolha do polioliol, mas caso seja para colar zonas expostas dos sapatos é preciso garantir que o *design* do sapato não será afetado. O odor é outro fator importante, pois se os sapatos tiverem o cheiro dos resíduos não terão procura por parte dos consumidores. De um modo geral, os polióis sintetizados a partir dos óleos vegetais são promissores para a formulação das colas e aplicação nos sapatos. Os outros resíduos utilizados para a síntese dos polióis também são promissores, mas teria que se estudar ou um outro método para a síntese dos polióis ou a adição de componentes que eliminem a coloração e/ou o odor.

5.1.1 Rendimento do Processo de Síntese

Utilizando-se os óleos vegetais como matéria prima obtiveram-se os rendimentos médios que se encontram sumarizados na Tabela 5.1. Analisando os rendimentos de síntese dos polióis com o tempo de reação verifica-se que no geral o rendimento atinge o seu valor máximo com 3h de reação (Figura 5.4). Não se verifica uma evolução do rendimento como seria de esperar de acordo com a evolução da conversão que se verificou na Figura 2.8, isto é, um aumento gradual do rendimento da reação, atingindo o seu pico máximo a uma determinada hora, ocorrendo um decréscimo do rendimento para tempos de reação superiores.

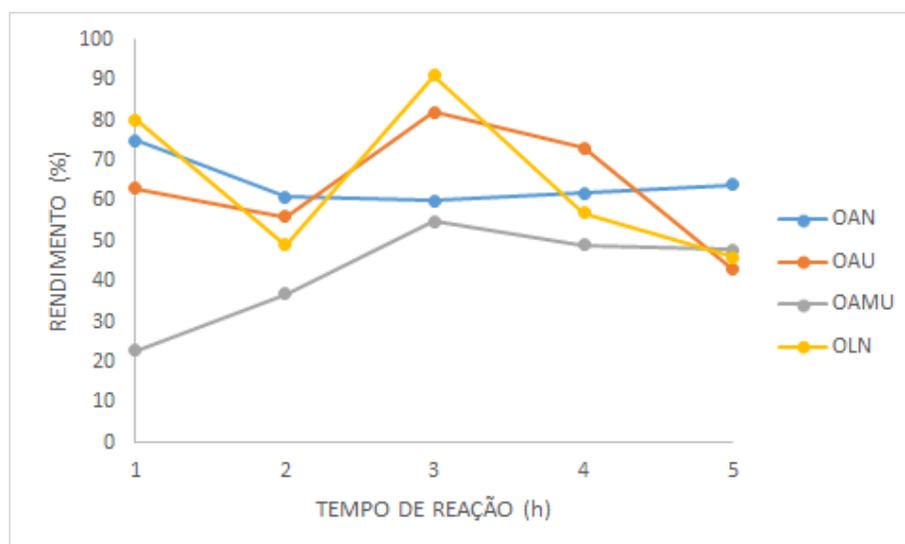


Figura 5.4: Rendimento da síntese dos polióis em função do tempo de reação.

A principal razão da diminuição do rendimento do processo são erros experimentais e a formação de sabões solúveis na fase aquosa, conduzindo à perda de polioliol. Outro fator a ter em consideração é que em determinadas sínteses, a temperatura da reação subia até cerca dos 100°C e só depois diminuía até aos 65 °C. Quando isto acontecia, o tempo que se levava a estabilizar a reação nos 65°C era elevado e a conversão das duplas ligações estava a acontecer a outras temperaturas que não a desejada e o tempo de reação só começou a ser contabilizado após a estabilização da temperatura, o que fez com que existisse um determinado tempo de reação a temperaturas superiores à desejada. Para além disso, também a temperatura ambiente do laboratório influenciou a estabilização da temperatura, sendo mais fácil no inverno descer a temperatura para os 65°C e estabilizá-la do que no verão. Outro fator importante a ter em consideração é que o aumento de temperatura pode levar à formação de oligómeros tal como mencionando no capítulo 3.

O rendimento das sínteses de polióis a partir de (+)-limoneno e α -pineno está entre os 15% e os 38%. Estes polióis foram sintetizados com 3h e 5h de reação, estando os rendimentos apresentados por tempo de reação na Tabela 5.1. As quantidades residuais de polioliol não justificaram o cálculo do rendimento porque após a evaporação do éter, a quantidade de polioliol obtida era muito pequena. Os polióis sintetizados a partir

do licopeno, independentemente do tempo de reação, apenas apresentaram quantidades residuais. Os baixos rendimentos para este tipo de compostos permite concluir que mais estudos serão necessários de modo a otimizar as condições reacionais.

Tabela 5.1: Rendimento do processo de síntese dos polióis através de diferentes tipos de matérias primas e com diferentes tempos de reação. *ns não sintetizado, *qr quantidade residual

Rendimento (%)	1h	2h	3h	4h	5h
OAN	75	61	60	62	64
OAU	63	56	82	73	43
OAMU	23	37	55	49	48
OLN	80	49	91	57	46
(+)-limoneno	ns	ns	qr	ns	27
α – pineno	ns	ns	38	ns	15
Licopeno	ns	ns	qr	ns	qr

Na Tabela é possível verificar que para alguns tempos de reação os polióis não foram sintetizado (ns) e com alguns tipos de resíduos obteve-se quantidades residuais (qr).

Perante os baixos rendimentos na síntese dos polióis a partir de (+)-limoneno, licopeno e α – pineno optou-se por utilizar somente os polióis obtidos a partir dos óleos vegetais na continuação deste trabalho.

5.2 Quantidade de Grupos Hidróxilo e Valor Ácido

Os resultados obtidos dos procedimentos de titulação indicam que os polióis obtidos através dos óleos alimentares de origem vegetal apresentam uma quantidade de grupos OH entre 129-293 mg KOH/g e um VA entre 13-106 mg KOH/g (Tabela 5.2). Os valores de OH determinados são semelhantes aos obtidos na literatura [6,9–13], no entanto, o limite superior da quantidade de OH é superior aos obtidos anteriormente. Esse valores de OH superiores correspondem ao polióis obtidos através dos óleos alimentares novos, indicando que quanto menor for o tempo de fritura maior é a quantidade de grupos hidróxilo. É de salientar a diferença na quantidade de OH e no VA entre os polióis de origem natural e os polióis da CIPADE com origem em produtos derivados do petróleo, tendo bastante menos quantidade de OH e VAs inferiores. Estes resultados devem-se ao fato do peso molecular dos polióis da CIPADE ser muito mais alto (4000-6000 g/mol) do que o peso molecular dos polióis de origem natural (1050-2000 g/mol). A CIPADE produz polióis específicos para cada tipo de diisocianato, sendo o polioliol CIPADE 1 aquele ao qual se adiciona MDI e o polioliol CIPADE 2 o polioliol para a adição de TDI.

Conclui-se então que os polióis obtidos apresentam grupos OH que podem ser usados na preparação de colas de poliuretano, no entanto, não existe uma relação linear com os tempos de reação. De acordo com [2] seria de esperar que quanto maior o tempo de reação, maior fosse a conversão das ligações duplas, o que deveria resultar num aumento da quantidade de grupos OH para tempos de reação superiores, não se tendo verificado. Isto pode dever-se à existência de ácido fórmico nos polióis, que pode não ter sido totalmente removido na neutralização e contribua para a existência de maiores quantidades de grupos OH nos polióis obtidos a partir de reações com menor tempo de reação.

Existem outros métodos utilizado para a determinação dos valores ácidos e da quantidade de grupos hidróxilo, sendo sugerido na literatura o uso dos métodos de titulação da American Oil Chemists Society (AOCS Cd 13-60) ou métodos espectroscópicos que consomem menores quantidades de reagentes e são menos demorados. No âmbito deste trabalho não foi possível aplicar nenhum destes métodos mas seria uma alternativa ao método utilizado ou até, em trabalhos futuros se poderá utilizar outro método para confirmação da

Tabela 5.2: Valores ácido e quantidade de grupos hidróxilo presentes nos polióis sintetizados através dos óleos alimentares vegetais.

Polióis	VA (mg KOH/g)	OH (mg KOH/g)
OAU 1h	72	170
OAU 3h	42	162
OAU 5h	63	138
OAMU 1h	51	129
OAMU 3h	46	140
OAMU 5h	30	185
OAN 1h	49	215
OAN 3h	13	170
OAN 5h	52	223
OLN 1h	106	293
OLN 3h	40	218
OLN 5h	36	254
Poliol CIPADE 1	8	14
Poliol CIPADE 2	2	7

quantidade de grupos OH determinados [36–40].

5.3 Índice de Refração

Os índices de refração (n_D) foram lidos todos os dias após a síntese dos polióis para garantir que todo o éter dietílico já tinha evaporado. As leituras foram efetuadas à temperatura ambiente, pelo que a variação da temperatura poderá ter influência nos resultados apresentados. Os resultados dos n_D para cada óleo vegetal e a diferentes tempos de reação encontram-se sumariados na Tabela A.1 presente no Anexo A. É de salientar que os resultados apresentados correspondem aos valores de n_D , após a evaporação do éter, ou seja, após os valores permanecerem constantes ao longo dos dias de leitura.

Na Figura 5.5, encontra-se representada a evolução do n_D dos polióis com o tempo de reação e para cada tipo de matéria prima. A tempo de reação igual a zero, os valores de n_D pertencem aos óleos vegetais antes de qualquer reação. É possível verificar, que o OLN e o OAMU apresentam os maiores n_D e o OAN é o óleo com menor n_D . Em termos dos óleos vegetais alimentares usados, é possível verificar que o tempo de fritura influencia o n_D , apresentando um n_D superior o óleo com mais tempo de fritura, devido à maior viscosidade.

Analisando o o comportamento do n_D dos polióis obtidos através de diferentes matérias primas, é possível verificar que os polióis obtidos a partir de OLN e OAMU têm um n_D semelhante, o que se pode dever ao facto de apresentarem maior polimerização. Já anteriormente se tinha verificado que os polióis obtidos a partir destes dois tipos de óleos apresentavam uma coloração amarela e eram os que tinham viscosidade mais elevada. Os n_D dos polióis obtidos através dos OAN e OAU também são semelhantes, o que sugere que a composição destes polióis seja mais semelhante entre si, sendo o n_D maior para um tempo de reação de 3h.

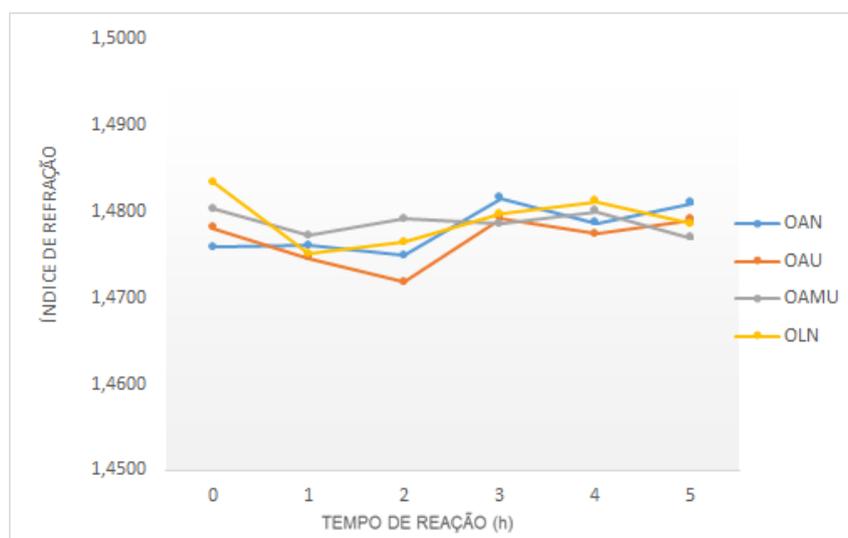


Figura 5.5: Evolução do índice de refração (n_D) com o tempo de reação.

Comparando os n_D é possível verificar novamente a influência do tempo de fritura e da composição dos óleos utilizados na composição química dos polióis sintetizados.

5.4 Espectroscopia de Infravermelho

Os espetros FTIR foram traçados para os óleos, (+)-limoneno, *alpha* – pineno e seus respetivos polióis. Analisando os espetros FTIR dos óleos (Figura 5.6) verifica-se que são semelhantes entre si e que independentemente do tempo de fritura ou do tipo de óleo, existe uma banda a 3010 cm^{-1} correspondente ao estiramento do C-H presente nas duplas ligações. Assim se verifica que os óleos são potenciais matérias primas tendo na sua constituição os sítios reativos necessários para que ocorra a reação de epoxidação. É importante salientar

que o processo de fritura mesmo que se estenda por longos períodos de tempo e a altas temperaturas não afeta a existência de insaturações.

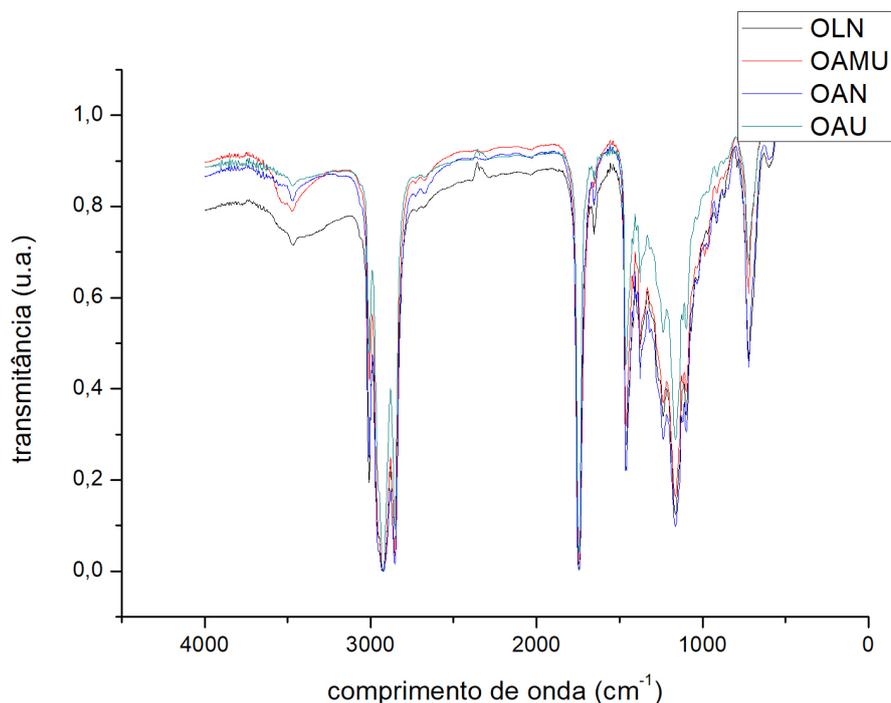


Figura 5.6: Espectro FTIR do óleo alimentar novo (OAN), do óleo alimentar usado (OAU), do óleo alimentar muito usado (OAMU) e do óleo de linhaça novo (OLN).

Os espectros FTIR dos polióis sintetizados a partir do óleo novo (OAN), do óleo usado (OAU), do óleo muito usado (OAMU) e do óleo de linhaça novo (OLN) apresentam-se nas Figuras 5.7 a 5.10, respetivamente. Ambas as figuras estão acompanhadas duma ampliação de modo a ser visível uma banda correspondente ao estiramento da ligação C-H do grupo C=C-H que se encontra no espectro dos óleos mas que não aparece em nenhum dos polióis.

Na Figura 5.7 estão apresentados os espectros FTIR para os polióis obtidos a partir do óleo novo após diferentes tempos de reação. Da análise dos espectros pode-se concluir que, independentemente do tempo de reação, a banda a 3010 cm^{-1} referente à ligação C-H do grupo C=C-H desaparece e é visível a banda larga devido à presença dos grupos OH dos polióis. Na Figura 5.8 estão apresentados os espectros FTIR para os polióis obtidos a partir de OAU após diferentes tempos de reação. Analogamente aos espectros traçados para os polióis obtidos a partir do OAN é possível concluir que, independentemente do tempo de reação, a banda referente à ligação C-H do grupo C=C-H desaparece e é visível a banda larga a 3450 cm^{-1} devido à presença dos grupos OH dos polióis. O mesmo se verifica nos espectros FTIR dos polióis obtidos a partir dos óleos alimentares muito usados OAMU (Figura 5.9) e dos polióis sintetizados a partir do óleo de linhaça novo OLN (Figura 5.10).

Com estes resultados é possível concluir que independentemente do tempo de fritura e da diferente composição em ácidos gordos dos diversos óleos, ocorre a epoxidação/abertura do anel das ligações duplas dos triglicerídeos e funcionalização com grupos hidroxilo OH.

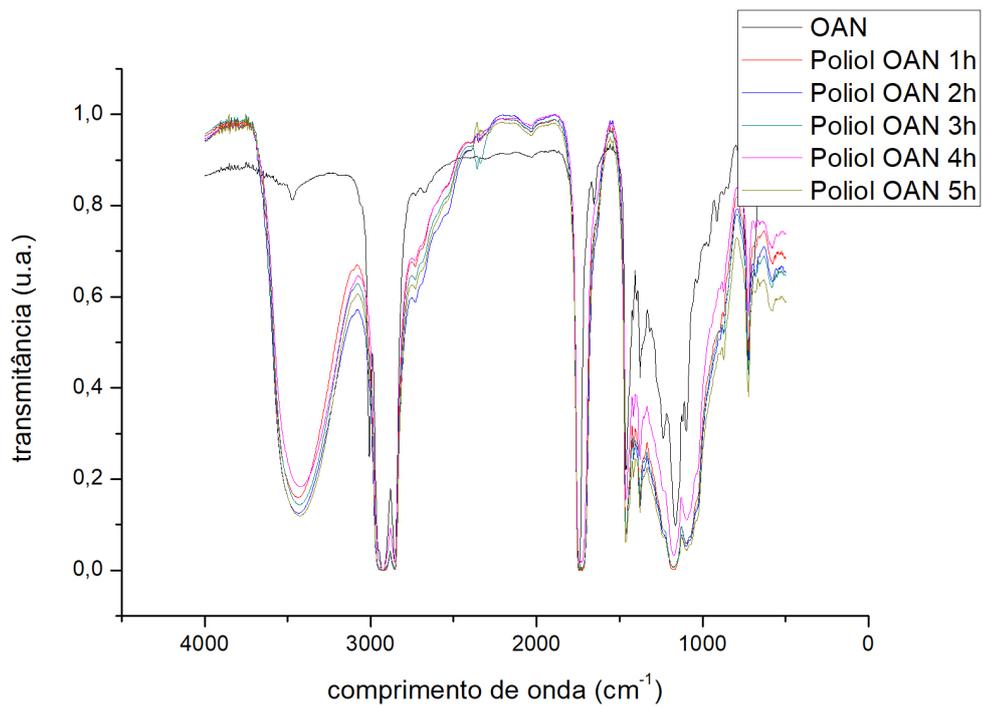
Apesar da pequena quantidade de poliól que foi sintetizado a partir do (+)-limoneno e do α -pineno, foi possível traçar-se os espectros FTIR destes polióis para se poder comprovar a hidroxilação das duplas ligações.

Na Figura 5.11 encontra-se o espectro FTIR do (+)-limoneno e dos polióis sintetizados a partir deste composto com 3 e 5 horas de reação. É possível verificar a existência da banda a 3010 cm^{-1} referente à ligação C-H do grupo C=C-H nos espectros do (+)-limoneno e dos polióis permitindo concluir que ficaram ligações duplas por reagir. No entanto, é visível a banda larga a 3450 cm^{-1} evidenciando a presença dos grupos OH. Na Figura 5.12 encontra-se o espectro FTIR do α -pineno e dos polióis sintetizados a partir deste composto com 3 e 5 horas de reação. É possível verificar a existência da banda a 3010 cm^{-1} referente à ligação C-H do grupo C=C-H no espectro do α -pineno. Esta banda já não aparece nos espectros dos polióis, ao invés disso surgiu a banda larga a 3450 cm^{-1} evidenciando que todas as insaturações reagiram e foram hidroxiladas.

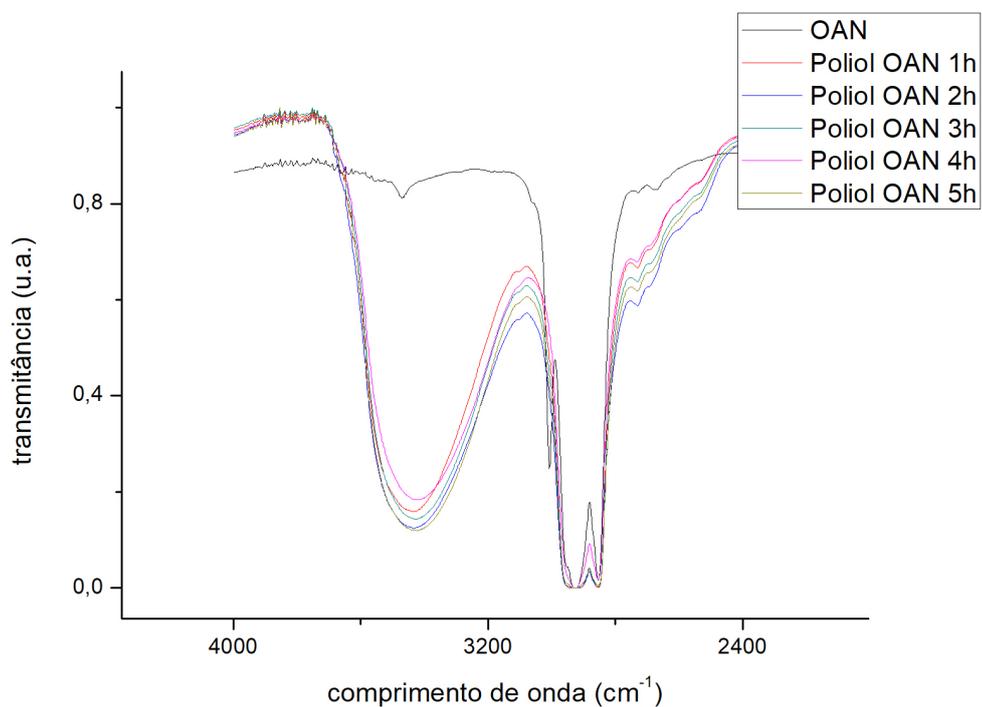
Como o objetivo deste trabalho é sintetizar polióis a partir de fontes naturais de modo a substituir os polióis derivados do petróleo e para a formulação de colas com aplicação na indústria do calçado, comparou-se os espectros dos polióis sintetizados com os polióis da CIPADE (Figura 5.13). É de salientar que se verifica diferenças na região correspondente aos grupos OH, sendo esperadas devido à menor quantidade de OH existente nos polióis da CIPADE que se determinou por titulação. Comparando os espectros dos polióis da CIPADE específicos para cada tipo de diisocianato (Figura 5.14) verifica-se que os espectros têm diferenças entre si e particularmente na região a 3450 cm^{-1} associada aos grupos OH. Os espectros das Figuras 5.13 e 5.14 evidenciam que a escolha do diisocianato de acordo com a composição do polioliol terá bastante influência na síntese do poliuretano. Contudo, não perceptível qual dos diisocianatos será mais adequados para adicionar aos polióis de origem natural, uma vez que, nenhum dos polióis da CIPADE apresenta espectros semelhantes aos dos polióis sintetizados através dos óleos.

De modo genérico, a análise dos espectros FTIR permite verificar que a principal diferença entre os espectros dos óleos e dos polióis é o desaparecimento da banda a 3010 cm^{-1} presente no espectro do óleo e o surgimento de uma banda larga a 3450 cm^{-1} referente à banda de estiramento do grupo OH e pequenas bandas a 875 e 920 cm^{-1} atribuídas à ligação C-O. Assim demonstra-se que as duplas ligações reagem totalmente, dando origem aos grupos epóxido e que ocorre a abertura do anel com a formação dos grupos OH. É possível verificar nos espectros dos polióis que independentemente do tempo de reação a banda correspondente ao estiramento do C-H presente nas duplas ligações desaparece, evidenciando que todas as insaturações são funcionalizadas com grupos OH.

Os espectros FTIR traçados para os polióis sintetizados através de matérias primas naturais estão de acordo com os espectros FTIR dos polióis formulados a partir de óleos vegetais que foram traçados em [36, 41–45].

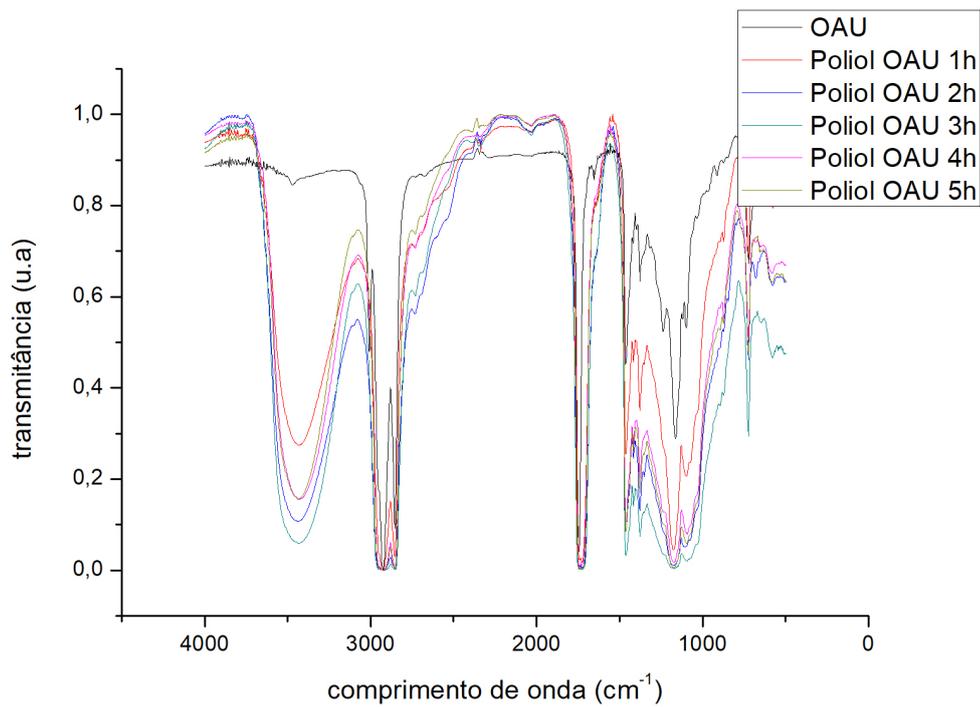


(a)

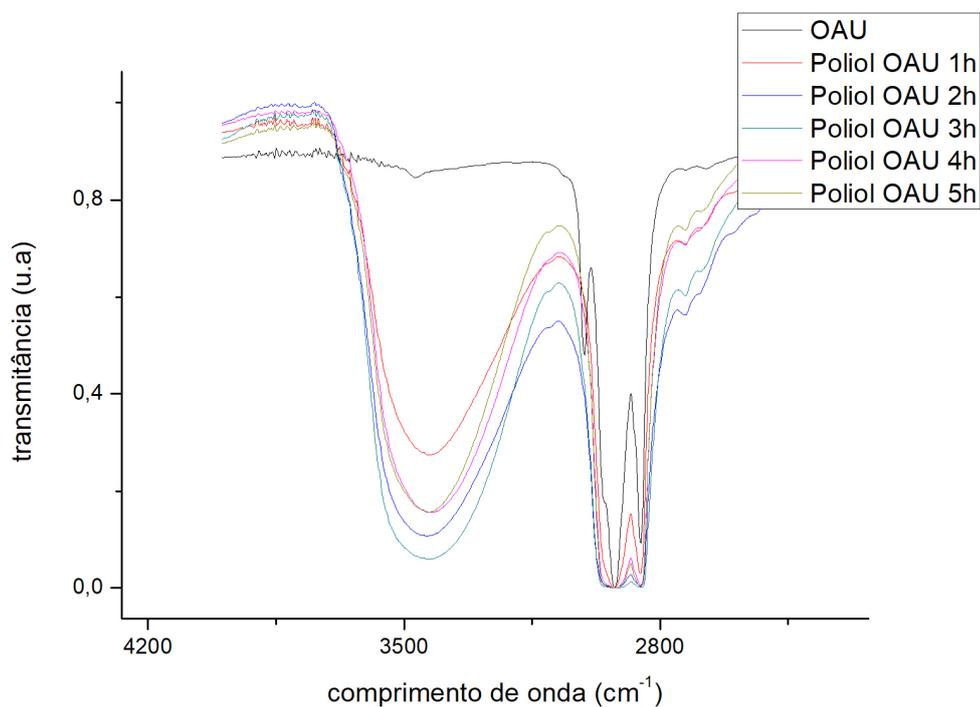


(b)

Figura 5.7: Espectro FTIR das amostras de polioli sintetizadas a partir do óleo novo (a) e a sua respetiva ampliação (b).

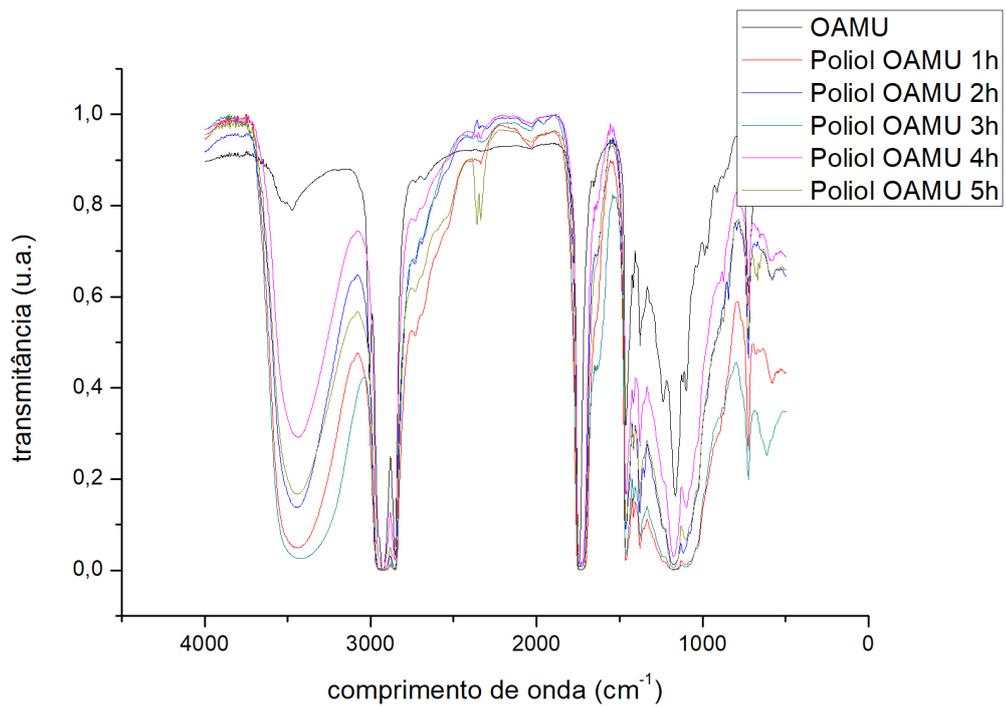


(a)

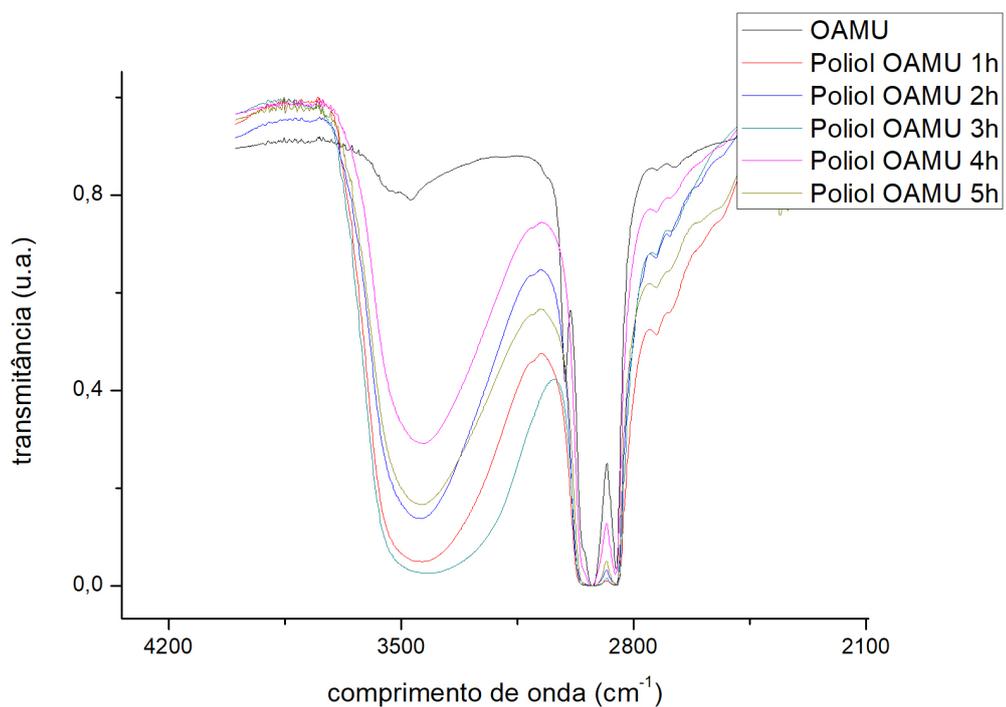


(b)

Figura 5.8: Espectro FTIR das amostras de polioli sintetizadas a partir do óleo usado (a) e a sua respetiva ampliação (b).

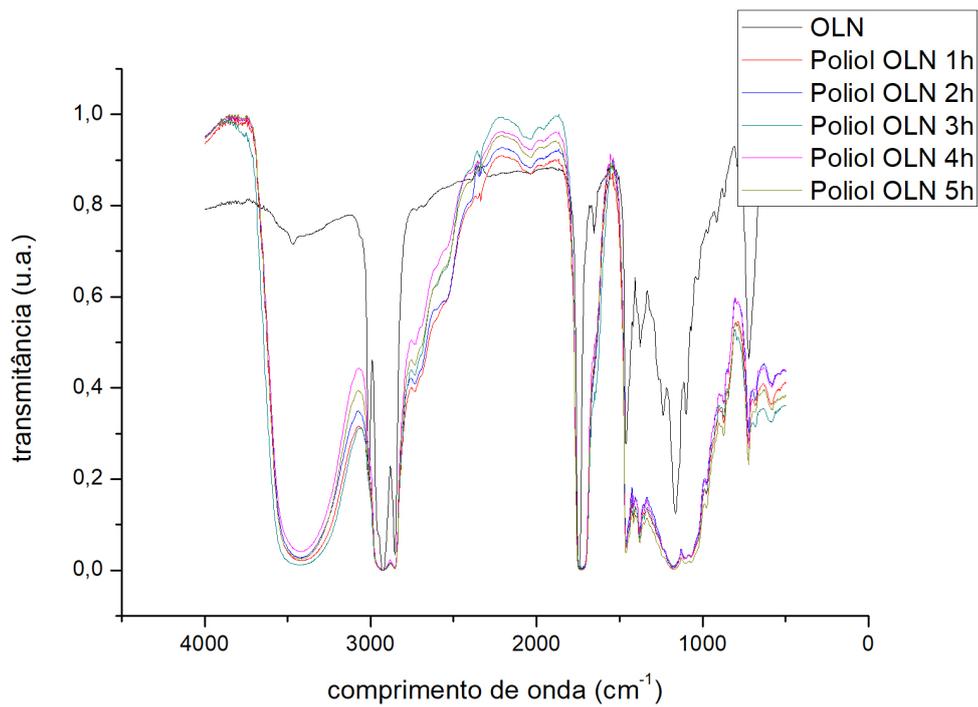


(a)

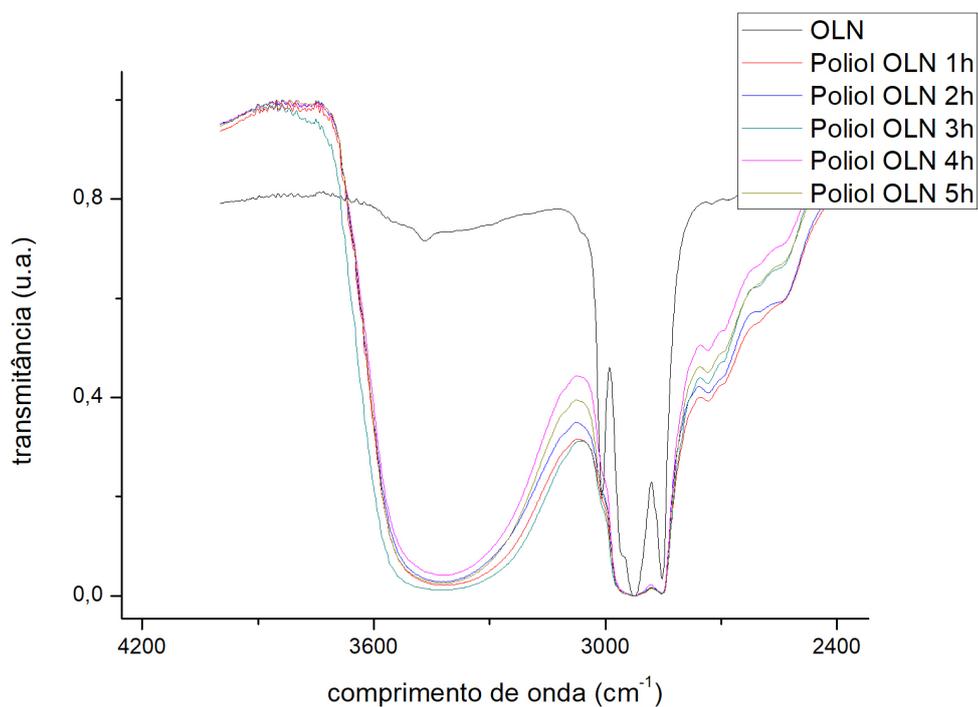


(b)

Figura 5.9: Espectro FTIR das amostras de polioli sintetizadas a partir do óleo muito usado (a) e a sua respetiva ampliação (b).

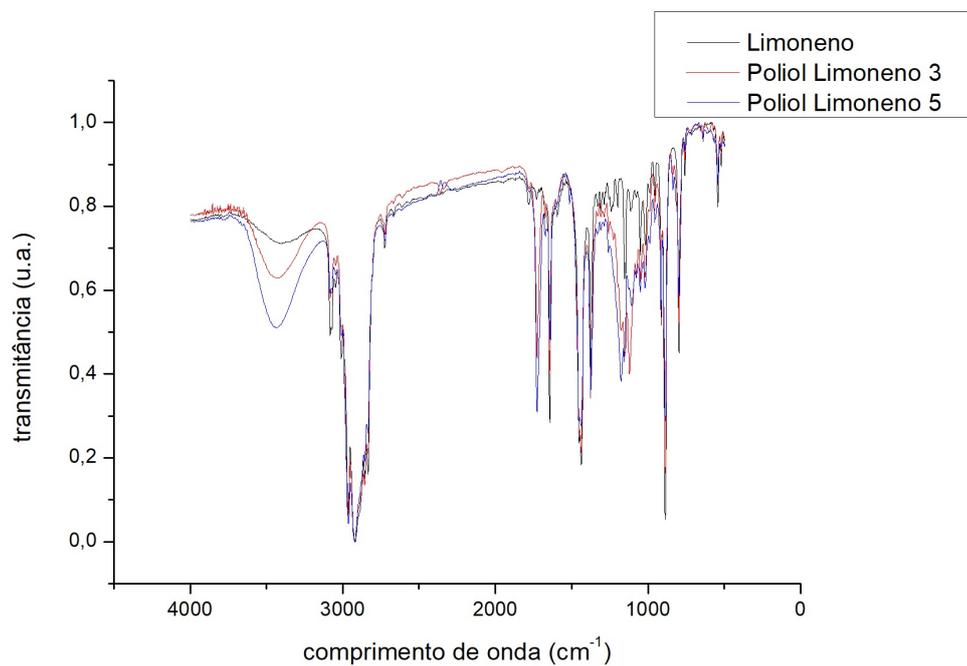


(a)

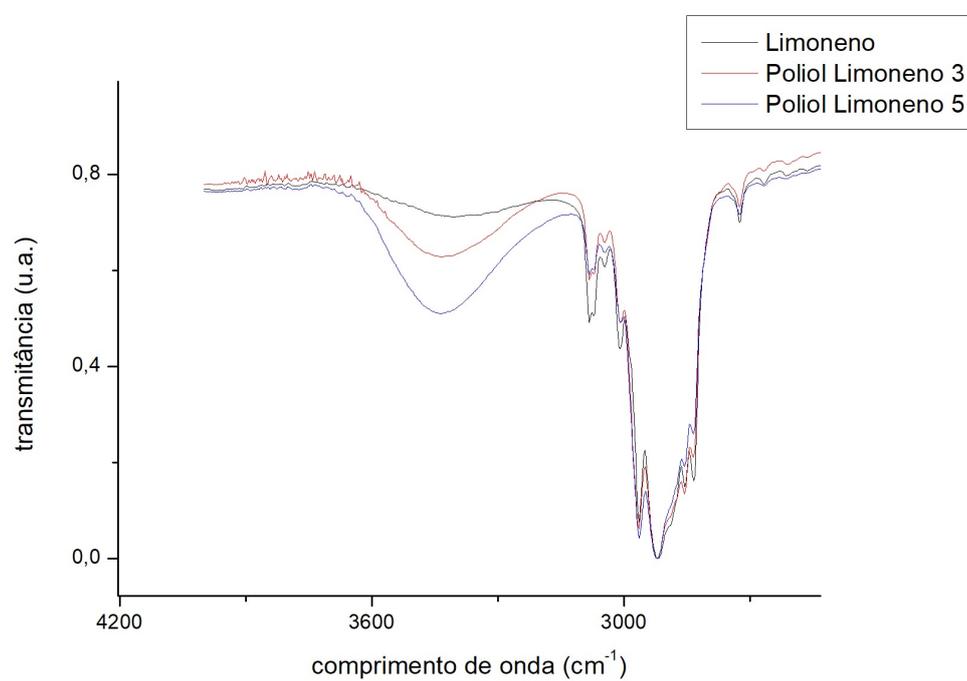


(b)

Figura 5.10: Espectro FTIR das amostras de polioli sintetizadas a partir do óleo de linhaça (a) e a sua respetiva ampliação (b).

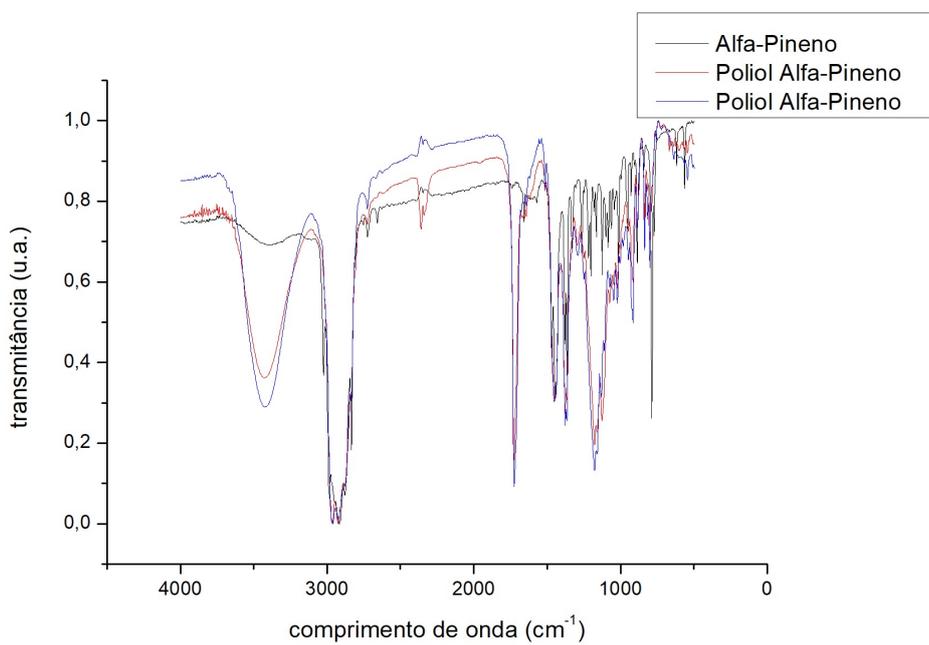


(a)

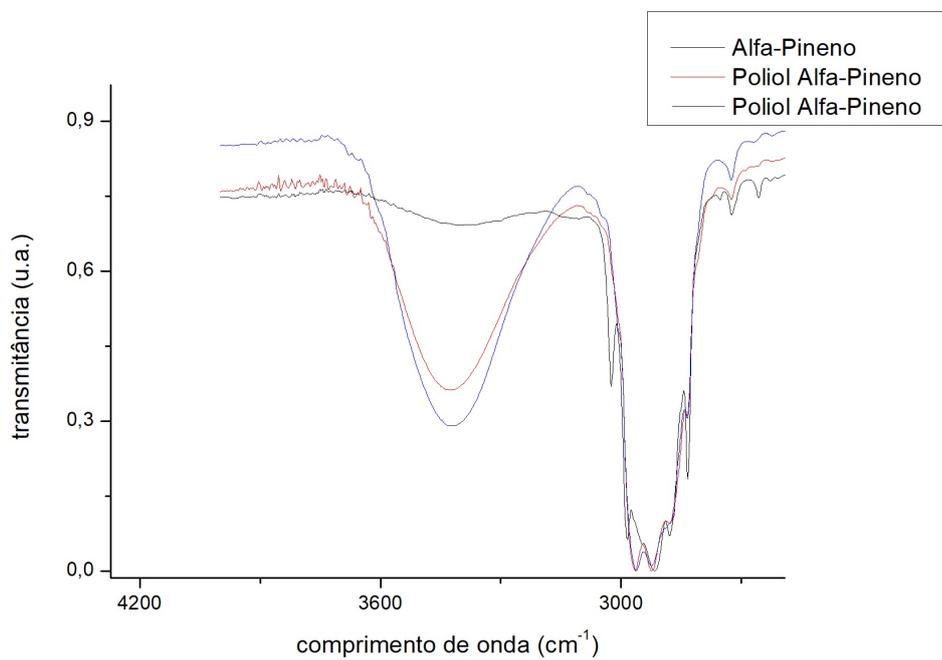


(b)

Figura 5.11: EspectroFTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir de (+)-limoneno (a) e a sua respetiva ampliação (b).



(a)



(b)

Figura 5.12: Espectro FTIR das amostras de poliol sintetizadas a partir de α – pineno (a) e a sua respetiva ampliação (b).

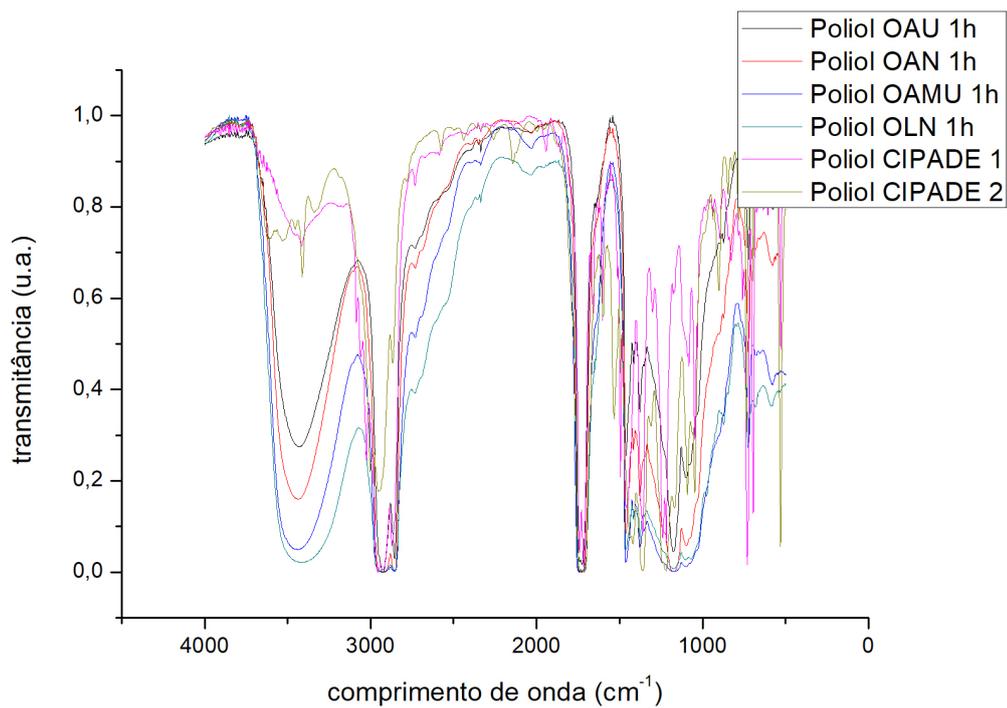


Figura 5.13: Espectro FTIR das amostras de polioli sintetizadas a partir de OAN, OAU, OAMU e OLN e dos polióis da CIPADE.

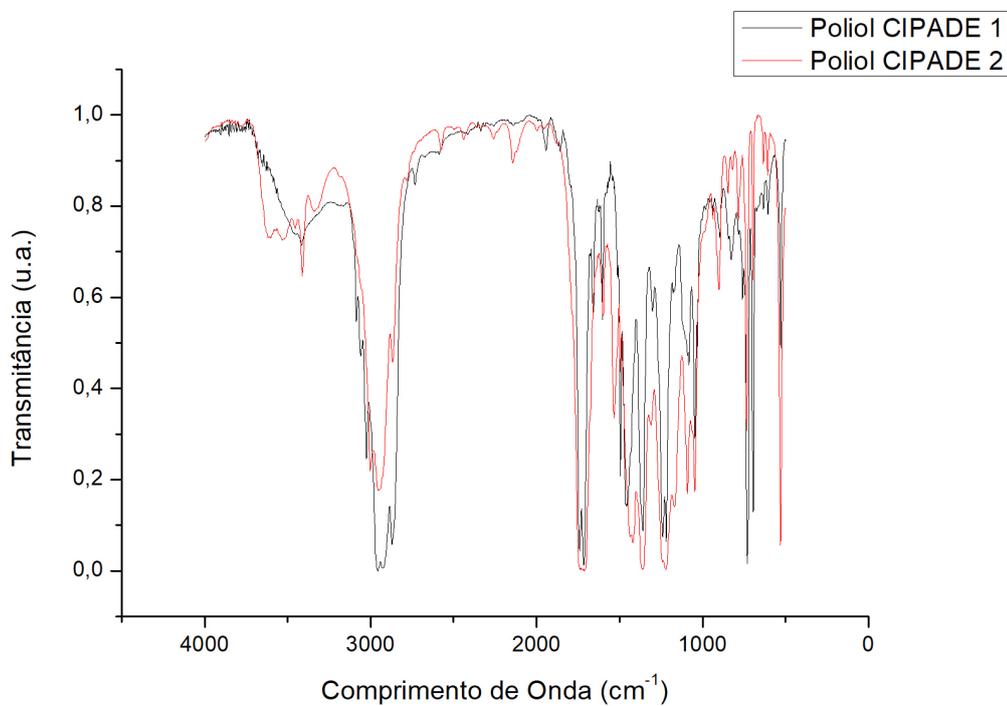


Figura 5.14: Espectro FTIR dos polióis da CIPADE, onde o polioli 1 é o específico para a adição de MDI e o polioli 2 para a adição de TDI.

5.5 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ^1H RMN foram determinados para os óleos e os seus respectivos polióis. Analisando os espectros dos óleos, verifica-se a semelhança entre os espectros dos diferentes tipos de óleos (Figura 5.15) sendo visível em todos eles os sinais dos prótons vinílicos.

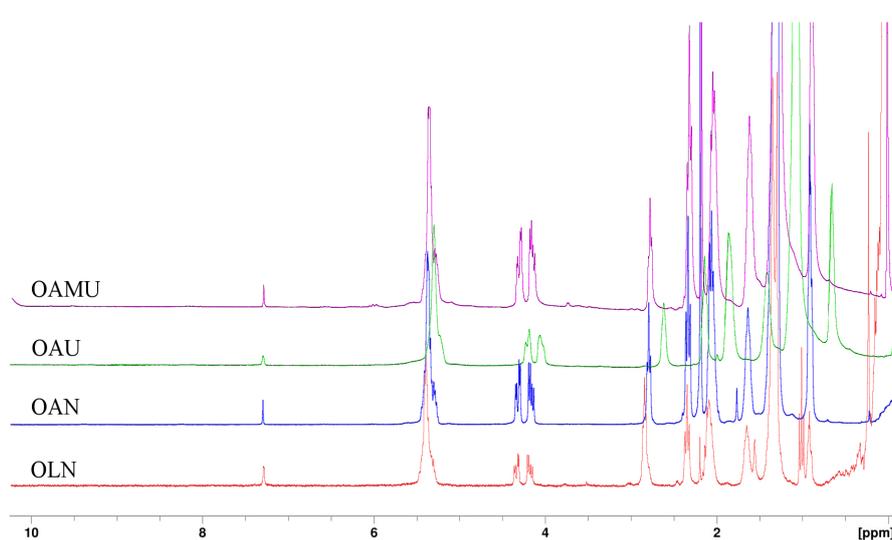


Figura 5.15: Espectro ^1H RMN dos diferentes tipos de óleos.

Nos espectros dos polióis obtidos através de OAN e OAU (Figuras 5.16 e 5.17, respetivamente) com o tempo de reação de 1h é possível observar-se 1 sinal correspondente aos prótons do grupo epóxido. Este sinal desaparece quando o tempo de reação é de 5h, permitindo concluir que os anéis de epóxido foram abertos para originar os polióis. Tal facto pode ser comprovado pela maior área dos sinais correspondentes aos prótons dos grupos OH.

O espectro dos polióis obtidos a partir de OAMU (Figura 5.18) difere um pouco dos anteriores, uma vez que não é possível observar o sinal correspondente aos prótons do grupo epóxido. No entanto pode-se concluir que se formaram os polióis, pois são igualmente visíveis os sinais dos prótons dos grupos OH.

No caso dos espectros dos polióis obtidos a partir de OLN (Figura 5.19) com tempos de reação de 1h e 5h ainda são visíveis sinais dos prótons vinílicos e do grupo epóxido, indicando uma reação incompleta.

Em suma, analisando os espectros de ^1H RMN dos óleos e dos respetivos polióis, Figuras 5.16 a 5.19, é possível verificar que as principais diferenças dos espectros dos óleos para os polióis são o aparecimento de sinais dos prótons associados a grupos formato (8,15 ppm), a grupos epóxido (2,8-3,2 ppm) e, na região característica das ligações duplas, existir apenas um sinal correspondente ao próton do glicerol $-\text{CH}_2(\text{R})-\text{CH}(\text{R})-\text{CH}_2(\text{R})-$, evidenciando a ausência de insaturações na molécula de triglicerídeo. Assim como nos espectros FTIR, se demonstra que as ligações duplas reagem dando origem aos grupos epóxidos que ao serem abertos conduzem à introdução de dois grupos OH ou um grupo OH e um grupo COOH no local das insaturações. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos desenvolvidos em [36,41-45].

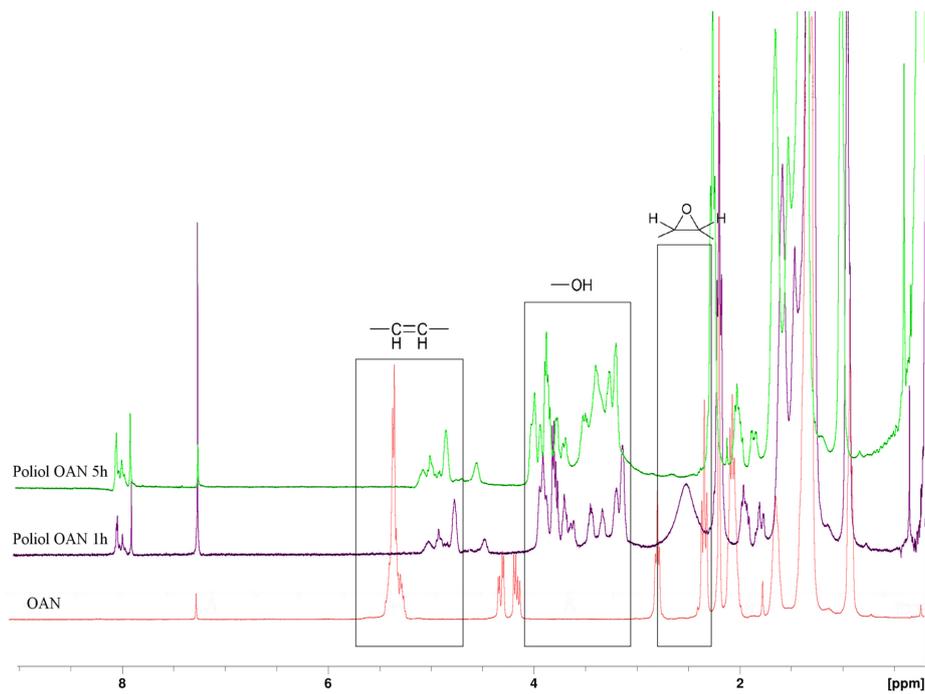


Figura 5.16: Espectro ¹H RMN do OAN e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.

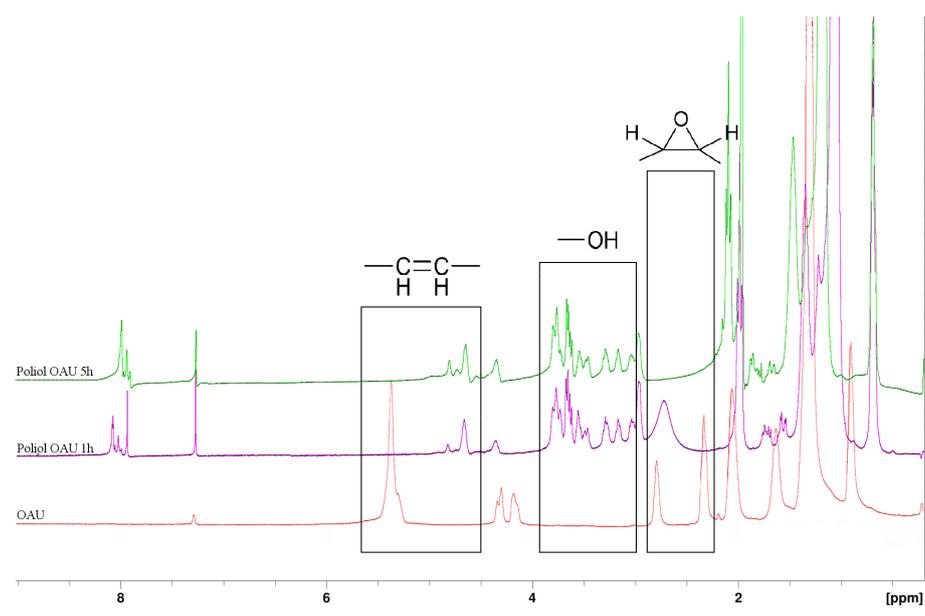


Figura 5.17: Espectro ¹H RMN do OAU e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.

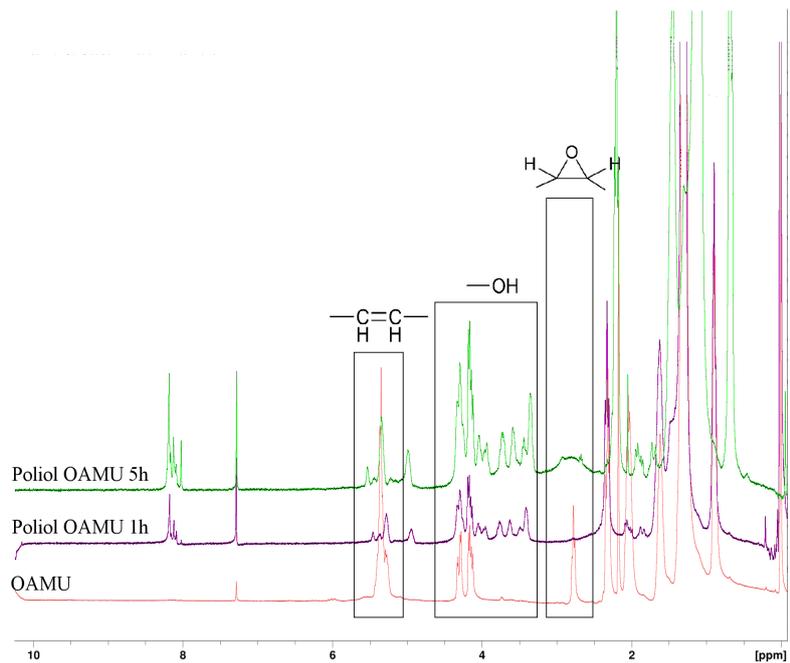


Figura 5.18: Espectro ¹H RMN do OAMU e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.

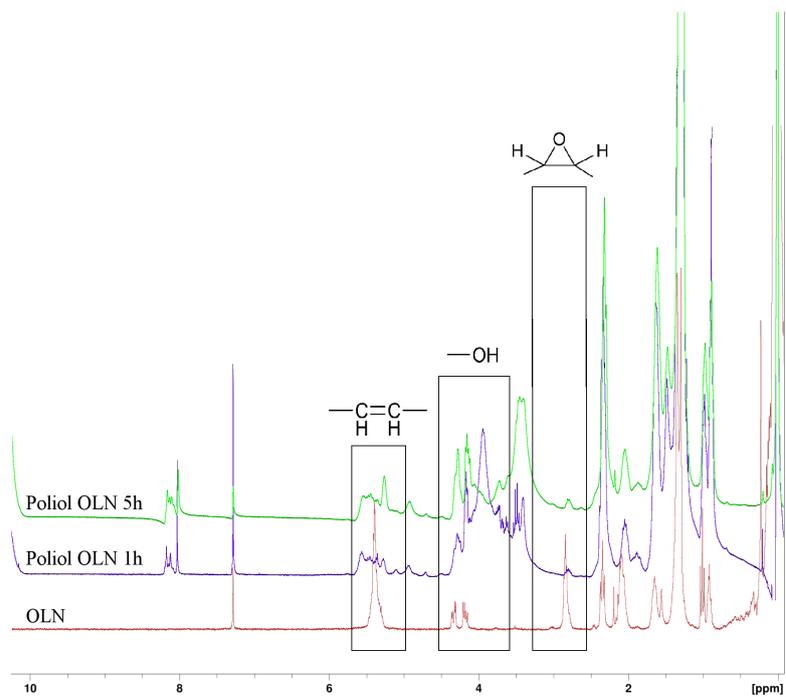


Figura 5.19: Espectro ¹H RMN do OLN e dos polióis sintetizados a partir deste óleo com 1h e 5h de reação.

5.6 Síntese das Colas de Poliuretano

As colas de poliuretano (PUR) foram obtidas através da adição de MDI ou TDI aos polióis de origem natural e de acordo com o procedimento indicado no subcapítulo 4.4. Na Figura 5.20 apresenta-se o esquema reacional de síntese dos polióis e posterior adição de diisocianatos para a preparação das colas de poliuretano.

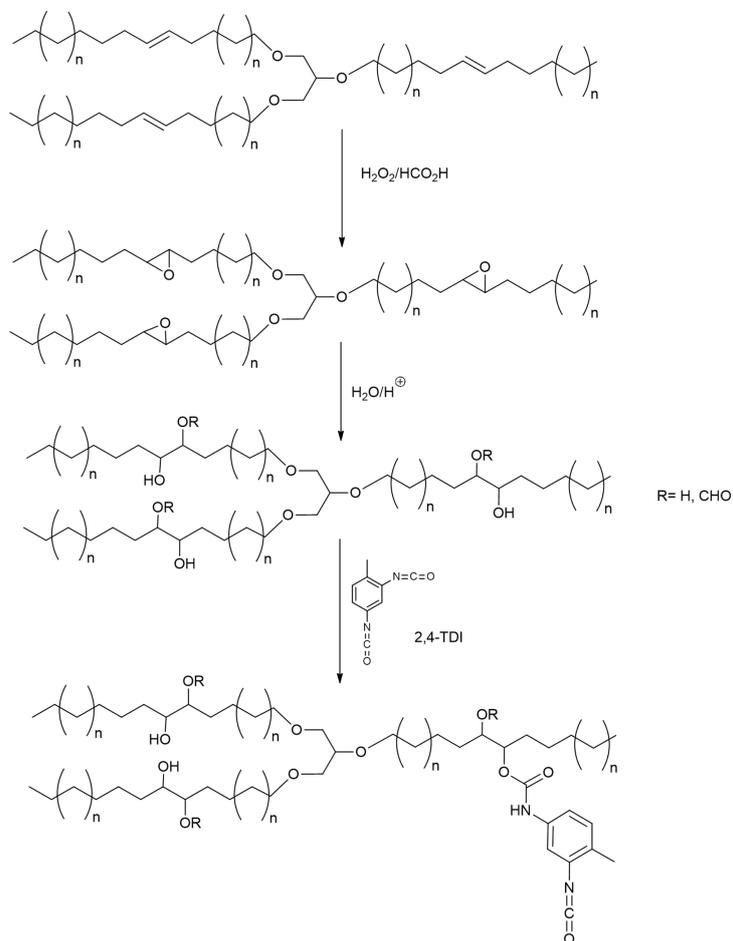


Figura 5.20: Esquema reacional de síntese das colas de poliuretano

Analisando as características físicas das PUR verifica-se que apresentam uma coloração amarela quando se usa o diisocianato MDI e incolor quando se adiciona o TDI, sendo visível algumas das amostras nas Figuras 5.21, 5.22 e 5.23. Em termos de cheiro apenas se sente o odor dos diisocianatos.



Figura 5.21: Colas de poliuretano sintetizadas a partir do poliol obtido através de OAN e com a adição de TDI e MDI, da direita para a esquerda.



Figura 5.22: Colas de poliuretano sintetizadas a partir do poliol obtido através da reação de 1h com OAU e com a adição de TDI e MDI, da direita para esquerda.



Figura 5.23: Cola de poliuretano sintetizadas a partir do poliol obtido através da reação de 3h com OLN e com a adição de MDI.

Foi traçado o espectro FTIR das colas de PUR sintetizadas a partir dos polióis de origem natural. Analisando o espectro FTIR de duas amostras de cola sintetizadas a partir da adição de MDI e TDI ao polioliol OAU (Figura 5.24), é possível verificar a existência do pico entre 2200 a 2240 cm^{-1} nas PUR que não existe no polioliol. Este pico está associado ao grupo N=C dos diisocianatos. Observa-se também a semelhança entre os espectros das duas colas, não sendo visível nenhuma característica que possa favorecer o uso de MDI ou de TDI. Os espectros das PUR foram medidos 1h após a adição do diisocianato ao polioliol. O espectro obtido com 1h de tempo de cura está de acordo com a literatura e seria de esperar que ao fim das 24h a banda a 3450 cm^{-1} referente à banda de estiramento do grupo OH desaparecesse e surgissem duas novas bandas, uma a aproximadamente 3300 cm^{-1} , proveniente da reação entre os grupos OH do polioliol e os grupos NCO dos diisocianatos e outra a 1530 cm^{-1} referente à banda de estiramento do grupo N-H. Seria expetável também o aparecimento de uma banda a 1064 cm^{-1} referente ao grupo uretano N-CO-O [13].

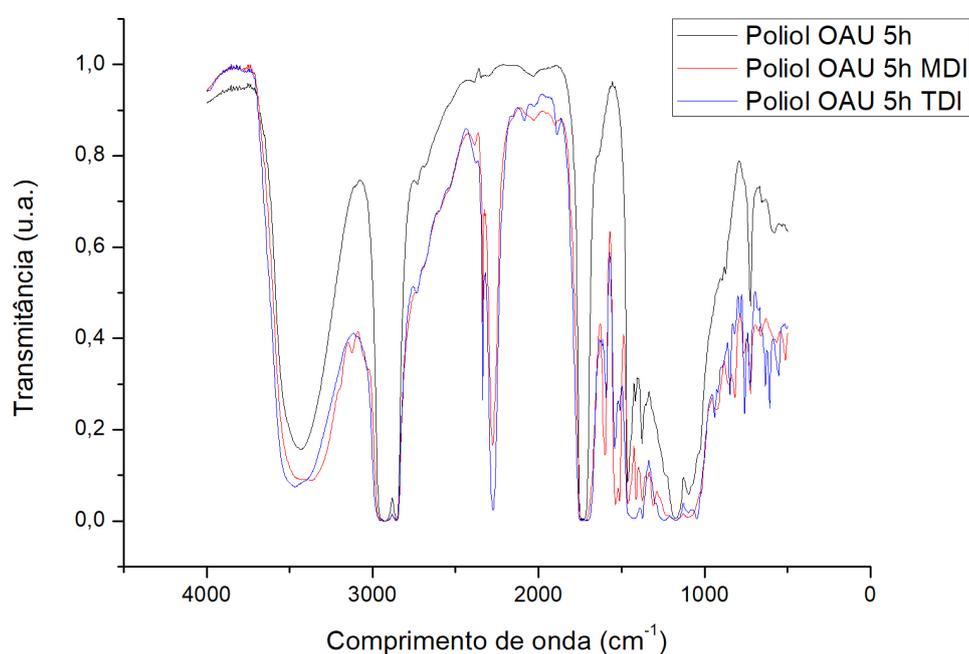


Figura 5.24: Espectro FTIR das colas de poliuretano com MDI e TDI e do polioliol OAU 5h.

5.7 Testes de Colagem

Os resultados dos testes de colagem foram analisados 30 minutos após a aplicação das colas. Ambas as amostras obtiveram resultados negativos nesse período de tempo, isto é, o papel descolou sem rasgar. A mesma verificação foi efetuada de 1 em 1 hora durante 7 horas seguidas e durante esse período de tempo os resultados de colagem continuaram negativos. Após 24 horas, algumas das amostras já apresentaram resultados positivos, ou seja, o papel rasgou-se ao ser descolado, Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Resultados dos testes de colagem.

Polióis	MDI	TDI
OAU 1h	-	+
OAU 3h	-	-
OAU 5h	+	+
OAMU 1h	+	+
OAMU 3h	+	+
OAMU 5h	+	+
OAN 1h	-	-
OAN 3h	-	-
OAN 5h	-	-
OLN 1h	+	+
OLN 3h	+	+
OLN 5h	+	+

É possível verificar que as colas obtidas através dos polióis OLN 1h, OLN 3h, OLN 5h, OAMU 1h, OAMU 3h, OAMU 5h e OAU 5h apresentam resultados positivos independentemente dos tipo de diisocianato utilizado. Estes resultados podem ser explicados pela maior viscosidade do OAMU e OLN que se verificou através dos valores de índice de refração. A cola obtida a partir do poliól OAU 1h tem um teste positivo quando adicionado o TDI. Isto pode dever-se ao TDI ter uma viscosidade inferior ao MDI e ser mais solúvel no poliól, facilitando a colagem. Este resultado evidencia a importância da escolha do tipo de diisocianato.

Estes resultados permitem concluir que as colas obtidas usando óleos usados, em particular o muito usado, tiveram um melhor comportamento nos testes de colagem do que o óleo novo, o que está de acordo com os objetivos a atingir com este trabalho.

Os ensaios de colagem usando os polióis obtidos do óleo de linhaça foram semelhantes aos obtidos com o óleo muito usado. Tendo em conta que o óleo muito usado é facilmente adquirido a baixo custo quando comparado com o óleo de linhaça, é de prosseguir com estes estudos.

Pode-se também concluir que estes testes têm muitas variáveis a considerar e que podem influenciar os resultados dos testes de colagem, sendo necessário dedicar mais horas de investigação no sentido de otimizar quantidades de reagentes e tempos de reação.

6 Aplicação Industrial

6.1 *Scale-up*

Nesta secção é efetuado um *scale-up* do processo executado em laboratório, tendo-se em consideração a quantidade anual de polioliol que se pretende produzir através da valorização de óleos alimentares que tenham sido submetidos a processos de fritura e seguindo o procedimento semelhante ao validado no laboratório. O processo é apenas dimensionado ao nível dos equipamentos principais envolvidos na síntese do polioliol, não tendo sido considerada a possível operação de pré-tratamento do óleo usado (filtração e decantação), os tanques de armazenamento de matéria prima e produto acabado, bombas, tubagens e sistemas de controlo. Não se dimensionou o processo a nível mais pormenorizado porque seria necessária a continuação da investigação do processo em laboratório de modo a otimizar, por exemplo através do uso de catalisadores. O objetivo deste *scale-up* é perceber se a valorização dos resíduos de óleo alimentar para a formulação de colas para aplicação industrial tem potencialidade para ser aplicada numa fábrica que já produza polióis com origem em compostos derivados do petróleo ou polióis naturais, não sendo justificável um dimensionamento exaustivo de todas as peças envolvidas no processo.

6.1.1 Síntese em Laboratório vs Síntese Industrial

A síntese a nível laboratorial difere da síntese industrial em diversos aspetos que têm que ser tidos em consideração quando se pretende fazer um *scale-up* do processo validado em laboratório. Em termos laboratoriais, como os compostos químicos são manuseados em pequenas quantidades, é possível a existência de maior quantidade de passos de síntese, utilização de reagentes tóxicos e/ou incomuns na indústria, utilização de elevadas quantidades de solventes e mesmo a execução de determinadas operações que não são utilizadas industrialmente. O objetivo da síntese no laboratório é a obtenção do produto a qualquer que seja o custo, porém quando se pretende aumentar a escala de produção os custos têm um papel crucial na viabilidade do processo. Por este motivo, foi tida em atenção as operações que se executaram no laboratório mas que não seriam viáveis caso se sintetizasse o polioliol numa fábrica em elevadas quantidades. Estas operações são a secagem com recurso ao uso de sólidos, nomeadamente o sulfato de magnésio anidro, no processo de *work-up* e a evaporação do éter dietílico no rotavapor. A secagem com sulfato de magnésio anidro não é uma operação viável industrialmente porque implicaria o gasto de elevadas quantidades de outro composto químico e a necessidade de um processo de filtração à posteriori, consumindo tempo. Estes gastos de produtos químicos e tempo podem ser evitados recorrendo a outro processo para secar a água, nomeadamente uma evaporação ou destilação. Outro fator que é importante referir que se verificou no laboratório é que o sólido ficava retido no filtro com uma quantidade de polioliol considerável, devido à viscosidade do polioliol, sendo este um dos fatores que reduziu o rendimento da reação. Relativamente à evaporação através de rotavapor, não é possível

executar esta operação à escala industrial porque este equipamento só se encontra disponível até 100 litros, não existindo um equivalente para volumes superiores [46].

6.1.2 Dimensionamento dos Equipamentos

Neste subcapítulo apresenta-se o dimensionamento dos equipamentos sugeridos para um possível *scale-up* do processo de foi feito em laboratório.

As operações efetuadas em laboratório foram uma reação num reator com agitação, extração e lavagem numa ampola de decantação, utilizando-se uma solução aquosa 10% (w/w) de bissulfito de sódio, uma solução aquosa de 10% (w/w) de carbonato de sódio e éter dietílico, secagem da água existente na mistura reacional com sulfato de magnésio anidro e evaporação do éter dietílico num rotavapor. Para proceder a uma síntese de modo semelhante, sugere-se a continuação do uso de um reator com agitação, a adição das soluções de lavagem e solvente de extração em tanques e eliminação das fases aquosas em decantadores existentes entre cada tanque. A secagem com sulfato de magnésio anidro e o rotavapor poderão ser substituídos com uma destilação *flash*, isto é, uma destilação com um único andar de equilíbrio usando como condições operacionais a pressão atmosférica e uma temperatura de 100°C. Esta operação foi escolhida porque o ponto de ebulição da água (100 °C) é superior ao do éter dietílico (35 °C) e ambos são bastante inferiores ao ponto de ebulição do polioliol (>200 °C) o que torna a destilação relativamente fácil e sem a necessidade de utilização de vácuo ou de temperaturas elevadas. Na Figura 6.1 é apresentado o *flowsheet* do processo proposto.

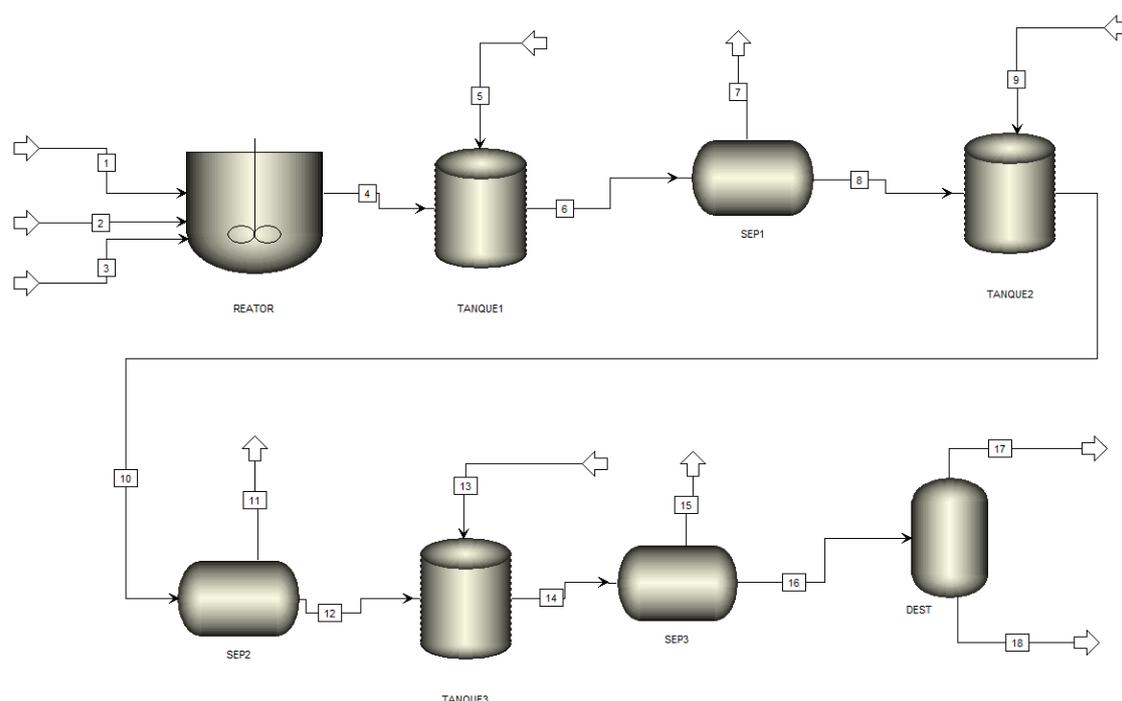


Figura 6.1: *Flowsheet* do processo sugerido para a síntese do polioliol a nível industrial.

O balanço mássico efetuado foi para uma capacidade anual de 10 kton de polioliol (Tabela 6.1 e 6.2). Esta capacidade foi escolhida com base nas capacidades de fábricas que sintetizam polióis de origem vegetal [47]. De modo respeitar esta capacidade, sintetiza-se por hora 1,263 toneladas de polioliol e consomem-se 2,140 toneladas de OAU. Para o balanço de massa assumiu-se a relação fase orgânica/fase aquosa de 70%/30%. Como no laboratório se verificou que na extração com éter já quase não existia fase aquosa, assumiu-se uma quantidade de fase aquosa de 5% sobre o total da mistura reacional com éter.

Tabela 6.1: Balanço de massa das correntes 1 a 9 em ton/h.

Correntes	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Óleo	2,14	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido fórmico	-	1,60	-	-	-	-	-	-	-
Peróxido de hidrogénio	-	-	2,15	-	-	-	-	-	-
Mistura reacional	-	-	-	5,89	-	-	-	-	-
Bissulfito de sódio	-	-	-	-	1,96	-	-	-	-
Carbonato de sódio	-	-	-	-	-	-	-	-	1,83
Éter dietílico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mistura lavada	-	-	-	-	-	7,86	-	-	-
Fase aquosa	-	-	-	-	-	-	2,36	-	-
Fase orgânica	-	-	-	-	-	-	-	5,50	-
Água	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Poliol	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	2,14	1,60	2,15	5,89	1,96	7,86	2,36	5,50	1,83

Tabela 6.2: Balanço de massa das correntes 10 a 18 ton/h.

Correntes	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Óleo	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido fórmico	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Peróxido de hidrogénio	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mistura reacional	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bissulfito de sódio	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Carbonato de sódio	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Éter dietílico	-	-	-	1,71	-	-	-	1,71	-
Mistura lavada	7,33	-	-	-	-	-	-	-	-
Fase aquosa	-	2,20	-	-	-	0,342	-	-	-
Fase orgânica	-	-	5,13	-	6,85	-	6,50	-	-
Água	-	-	-	-	-	-	-	3,53	-
Poliol	-	-	-	-	-	-	-	-	1,26
Total	7,33	2,20	5,13	1,71	6,85	0,342	6,50	5,24	1,26

6.1.2.1 Tanques, Separadores e Reator

Os tanques, separadores (decantadores) e reator foram dimensionados de forma análoga, considerando-se o caudal volumétrico, o tempo de residência dos equipamentos, um fator de segurança de 20% e uma geometria cilíndrica (equações 6.1 e 6.2). Na Tabela 6.3 encontram-se os parâmetros de dimensionamento.

$$V = \frac{\pi D^2}{4} L \quad (6.1)$$

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi L}} \quad (6.2)$$

V é o volume, D o diâmetro e L o comprimento (assumiu-se o valor de 4 para L/D).

Tabela 6.3: Dimensões dos Equipamentos.

Equipamentos	Tempo de residência (h)	V (m ³)	D (m)	L (m)
Reator	5,5	6,192	1,404	5,617
Tanque 1	1,0	1599	22,57	90,27
Separador 1	1,0	1599	22,57	90,27
Tanque 2	1,0	934,5	25,54	102,1
Separador 2	1,0	934,5	25,54	102,1
Tanque 3	1,0	3327	41,54	166,2
Separador 3	1,0	3327	41,54	166,2

6.1.2.2 Sistema de Agitação

A reação dá-se sob forte agitação. De modo a dimensionar-se o sistema de agitação, escolheu-se um sistema de agitação de dimensões *standart* com uma turbina de disco Rushton com 6 pás, devido à viscosidade dos polióis encontrar-se entre os 135 a 10000 cP (estas viscosidades pertencem aos polióis sintetizados pela Dow®, pois não se determinou a viscosidade no laboratório).

Na figura 6.2 visualiza-se os parâmetros de dimensionamento utilizados e nas equações 6.3 a 6.8 encontram-se as dimensões típicas deste tipo de sistema de agitação [48].

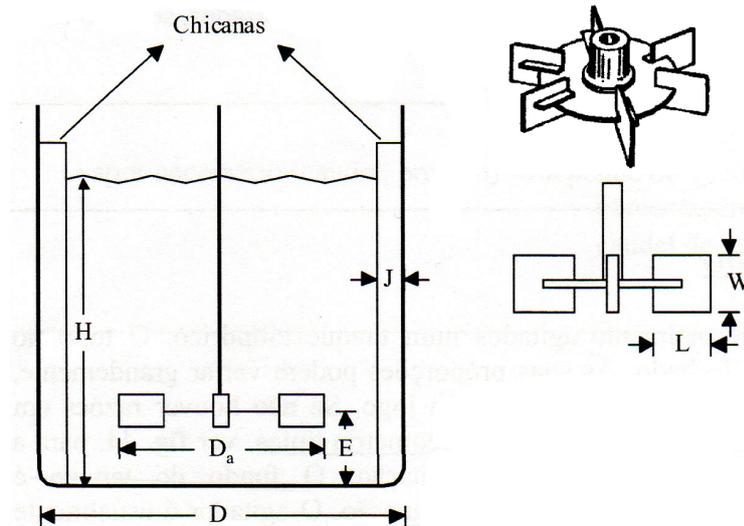


Figura 6.2: Reator agitado de dimensões *standart* numa turbina de disco (Rushton) com 6 pás.

$$\frac{D_a}{D} = \frac{1}{3} \quad (6.3)$$

$$\frac{E}{D_a} = 1 \quad (6.4)$$

$$\frac{H}{D} = 1 \quad (6.5)$$

$$\frac{W}{D_a} = \frac{1}{5} \quad (6.6)$$

$$\frac{J}{D} = \frac{1}{12} \quad (6.7)$$

$$\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4} \quad (6.8)$$

Na Tabela 6.4 apresentam-se os parâmetros determinados no dimensionamento do agitador.

Tabela 6.4: Dimensões do Sistema de Agitação.

Parâmetros de Dimensionamento do Agitador (m)	
D	1,404
D_a	0,4681
H	1,404
E	0,4681
J	0,1170
W	0,0936
L	0,1170

Quando se faz o *scale-up* do sistema da agitação é necessário escolher alguns critérios e para este caso em particular decidiu-se manter constante a potência por unidade de volume e o fluxo da mistura constante. Com isto, determinou-se uma potência para o agitador de 3,4 kW, Equação 6.9.

$$\frac{P}{V} = V^{\frac{2}{3}} \quad (6.9)$$

6.1.2.3 Coluna de Destilação

A coluna de destilação foi simulada em ASPEN[®]. Escolheu-se uma destilação *flash*, ou seja, com apenas um andar de equilíbrio por ser uma separação fácil de executar e esta coluna ter um custo menor tanto de investimento como operacional.

Esta operação destina-se a remover a água e o éter dietílico existentes na mistura reacional. Como não é conhecido a composição exata do polioliol, assumiu-se que o polioliol é constituído apenas pelos ácidos gordos e com a distribuição mássica: 33,7% de ácido oleico, 6,80% de ácido palmítico, 3,10% de ácido esteárico e 56,4% de ácido linoleico. Esta aproximação foi possível, uma vez que, o polioliol terá um ponto de ebulição próximo desta mistura e superior ao da água e do éter dietílico. Os resultados obtidos da simulação da coluna de destilação encontram-se na Tabela 6.5

Para que a destilação aconteça é necessário fornecer à coluna 2352 kW de calor.

Tabela 6.5: Resultados da destilação em um andar de equilíbrio.

Correntes	16	17	18
Fase	Mistura	Vapor	Líquida
Fração de vapor	0,077	1	0
Fração de líquido	0,093	0	1
Temperatura (°C)	25	100	100
Pressão (bar)	1	1	1
Caudal mássico (kg/h)	6504	4669	1835
Caudal volumétrico (m ³ /h)	425,8	5735	2,270
Entalpia (kJ/s)	-4346800	-2978900	-806130
Densidade (kg/m ³)	15,28	0,8140	808,7

6.2 Avaliação Económica

A avaliação económica realizada neste capítulo é feita a partir do preço do equipamento base principal que seria necessário para a síntese do poliols. É o tipo de avaliação económica preliminar que se efetua nas fases de projeto de qualquer processo que se pretenda implementar ou alterar. O objetivo é perceber numa fase inicial se o processo terá ou não rentabilidade.

Nesta avaliação económica utilizou-se o preço de venda dos polióis de origem vegetal referentes ao ano de 2012 e atualizado para o ano de 2017 com os índices de preços para a indústria em Portugal, sendo o valor obtido de 2,00 €/kg (Fonte: ICIS). O preço do OAU de 0,597 €/L foi retirado de [22] e diz respeito ao custo da recolha dos OAU em Portugal [49–51].

6.2.1 Estimativa do Investimento Total

O investimento total consiste no capital que é necessário investir para a realização de um determinado projeto. Este divide-se em três parcelas: investimento fixo, capital circulante e juros intercalares.

6.2.1.1 Investimento Fixo

O investimento fixo é o capital necessário para suprir as necessidades da instalação e pode ser dividido em custos diretos (equipamento base, utilidades, instrumentação e controlo etc.) e em custos indiretos (projeto e sua fiscalização, empreitada e provisão para imprevistos) [49–51].

Dentro dos custos diretos, uma das parcelas com maior peso é o custo do equipamento base. Este custo foi determinado com base no volume dos equipamentos e recorrendo ao *Matches*. Considerou-se que todo o material é de aço inox e que os preços são FOB (*Free on Board*), isto é, são os preços dos equipamentos deixados na doca de envio. Estes preços foram convertidos para preços dos equipamentos levados até ao local a instalar, CIF (*Cost, Insurance and Freight*), considerando que este valor é 1,3 vezes superior.

Os preços dos equipamentos obtidos estavam em dolares Americanos e eram referentes ao ano de 2014, pelo que se atualizaram estes valores para o ano atual com base nos índices de preços presentes no *Eurostat* que são utilizados na Indústria em Portugal e convertidos para euros recorrendo à taxa de câmbio de 27 de Setembro de 2017. Na Tabela 6.6 estão discriminados os preços dos equipamentos [49–51].

As restantes parcelas dos custos diretos, montagem, tubagens, utilidades, controlo, instalações elétricas, isolamentos térmicos e edifícios foram calculadas com base numa gama de percentagem típica sobre o custo do equipamento base. Em relação aos custos indiretos, as parcelas do custo do projeto e fiscalização e das

Tabela 6.6: Preço do Equipamento Base.

Equipamentos	Preço (US \$) em 2014	Preço (Eur) em 2014	Preço (Eur) em 2017
Tanque 1	157900	130485	127897
Separador 1	157900	130485	127897
Tanque 2	130900	108173	106028
Separador 2	130900	108173	106028
Tanque 3	204100	168664	165319
Separador 3	204100	168664	165319
Reator	48700	40245	39446
Coluna de Destilação	-	-	1681022
Preço Total FOB		0,8 M€	
Preço Total CIF		1,09M€	

despesas de empreitada foram calculadas com base numa percentagem sobre o total dos custos indiretos e a provisão para imprevistos foi calculada como sendo 15% do total do investimento fixo. As parcelas do investimento fixo encontram-se na Tabela 6.7 [49–51].

Tabela 6.7: Parcelas do Investimento Fixo.

Parcela	Componente	Percentagem aplicada no cálculo	Valor
Custos Diretos (CD)	Equipamento Base	-	1,09 M€
	Montagem do Equipamento Base	45%	0,49 M€
	Tubagens	30%	0,33 M€
	Utilidades	-	24 163 €
	Controlo	5%	54 466 €
	Instalações Eléctricas	12%	0,16 M€
	Isolamentos Térmicos	10%	0,11 M€
	Edifícios	5%	54 466 €
	Total CD		2,31 M€
Custos Indiretos (CI)	Custo do Projeto e Fiscalização	15%	0,35 M€
	Despesas de Empreitada	15%	0,35 M€
	Provisão para imprevistos	15%	0,53 M€
	Total CI		1,22 M€
Investimento Fixo	Total CD + CI		3,54 M€

Esta forma de cálculo do investimento fixo é um método que se denomina de método detalhado, no entanto existem outros métodos para fazer esta estimativa. De modo a poder ter-se uma verificação da gama de valores determinada para o investimento fixo, procedeu-se à aplicação dos métodos do Fator de Lang e da Rotação de Capital para poder existir uma base de comparação [49–51].

O método do Fator de Lang baseia-se no cálculo do investimento fixo (IF) através da multiplicação de um fator K (Fator de Lang) ao custo do equipamento base (EB), Equação 6.10 [49–51].

$$IF = K \times EB \quad (6.10)$$

O valor de K para uma instalação que apenas processa fluídos é de 4,74. Com este método determinou-se um investimento fixo de 5,16 M€

[49–51].

O método da Rotação de capital indica que o investimento fixo é dado pela Equação 6.11 [49–51].

$$IF = p \times \frac{Q}{C_r} \quad (6.11)$$

Nesta equação, o parâmetro P corresponde ao preço de venda do produto, Q representa a capacidade da fábrica e C_r é o coeficiente de rotação de capital que representa a razão entre o valor anual das vendas e o valor do investimento. O parâmetro C_r característico da indústria é de 1. Com este método determinou-se um investimento fixo na ordem dos 20 M€.

Comparando os três métodos utilizados, Figura 6.3, verifica-se uma proximidade entre o valor obtido pelo método detalhado e pelo método do Factor de Lang. O método da rotação de capital apresenta um valor bastante superior aos outros dois métodos. Com a comparação destes métodos é possível verificar que o valor de investimento fixo determinado com base no método detalhado pode representar aquele que seria o investimento fixo real de uma fábrica de valorização de óleos alimentares usados para síntese de polióis.

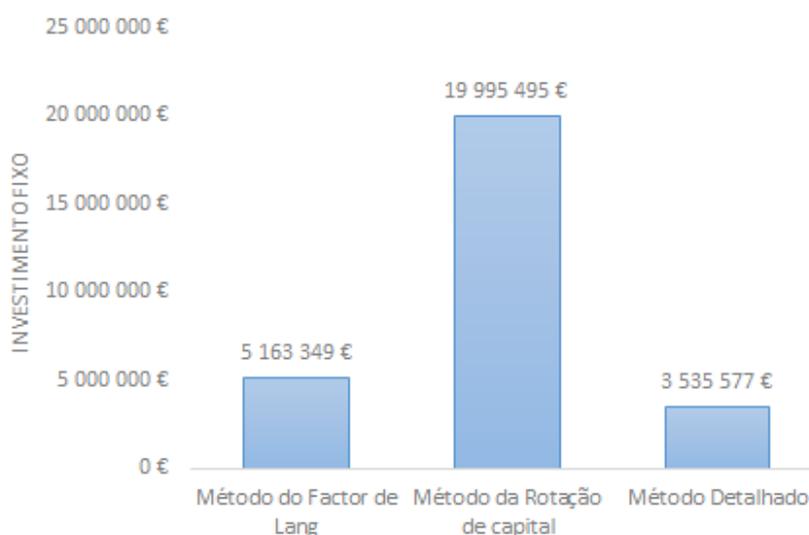


Figura 6.3: Comparação dos valores de investimento fixo obtidos através do três métodos utilizados.

6.2.1.2 Capital Circulante

O capital circulante é o capital necessário para assegurar o funcionamento da instalação, garantindo a compra das matérias primas e a gestão de outras despesas diárias. Pode ser calculado através de três métodos: estimativa do capital circulante considerado uma percentagem sobre o volume anual de vendas (Método 1), estimativa do capital circulante estipulando uma percentagem sobre o investimento fixo (Método 2) e método detalhado das parcelas que constituem o capital circulante (Método 3) [49–51].

No Método 3, a parcela da reserva de matéria prima foi determinada para um mês de consumo ao preço de compra, a reserva de produtos acabados foi obtida para um mês de venda ao preço de venda, as condições de crédito oferecidas foram calculadas para um mês de produção ao preço de venda, a parcela negativa das condições de crédito obtidas foi determinada para um mês de compras ao preço de compra e o fundo de maneiio foi calculado para um mês de produção ao custo de fabrico. Na Tabela 6.8 sumarizam-se os resultados dos 3 métodos aplicados para o cálculo do capital circulante. Na Tabela 6.9 estão os dados utilizados para o cálculo do valor anual de vendas [49–51].

Tabela 6.8: Métodos utilizados para o cálculo do capital circulante.

Métodos	Descrição	Percentagem aplicada	Valor (€)
Método 1	-	10%	2,0 M€
Método 2	-	10%	0,354 M€
Método 3	Reservas de matéria prima	-	0,988 M€
	Reservas de produto acabado	-	1,82 M€
	Condições de crédito oferecidas	-	1,82 M€
	Condições de crédito obridas	-	-0,988 M€
	Fundo de maneoio	-	0,408 M€
Total			4,08 M€

Tabela 6.9: Valor anual de vendas.

	€/L	€/ton	ton/ano	M€/ano
Compra de matéria prima (óleo usado)	0,597	641	16949	10,9
Venda do Poliol	2,00	2000	10000	20,0

Analisando a Figura 6.4 verifica-se que o capital circulante calculado pelos três métodos apresenta valores bastante diferentes. O valor utilizado nesta análise económica foi o segundo maior, determinado através do método 1, isto é, considerando um capital circulante que representa 10% do valor anual das vendas. Este valor foi o escolhido porque, apesar do método detalhado ser um método mais rigoroso, o valor determinado é superior ao do investimento fixo.

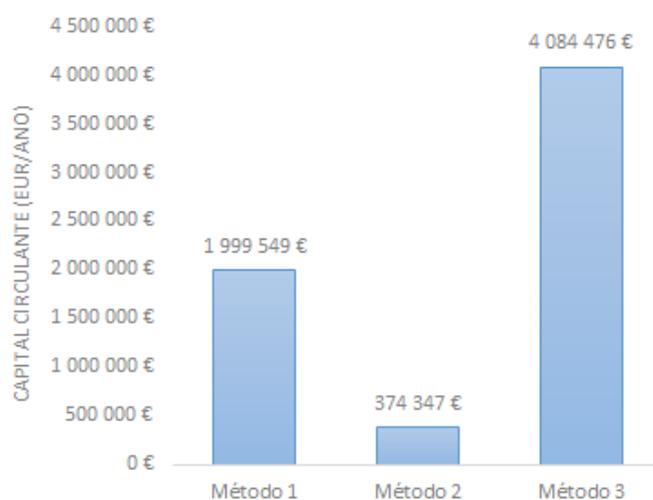


Figura 6.4: Comparação dos valores do capital circulante determinados através de três métodos.

6.2.1.3 Juros Intercalares

O investimento em indústria química é arriscado e por isso os investidores não fornecem o capital necessário na totalidade, sendo utilizada uma percentagem de capital alheio [49–51]. Nesta análise económica utiliza-se 40% de capital alheio. Os juro intercalares correspondem ao pagamento dos juros referentes ao empréstimo nos dois primeiros anos em que o processo ainda está em fase de implementação e não há vendas. Ou seja, pagam-se juros mas não se amortiza capital (período de carência de 2 anos).

Para o cálculo dos juros intercalares assume-se uma taxa de juro nominal de 6%, obtendo-se um valor de

0,17 M€.

Analisando a Figura 6.5, verifica-se que o investimento fixo é, como seria de esperar, a parcela com maior peso no investimento total.

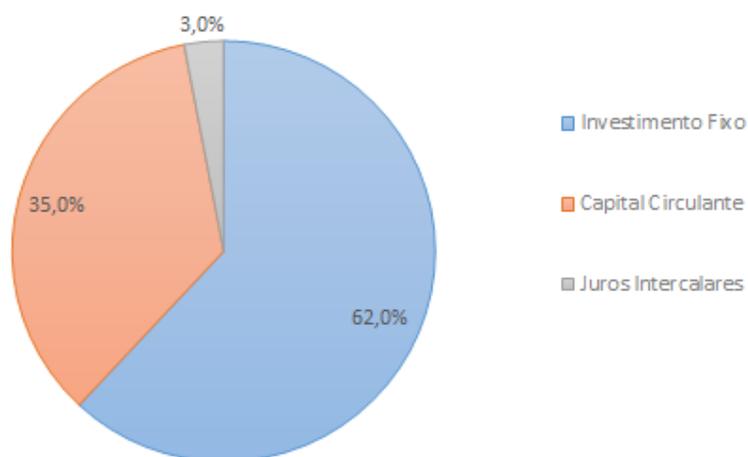


Figura 6.5: Parcelas do Investimento Total.

6.2.2 Custos de Produção

Os custos de produção englobam os custos de fabrico e as despesas gerais e foram calculados para o tempo de vida útil do processo, ou seja, de 2020 a 2029 [49–51].

Quando o processo arrancar não começará logo a produzir na sua capacidade máxima, existindo uma evolução gradual da capacidade ao longo dos anos até atingir a taxa máxima de ocupação, Tabela 6.10 [49–51].

Tabela 6.10: Evolução da taxa de ocupação ao longo da vida útil do processo.

Ano	Taxa de Ocupação
1 (2020)	75%
2 (2021)	80%
3 (2022)	85%
4 (2023)	90%
5 (2024)	95%
6 e restantes	100%

6.2.2.1 Custos de Fabrico

Os custos de fabrico dividem-se em três parcelas, custos diretos, custos indiretos e custos fixos.

Os custos diretos são estimados através do cálculo das parcelas de matéria prima, manutenção, utilidades e serviços, patentes e *royalties* e fornecimentos diversos. As matérias primas foram calculadas de acordo com o preço de compra dos resíduos de óleo alimentar, a manutenção calculou-se aplicando uma percentagem de 10% sobre o investimento fixo, para as utilidades utilizou-se o valor fornecido pelo simulador da coluna de destilação, os fornecimentos diversos calcularam-se aplicando uma percentagem de 15% sobre o valor da

manutenção e para a parcela patentes e *royalties* utilizou-se a percentagem de 4% sobre os custos de fabrico totais.

Os custos indiretos são relativos a gastos diversos, tais como: gastos com laboratórios de controlo, embalagem e expedição. Para determinar este valor utilizou-se uma percentagem de 70% sobre os custos totais de manutenção [49–51].

Os custos fixos são independentes da capacidade de produção do processo e abrangem as amortizações/depreciações, impostos locais e seguros. Na Tabelas 6.11 e 6.12, é possível verificar as amortizações aplicadas ao projeto de acordo com o tipo de capital (corpóreo ou incorpóreo) e com os anos de vida útil do processo [49–51].

Tabela 6.11: Amortizações e depreciações de acordo com o tempo de vida útil de cada parcela do capital corpóreo e incorpóreo.

	Tempo de vida útil (anos)	Investimento (€)	Amortizações/ Depreciações
Projeto	3	693517	231172
Equipamentos	10	2257258	225726
Edifícios	25	54466	2179
Total			459077

Tabela 6.12: Amortizações/depreciações de acordo com os anos de vida útil do processo.

Anos	Amortizações/ Depreciações
2020 - 2022	459077
2023 - 2029	227904

6.2.2.2 Despesas Gerais

As despesas gerais incluem as parcelas de custos comerciais, de investigação e desenvolvimento e de encargos financeiros. Os custos comerciais foram calculados de modo a que representassem 15% sobre os custos totais de produção e o custos de investigação e desenvolvimento foram calculados considerando que representam 4% do valor anual das vendas do poliól. Os encargos financeiros são relativos ao pagamento dos juros e das prestações do capital alheio, sendo possível verificar o valor das suas parcelas ao longo dos anos na Tabela 6.13 [49–51].

Tabela 6.13: Encargos Financeiros relativos ao Capital Alheio.

Anos	Prestação (€)	Capital em Dívida (€)	Juros (€)	Encargos Financeiros (€)
2020	-€	2 282 526 €	2 399 086 €	2 399 086 €
2021	-€	2 282 526 €	2 388 664 €	2 388 664 €
2022	285 316 €	2 282 526 €	2 378 333 €	2 663 648 €
2023	285 316 €	1 997 210 €	2 072 079 €	2 357 395 €
2024	285 316 €	1 711 895 €	1 768 452 €	2 053 768 €
2025	285 316 €	1 426 579 €	1 467 417 €	1 752 733 €
2026	285 316 €	1 141 263 €	1 168 943 €	1 454 259 €
2027	285 316 €	855 947 €	872 995 €	1 158 311 €
2028	285 316 €	570 632 €	579 543 €	864 859 €
2029	285 316 €	285 316 €	288 555 €	573 871 €

Nas Tabelas 6.14 a 6.18 são apresentadas todas as parcelas dos custos de produção calculadas para os anos de 2020 a 2029.

Tabela 6.14: Custos de Produção para os anos de 2020 e 2021.

Anos		2020	2021	
Custos de Fabrico	Custos Diretos	Matérias primas	8 151 432 €	8 694 861 €
		Manutenção	265 168 €	282 846 €
		Utilidades e Serviços	18 123 €	19 331 €
		Patentes e <i>royalties</i>	383 631 €	407 636 €
		Fornecimentos diversos	39 775 €	42 427 €
		Total	8 858 129 €	9 447 101 €
		Custos Indiretos	185 618 €	197 992 €
	Custos Fixos	Amortizações/ Depreciações	459 077 €	459 077 €
		Seguros	35 356 €	35 356 €
		Impostos Locais	70 712 €	70 712 €
	Total	565 144 €	565 144 €	
	Total	9 608 890 €	10 210 237 €	
Despesas Gerais	Custos Comerciais	1 668 685 €	1 779 930 €	
	Despesas de I&D	599 865 €	639 856 €	
	Encargos Financeiros	2 399 086 €	2 388 664 €	
	Total	4 667 635 €	4 808 450 €	
Custos de Produção	Total (€)	14 276 526 €	15 018 687 €	
	Total (€/ton)	1 904 €	1 877 €	

Tabela 6.15: Custos de Produção para os anos de 2022 e 2023.

Anos		2022	2023	
Custos de Fabrico	Custos Diretos	Matérias primas	9 238 289 €	9 781 718 €
		Manutenção	300 524 €	318 202 €
		Utilidades e Serviços	20 539 €	21 747 €
		Patentes e <i>royalties</i>	431 642 €	446 015 €
		Fornecimentos diversos	45 079 €	47 730 €
		Total	10 036 073 €	10 615 413 €
		Custos Indiretos	210 367 €	222 741 €
	Custos Fixos	Amortizações/ Depreciações	459 077 €	227 904 €
		Seguros	35 356 €	35 356 €
		Impostos Locais	70 712 €	70 712 €
	Total	565 144 €	333 972 €	
	Total	10 811 584 €	11 172 126 €	
Despesas Gerais	Custos Comerciais	1 891 176 €	2 002 422 €	
	Despesas de I&D	679 847 €	719 838 €	
	Encargos Financeiros	2 663 648 €	2 357 395 €	
	Total	5 234 671 €	5 079 654 €	
Custos de Produção	Total (€)	16 046 255 €	16 251 780 €	
	Total (€/ton)	1 888 €	1 806 €	

Tabela 6.16: Custos de Produção para os anos de 2024 e 2025.

Anos		2024	2025	
Custos de Fabrico	Custos Diretos	Matérias primas	10 325 147 €	10 868 576 €
		Manutenção	335 880 €	353 558 €
		Utilidades e Serviços	22 955 €	24 163 €
		Patentes e <i>royalties</i>	470 021 €	494 026 €
		Fornecimentos diversos	50 382 €	53 034 €
		Total	11 204 385 €	11 793 357 €
		Custos Indiretos	235 116 €	247 490 €
	Custos Fixos	Amortizações/ Depreciações	227 904 €	227 904 €
		Seguros	35 356 €	35 356 €
		Impostos Locais	70 712 €	70 712 €
	Total	333 972 €	333 972 €	
	Total	11 773 472 €	12 374 819 €	
Despesas Gerais	Custos Comerciais	2 113 667 €	2 224 913 €	
	Despesas de I&D	759 829 €	799 820 €	
	Encargos Financeiros	2 053 768 €	1 752 733 €	
	Total	4 927 264 €	4 777 466 €	
Custos de Produção	Total (€)	16 700 736 €	17 152 285 €	
	Total (€/ton)	1 758 €	1 715 €	

Tabela 6.17: Custos de Produção para os anos de 2026 e 2027.

Anos		2026	2027	
Custos de Fabrico	Custos Diretos	Matérias primas	10 868 576 €	10 868 576 €
		Manutenção	353 558 €	353 558 €
		Utilidades e Serviços	24 163 €	24 163 €
		Patentes e <i>royalties</i>	494 026 €	494 026 €
		Fornecimentos diversos	53 034 €	53 034 €
		Total	11 793 357 €	11 793 357 €
		Custos Indiretos	247 490 €	247 490 €
	Custos Fixos	Amortizações/ Depreciações	227 904 €	227 904 €
		Seguros	35 356 €	35 356 €
		Impostos Locais	70 712 €	70 712 €
	Total	333 972 €	333 972 €	
	Total	12 374 819 €	12 374 819 €	
Despesas Gerais	Custos Comerciais	2 224 913 €	2 224 913 €	
	Despesas de I&D	799 820 €	799 820 €	
	Encargos Financeiros	1 454 259 €	1 158 311 €	
	Total	4 478 991 €	4 183 044 €	
Custos de Produção	Total (€)	16 853 810 €	16 557 863 €	
	Total (€/ton)	1 685 €	1 656 €	

Tabela 6.18: Custos de Produção para os anos de 2028 e 2029.

Anos		2028	2029	
Custos de Fabrico	Custos Diretos	Matérias primas	10 868 576 €	10 868 576 €
		Manutenção	353 558 €	353 558 €
		Utilidades e Serviços	24 163 €	24 163 €
		Patentes e <i>royalties</i>	494 026 €	494 026 €
		Fornecimentos diversos	53 034 €	53 034 €
		Total	11 793 357 €	11 793 357 €
		Custos Indiretos	247 490 €	247 490 €
	Custos Fixos	Amortizações/ Depreciações	227 904 €	227 904 €
		Seguros	35 356 €	35 356 €
		Impostos Locais	70 712 €	70 712 €
Total		333 972 €	333 972 €	
	Total	12 374 819 €	12 374 819 €	
Despesas Gerais	Custos Comerciais	2 224 913 €	2 224 913 €	
	Despesas de I&D	799 820 €	799 820 €	
	Encargos Financeiros	1 158 311 €	1 158 311 €	
	Total	3 889 592 €	3 598 604 €	
Custos de Produção	Total (€)	16 264 411 €	15 973 423 €	
	Total (€/ton)	1 626 €	1 597 €	

6.2.3 Análise de Rentabilidade

6.2.3.1 Ponto Crítico

A taxa de ocupação da capacidade da fábrica é um dos aspetos que pode inviabilizar o processo. Uma fábrica que precise de operar na sua capacidade máxima para ser rentável não tem viabilidade económica, pois algum imprevisto que obrigue a parar o processo, por falta de matéria prima, falta de escoamento do produto ou outros fatores, implicariam prejuízos financeiros. Tendo este aspeto em consideração analisou-se o ponto crítico para ter uma rápida análise da rentabilidade do processo. Relacionando os custos totais e as receitas da fábrica com a taxa de ocupação, o ponto crítico corresponde à intersecção, para uma determinada taxa de ocupação, entre os custos totais e as receitas, acima do qual as receitas são superiores aos custos. Para este caso em concreto, o processo é rentável para uma taxa de ocupação acima de 11%, ou seja, o processo pode estar em funcionamento de modo rentável até esta taxa de ocupação, Figura 6.6 [49–51].

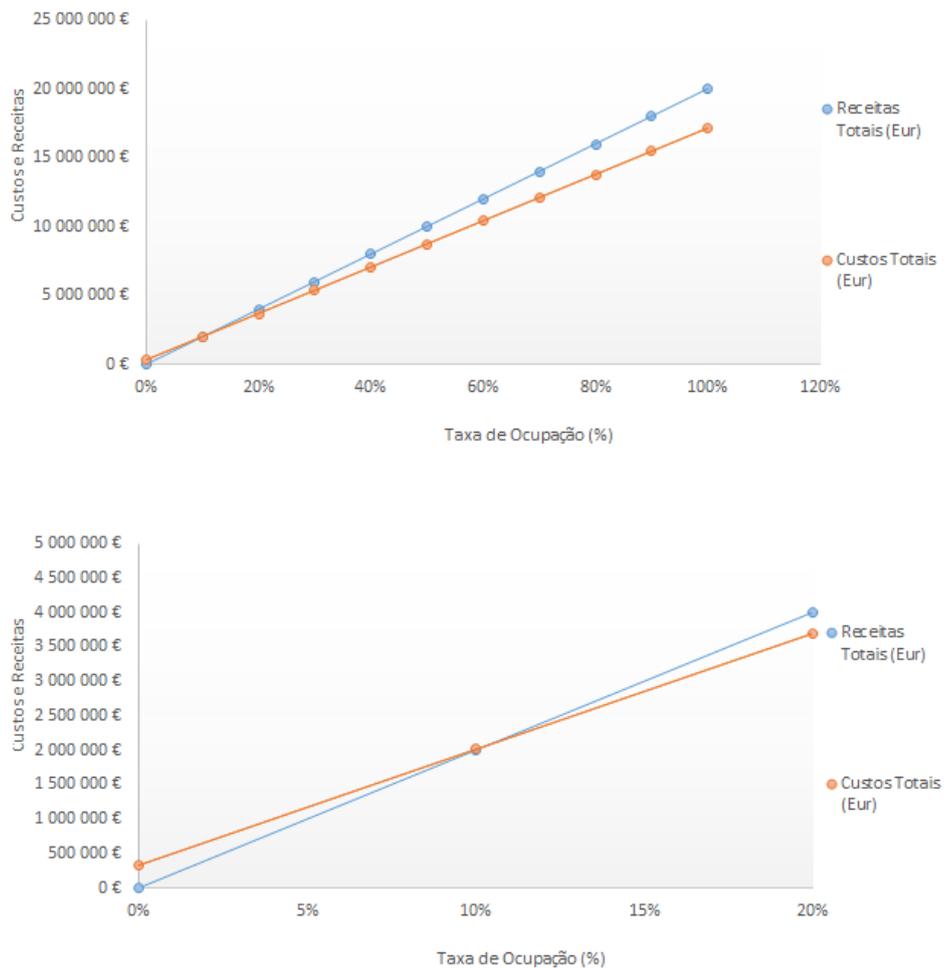


Figura 6.6: Representação do Ponto Crítico do Processo.

6.2.3.2 Plano de Exploração

O plano de exploração do processo foi executado para um tempo de vida útil de 10 anos, considerando uma evolução da taxa de ocupação de 15% ao ano nos primeiros 6 anos até atingir a capacidade máxima. Nos cálculos efetuados consideraram-se os seguintes aspetos:

1. O IRC de 21%;
2. Taxa de juro nominal de 6% atualizado com uma taxa de inflação que foi determinada através de uma extrapolação linear do seu valor nos anos anteriores.
3. O investimento é todo realizado em 2019;
4. Os preços utilizados são preços constantes.

No plano de exploração, a parcela das vendas é considerada como sendo a produção para a taxa de ocupação do ano, as despesas de vendas como os custos comerciais e as despesas variáveis de exploração como os custos diretos e indiretos. Fazendo a diferença entre as vendas e as despesas de vendas determinou-se as receitas líquidas das vendas.

A margem bruta foi determinada através da diferença entre as receitas líquidas das vendas e as despesas variáveis de exploração. Pela diferença entre a margem bruta e as despesas fixas de exploração obteve-se o resultado bruto (EBITDA), ao qual se subtraiu a parcela das amortizações técnicas de exploração e se obteve o resultado operacional (EBIT).

Ao resultado EBIT retirou-se a parcela dos encargos financeiros e obteve-se o resultado antes dos impostos. Aplicando a taxa de IRC para os anos em que os resultados antes dos impostos são positivos, determinou-se o resultado líquido do *cash flow* de exploração. O *cash flow* de exploração foi atualizado de acordo com a Equação 6.12 [49–51].

$$CF_a = \frac{CF}{(1+i)^n} \quad (6.12)$$

Os parâmetros CF e CF_a correspondem as parcelas do *cash flow* antes e depois da atualização, respetivamente. O parâmetro i é a taxa de atualização que corresponde ao custo médio ponderado do capital (e tem o valor de 6,07% para empresas de indústria química) e n é o ano de exploração.

Nas Tabelas 6.19 a 6.22 apresenta-se o plano de exploração entre os anos 2019 e 2029.

Tabela 6.19: Plano de Exploração entre 2019 e 2021.

Anos	2019	2020	2021
Anos de Exploração	0	1	2
Despesas de Investimento	- 5 706 316 €	-	-
Vendas	-	14 996 621 €	15 996 396 €
Despesas de Vendas	-	1 668 685 €	1 779 930 €
Receita Líquida das Vendas	-	13 327 936 €	14 216 465 €
Despesas Variáveis de Exploração	-	9 043 746 €	9 645 093 €
Margem Bruta	-	4 284 190 €	4 571 372 €
Despesas Fixas de Exploração	-	565 144 €	565 144 €
Resultado Bruto (EBITDA)	-	3 719 046 €	4 006 228 €
Amortizações Técnicas de Exploração	-	459 077 €	459 077 €
Resultado Bruto (EBIT)	-	3 259 969 €	3 547 152 €
Encargos Financeiros de Exploração	-	2 399 086 €	2 388 664 €
Resultados antes de Impostos	-	860 883 €	1 158 488 €
Impostos sobre o Lucro	-	180 786 €	243 282 €
Resultado Líquido do Cash Flow de Exploração	-	680 098 €	915 205 €
Cash Flow Total	- 5 706 316 €	680 098 €	915 205 €
Cash Flows Atualizados	- 5 706 316 €	641 178 €	813 455 €
Cash Flows Acumulados (VLA)	- 5 706 316 €	- 5 026 218 €	- 4 111 013 €
VLA Atualizado	- 5 706 316 €	- 5 065 137 €	- 4 251 683 €

Tabela 6.20: Plano de Exploração entre 2022 e 2024.

Anos	2022	2023	2024
Anos de Exploração	3	4	5
Despesas de Investimento	-	-	-
Vendas	16 996 170 €	17 995 945 €	18 995 720 €
Despesas de Vendas	1 891 176 €	2 002 422 €	2 113 667 €
Receita Líquida das Vendas	15 104 994 €	15 993 523 €	16 882 052 €
Despesas Variáveis de Exploração	10 246 440 €	10 838 154 €	11 439 500 €
Margem Bruta	4 858 555 €	5 155 369 €	5 442 552 €
Despesas Fixas de Exploração	565 144 €	333 972 €	333 972 €
Resultado Bruto (EBITDA)	4 293 411 €	4 821 398 €	5 108 580 €
Amortizações Técnicas de Exploração	459 077 €	227 904 €	227 904 €
Resultado Bruto (EBIT)	3 834 334 €	4 593 493 €	4 880 676 €
Encargos Financeiros de Exploração	2 663 648 €	2 357 395 €	2 053 768 €
Resultados antes de Impostos	1 170 686 €	2 236 099 €	2 826 908 €
Impostos sobre o Lucro	245 844 €	469 581 €	593 651 €
Resultado Líquido do Cash Flow de Exploração	924 842 €	1 766 518 €	2 233 258 €
Cash Flow Total	924 842 €	1 766 518 €	2 233 258 €
Cash Flows Atualizados	774 979 €	1 395 558 €	1 663 321 €
Cash Flows Acumulados (VLA)	- 3 186 171 €	- 1 419 653 €	813 605 €
VLA Atualizado	- 3 476 704 €	- 2 081 147 €	- 417 826 €

Tabela 6.21: Plano de Exploração entre 2025 e 2027.

Anos	2025	2026	2027
Anos de Exploração	6	7	8
Despesas de Investimento	-	-	-
Vendas	19 995 495 €	19 995 495 €	19 995 495 €
Despesas de Vendas	2 224 913 €	2 224 913 €	2 224 913 €
Receita Líquida das Vendas	17 770 582 €	17 770 582 €	17 770 582 €
Despesas Variáveis de Exploração	12 040 847 €	12 040 847 €	12 040 847 €
Margem Bruta	5 729 734 €	5 729 734 €	5 729 734 €
Despesas Fixas de Exploração	333 972 €	333 972 €	333 972 €
Resultado Bruto (EBITDA)	5 395 763 €	5 395 763 €	5 395 763 €
Amortizações Técnicas de Exploração	227 904 €	227 904 €	227 904 €
Resultado Bruto (EBIT)	5 167 858 €	5 167 858 €	5 167 858 €
Encargos Financeiros de Exploração	1 752 733 €	1 454 259 €	1 158 311 €
Resultados antes de Impostos	3 415 125 €	3 713 600 €	4 009 547 €
Impostos sobre o Lucro	717 176 €	779 856 €	842 005 €
Resultado Líquido do Cash Flow de Exploração	2 697 949 €	2 933 744 €	3 167 542 €
Cash Flow Total	2 697 949 €	2 933 744 €	3 167 542 €
Cash Flows Atualizados	1 894 429 €	1 942 112 €	1 976 887 €
Cash Flows Acumulados (VLA)	3 511 553 €	6 445 297 €	9 612 840 €
VLA Atualizado	1 476 603 €	3 418 715 €	5 395 602 €

Tabela 6.22: Plano de Exploração para os anos de 2028 e 2029.

Anos	2028	2029
Anos de Exploração	9	10
Despesas de Investimento	-	-
Vendas	19 995 495 €	19 995 495 €
Despesas de Vendas	2 224 913 €	2 224 913 €
Receita Líquida das Vendas	17 770 582 €	17 770 582 €
Despesas Variáveis de Exploração	12 040 847 €	12 040 847 €
Margem Bruta	5 729 734 €	5 729 734 €
Despesas Fixas de Exploração	333 972 €	333 972 €
Resultado Bruto (EBITDA)	5 395 763 €	5 395 763 €
Amortizações Técnicas de Exploração	227 904 €	227 904 €
Resultado Bruto (EBIT)	5 167 858 €	5 167 858 €
Encargos Financeiros de Exploração	864 859 €	573 871 €
Resultados antes de Impostos	4 302 999 €	4 593 987 €
Impostos sobre o Lucro	903 630 €	964 737 €
Resultado Líquido do Cash Flow de Exploração	3 399 369 €	3 629 250 €
Cash Flow Total	3 399 369 €	3 629 250 €
Cash Flows Atualizados	2 000 162 €	2 013 220 €
Cash Flows Acumulados (VLA)	13 012 209 €	16 641 459 €
VLA Atualizado	7 395 764 €	9 408 984 €

A parcela VLA da última linha das tabelas do plano de exploração correspondem ao valor líquido atual que é o somatório dos *cash flows*, ou seja é o *cash flow* acumulado do último ano de exploração. Determinou-se o VLA com e sem atualização e pela análise dessa linha nas tabelas do plano de exploração, o *cash flow* acumulado deixa de ser negativo a partir do ano 6, o que significa que só se recupera o investimento ao fim de 6 anos [50, 51].

A taxa interna de rentabilidade (TIR) corresponde à taxa de atualização para o qual o VLA se anula, tendo um valor de 25,2%. Isto significa que se a taxa de atualização aumentar de 6,07% para 25,2% o novo processo deixa de ser rentável [50, 51].

O índice de rentabilidade (IR) relaciona os *cash flows* de exploração e de investimento, tendo-se obtido um valor de 1,6. Um IR superior a 1 garante a rentabilidade do processo [50, 51].

A avaliação económica permitiu concluir numa fase inicial do estudo para a formulação de colas a partir de óleos alimentares usados, que a implementação deste processo numa fábrica de polímeros teria rentabilidade e deve-se prosseguir com a investigação para otimização do processo e possível implementação na indústria. Deste modo poderia resolver-se dois problemas, um associado à gestão dos resíduos de óleo e outro relativo ao uso de derivados de petróleo, que para além de ser um recurso finito, provoca poluição ambiental.

Conclusão e Trabalho Futuro

7

O desenvolvimento deste trabalho experimental permitiu verificar que existem determinados resíduos que podem ser reaproveitados para a síntese de polióis que posteriormente sintetizarão colas de poliuretano mais ecológicas e com aplicação industrial, nomeadamente na indústria do calçado.

Partindo-se dos óleos alimentares vegetais, do (+)-limoneno, do α -pineno e do licopeno como matérias primas, sintetizaram-se os polióis de origem natural com sucesso. No entanto, os óleos alimentares vegetais foram os resíduos que apresentaram maiores rendimentos, o que pode estar relacionado com o facto de o procedimento utilizado ser um procedimento validado em óleos vegetais, ou pode estar mesmo relacionado com a natureza das duplas ligações que têm uma reatividade diferente em triglicéridos e em outros compostos. Relativamente ao licopeno, este composto foi diretamente extraído de tomates secos e moídos, enquanto que o (+)-limoneno foi extraído do óleo de laranja da Sumol e o α -pineno foi utilizado na sua forma pura da marca *Fluka Chemie AG*. Os polióis sintetizados foram caracterizados determinando-se a quantidade de grupos OH, VA e índices de refração e traçando-se os espetros FTIR e ^1H RMN, estando os resultados de acordo com a literatura.

Propõem-se como trabalhos futuros uma caracterização mais detalhada dos polióis com determinação do valor da viscosidade, peso molecular, ponto de fusão e estabilidade térmica, a síntese de polióis através dos óleos alimentares usados testando o uso de catalisadores homogéneos e heterogéneos, a formulação de polióis a partir do (+)-limoneno, do α -pineno e do licopeno com procedimentos mais adequados a estes compostos e a utilização dos resíduos originais para a sua extração, isto é, extraí-los das cascas de laranja e da resina do pinheiro como se fez com os resíduos de tomate, respetivamente. Deste modo é possível averiguar o rendimento do poliól face ao resíduo que o origina e perceber se industrialmente seria possível de executar.

Uma forma de avaliar o rendimento da reação, ao invés do rendimento do processo, seria usando um reator com válvula de fundo para que se pudesse recolher amostras ao longo da reação e se determina-se o índice de iodo para avaliar a presença de ligações C=C. Quando o índice de iodo estivesse baixo sabia-se que as duplas ligações teriam reagido. O facto de existirem óleos de diferentes marcas no mercado que serão depositados nos oleões não impede a utilização da mistura de óleos para a síntese dos polióis. Não só porque os óleos têm composições muito semelhantes mas também porque mesmo o óleo de linhaça, aquele que apresenta uma composição em ácidos gordos diferente dos restantes óleos, permitiu a síntese dos polióis e a formulação de colas de poliuretano com os melhores resultados nos testes de colagem.

Em relação à formulação das colas os polióis apresentaram resultados positivos, tendo-se obtido os melhores resultados com os polióis produzidos a partir do óleo de linhaça (OLN) e do óleo alimentar muito usado (OAMU). Este resultado é muito favorável, uma vez que o que se pretende é o reaproveitamento do óleo

alimentar usado e este resíduo é maioritariamente obtido do setor HORECA, ou seja, com elevados tempos de aquecimento. No entanto, é necessário um estudo mais exaustivo da quantidade e tipo de diisocianato a adicionar, testar outras condições de pressão e temperatura, investigar a influência da espessura do filme de cola que se aplica no papel e efetuar ensaios com adição de primários que melhorem a adesão da cola adição, elastómeros e/ou resinas. Apesar da aplicação da temperatura não ter apresentado resultados positivos em relação à diminuição do tempo de cura, isso pode estar relacionado com o fato de a quantidade de diisocianato não ser a adequada e nesse caso a temperatura não terá qualquer interferência. Concluídas todas as questões relacionadas com a adição do diisocianato seria interessante a pesquisa de uma alternativa natural ao uso deste compostos tóxicos e derivado do petróleo, para assim se obterem colas totalmente ecológicas.

O teste efetuado avalia a performance da junta adesiva, pelo que se sugere a avaliação da cola como componente individual, isto é, determinar as propriedades reológicas, as propriedades mecânicas (resistência à tração, dureza e alongação) e temperatura de transição vítrea. Seria interessante testar a cola em sapatos e avaliar a junta adesiva recorrendo ao teste de tração, ensaio de cisalhamento e deslizamento.

Os métodos de avaliação económica aplicados são análogos aos utilizados em fases iniciais de projeto para se averiguar se o mesmo deverá avançar para fases seguintes e serviram como uma primeira análise para avaliar se o processo seria ou não rentável. Pelos resultados obtidos, se este processo fosse aplicado numa fábrica que já produza polióis de origem natural ou sintética ou sintetize polímeros, isto é, que já tenha todas as instalações adequadas para este tipo de produtos e apenas fosse necessário acrescentar uma zona de processo, teria potencialidade para ser viável. Naturalmente que este estudo foi uma primeira abordagem e teriam que ser desenvolvidos mais estudos para se efetuar um *scale-up* deste tipo de processos, serviu essencialmente para se perceber numa fase inicial se vale a pena continuar a investigação. Outra sugestão seria a síntese dos polióis à escala piloto, sendo necessário um estudo prévio da cinética da reação para se fazer a modelação da cinética e dimensionar-se o reator tendo em consideração os parâmetros cinéticos.

Este trabalho comprova que é possível reutilizar resíduos de óleo alimentar para a produção de colas de poliuretano, resolvendo-se assim os problemas associados à gestão destes resíduos e apresentando-se uma alternativa ao uso de produtos petrolíferos. O trabalho de síntese dos polióis a partir dos óleos alimentares usados foi apresentado em póster no 25º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa da Química, estando o mesmo presente no anexo B.

Bibliografia

- [1] Chaoqun Zhang, Thomas F Garrison, Samy A Madbouly, and Michael R Kessler. Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites. *Progress in Polymer Science*, 2017.
- [2] Juan C de Haro, Irene Izarra, Juan F Rodríguez, Ángel Pérez, and Manuel Carmona. Modelling the epoxidation reaction of grape seed oil by peracetic acid. *Journal of Cleaner Production*, 138:70–76, 2016.
- [3] Anilkumar R Gupta, Suraj V Yadav, and Virendra K Rathod. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. *Fuel*, 158:800–806, 2015.
- [4] H Pelc, B Elvers, and S Hawkins. Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, 2005.
- [5] Chuanshang Cai, Honghai Dai, Rongsheng Chen, Caixia Su, Xiaoya Xu, Shi Zhang, and Liting Yang. Studies on the kinetics of in situ epoxidation of vegetable oils. *European journal of lipid science and technology*, 110(4):341–346, 2008.
- [6] Yebo Li, Xiaolan Luo, and Shengjun Hu. *Bio-based polyols and polyurethanes*. Springer, 2015.
- [7] Elaine Patrícia Araújo, Divânia Ferreira da Silva, Shirley Nobrega Cavalcanti, Márbara Vilar de Araujo Almeida, Edcleide Maria Araújo, and Marcus Vinicius Lia Fook. Treatment of post-consumer vegetable oils for biodiesel production. In *Current Air Quality Issues*. InTech, 2015.
- [8] Servet Gulum Sumnu and Serpil Sahin. *Advances in deep-fat frying of foods*. CRC Press, 2008.
- [9] Cheng-Shuang Wang, Li-Ting Yang, Bao-Lian Ni, and Guang Shi. Polyurethane networks from different soy-based polyols by the ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, glycol, and 1, 2-propanediol. *Journal of applied polymer science*, 114(1):125–131, 2009.
- [10] Janusz Datta and Ewa Głowińska. Chemical modifications of natural oils and examples of their usage for polyurethane synthesis. *Journal of Elastomers & Plastics*, 46(1):33–42, 2014.
- [11] J Datta and E Głowińska. Effect of hydroxylated soybean oil and bio-based propanediol on the structure and thermal properties of synthesized bio-polyurethanes. *Industrial Crops and Products*, 61:84–91, 2014.
- [12] Ahmad Syafiq Ahmad Hazmi, Min Min Aung, Luqman Chuah Abdullah, Mek Zah Salleh, and Mohd Hilmi Mahmood. Producing jatropa oil-based polyol via epoxidation and ring opening. *Industrial crops and products*, 50:563–567, 2013.
- [13] Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, Nuno Pedro D Loureiro, Ana Paula T Pezzin, Ana Cristina M Gomes, Inês S Resck, and Maria José A Sales. Synthesis of polyols and polyurethanes from vegetable oils—kinetic and characterization. *Journal of Polymer Research*, 20(9):238, 2013.
- [14] KS Suslick. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology 4th edition. *J. Wiley&Sons: New York*, 1:229–237, 1998.

- [15] Bianca Bairros Rabello da Silva. Desenvolvimento de adesivos de poliuretano a base de óleo de mamona. 2006.
- [16] William D Callister and David G Rethwisch. *Materials science and engineering*, volume 5. John Wiley & Sons NY, 2011.
- [17] Milovan R Janković and Snežana V Sinadinović-Fišer. Kinetic models of reaction systems for the in situ epoxidation of unsaturated fatty acid esters and triglycerides. *Hemijska industrija*, 58(12):569–576, 2004.
- [18] Rubeena Mungroo, Narayan C Pradhan, Vaibhav V Goud, and Ajay K Dalai. Epoxidation of canola oil with hydrogen peroxide catalyzed by acidic ion exchange resin. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85(9):887–896, 2008.
- [19] Rosa MM Paiva, Eduardo AS Marques, Lucas FM da Silva, Carlos AC António, and Francisca Arán-Ais. Adhesives in the footwear industry. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 230(2):357–374, 2016.
- [20] Sara Bermejo, Cláudia Ventura, Maria Ribeiro, Marília Henriques, and Cristina Laranjeira. Óleos alimentares usados: caracterização físico-química para seleção de indicadores de degradação de qualidade e de melhores práticas laboratoriais disponíveis. *Revista da Unidade de Investigação do Instituto Politécnico de Santarém*, (2):256–271, 2013.
- [21] Pedro Miguel Guerreiro FELIZARDO. Produção de biodiesel a partir de óleos usados de fritura. *Relatório de estágio*. Lisboa: IST, 2003.
- [22] Marta Filipe de Carvalho Nunes. *Valorização de Óleos Alimentares Usados—Design do Produto*. PhD thesis, Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, 2011.
- [23] Comissão de Coordenação, Desenvolvimento Regional de Lisboa, and Vale do Tejo. Ministério do ambiente e do ordenamento do território. *Proc: PDM-CB*, 11:2–08, 2010.
- [24] Nuno Manuel Vicente Esteves Soares. *Valorização dos óleos alimentares usados para produção e utilização de biodiesel à escala municipal. Estudo de caso-Concelho de Maфра. Análise energética, ambiental e económica da utilização de biodiesel vs. gasóleo na frota municipal*. PhD thesis, ISA, 2010.
- [25] LI Chiemenem and K Nwosu-Obieogu. Sub-products of agro-based industries as valuable raw materials for the production of pha: A review. 2016.
- [26] Ján Cvengroš and Zuzana Cvengrošová. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, 27(2):173–181, 2004.
- [27] Carmen Dobarganes, Gloria Márquez-Ruiz, and Joaquín Velasco. Interactions between fat and food during deep-frying. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 102(8-9):521–528, 2000.
- [28] Bernd Brinkmann. Quality criteria of industrial frying oils and fats. *European journal of lipid science and technology*, 102(8-9):539–541, 2000.
- [29] MC Moreno and P Bouchon. A different perspective to study the effect of freeze, air, and osmotic drying on oil absorption during potato frying. *Journal of food science*, 73(3), 2008.
- [30] I Sam Saguy and Dina Dana. Integrated approach to deep fat frying: engineering, nutrition, health and consumer aspects. *Journal of food engineering*, 56(2):143–152, 2003.

- [31] S Paul, GS Mittal, and MS Chinnan. Regulating the use of degraded oil/fat in deep-fat/oil food frying. *Critical reviews in food science and nutrition*, 37(7):635–662, 1997.
- [32] A Kleinová, Z Cvenegrošová, J Mikulec, and J Cvenegroš. Properties of fatty acids methyl esters from used frying oils. *Chem. Eng. Trans*, 21:667–672, 2010.
- [33] Felix A Aladedunye and Roman Przybylski. Rapid assessment of frying performance using small size samples of oils/fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(12):1867–1873, 2011.
- [34] Ana Elisabete da Silva Fernandes. *Realização de estudos de conformidade de um teste rápido*. PhD thesis, 2012.
- [35] E Choe and DB Min. Chemistry of deep-fat frying oils. *Journal of food science*, 72(5), 2007.
- [36] Simone C Godoy, Marco Flôres Ferrão, and Annelise E Gerbase. Determination of the hydroxyl value of soybean polyol by attenuated total reflectance/fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 84(6):503–508, 2007.
- [37] Thais F Parreira, Márcia MC Ferreira, Henrique JS Sales, and Wanderson B De Almeida. Quantitative determination of epoxidized soybean oil using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Applied spectroscopy*, 56(12):1607–1614, 2002.
- [38] Ahmed Al-Alawi, Frederick R van de Voort, and Jacqueline Sedman. New ftir method for the determination of ffa in oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 81(5):441–446, 2004.
- [39] J Sedman, FR Van de Voort, AA Ismail, and P Maes. Industrial validation of fourier transform infrared trans and iodine value analyses of fats and oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(1):33–39, 1998.
- [40] Siva Rama Krishna Chalasani, Sudhanwa Dewasthale, Elodie Hablot, Xiangke Shi, Daniel Graiver, and Ramani Narayan. A spectroscopic method for hydroxyl value determination of polyols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 90(12):1787–1793, 2013.
- [41] Sylvain Caillol, Myriam Desroches, Gilles Boutevin, Cédric Loubat, Rémi Auvergne, and Bernard Boutevin. Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 114(12):1447–1459, 2012.
- [42] Yesmine Fourati, Ramzi Bel Hassen, Gülay Bayramoğlu, and Sami Boufi. A one step route synthesis of polyurethane network from epoxidized rapeseed oil. *Progress in Organic Coatings*, 105:48–55, 2017.
- [43] Maritana Farias, Márcia Martinelli, and Diana Pagliocchi Bottega. Epoxidation of soybean oil using a homogeneous catalytic system based on a molybdenum (vi) complex. *Applied Catalysis A: General*, 384(1):213–219, 2010.
- [44] Honghai Dai, Liting Yang, Bo Lin, Chengshuang Wang, and Guang Shi. Synthesis and characterization of the different soy-based polyols by ring opening of epoxidized soybean oil with methanol, 1, 2-ethanediol and 1, 2-propanediol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 86(3):261–267, 2009.
- [45] Jing Zhang, Ji Jun Tang, and Jiao Xia Zhang. Polyols prepared from ring-opening epoxidized soybean oil by a castor oil-based fatty diol. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 2015.
- [46] Klaus Weissermel et al. *Industrial organic chemistry*. John Wiley & Sons, 2008.
- [47] Lise Maisonneuve, Guillaume Chollet, Etienne Grau, and Henri Cramail. Vegetable oils: a source of polyols for polyurethane materials. *OCL*, 23(5):D508, 2016.

- [48] KS Suslick. Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology 4th edition. *J. Wiley&Sons: New York*, 16:419–443, 1998.
- [49] Max Stone Peters, Klaus D Timmerhaus, Ronald E West, Klaus Timmerhaus, and Ronald West. *Plant design and economics for chemical engineers*, volume 4. McGraw-Hill New York, 1968.
- [50] Gael D Ulrich. *A guide to chemical engineering process design and economics*. Wiley New York, 1984.
- [51] A JBV de AZEVEDO FILHO. *Elementos de matemática financeira e análise de projetos de investimento*. ESALQ. Departamento de Economia e Sociologia Rural, 1995.

A

Anexo A

Tabela A.1: Índices de refração dos polióis sintetizados

Matéria-Prima	Tempo de Reação (h)	Índice de Refração, n_D
OAN	0	1,4759
	1	1,4761
	2	1,4749
	3	1,4816
	4	1,4787
	5	1,4810
OAU	0	1,4781
	1	1,4746
	2	1,4718
	3	1,4793
	4	1,4774
	5	1,4791
OAMU	0	1,4803
	1	1,4772
	2	1,4792
	3	1,4786
	4	1,4800
	5	1,4770
OLN	0	1,4834
	1	1,4751
	2	1,4765
	3	1,4798
	4	1,4812
	5	1,4786

B

Anexo B



Bio-based Polyols for more Ecological Adhesives Formulation

Adriana Correia,^a Fátima Rosa,^b Cristina Fernandes,^b Dulce Simão,^c Ana Marques^b

^a Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal; ^b CERENA, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal; ^c CQE, Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, 1049-001 Lisboa, Portugal

OBJECTIVES

The main goal of this work is to produce bio-based polyols starting from waste cooking oils in order to obtain an ecological adhesive formulation with application in the footwear industry.¹

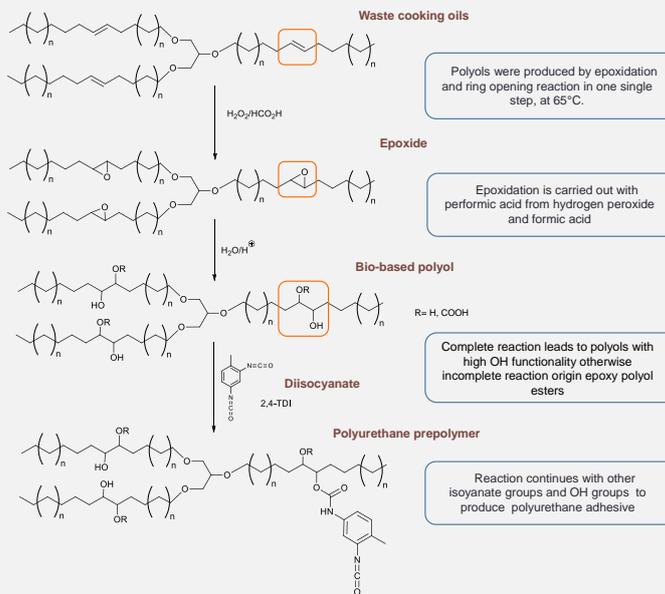
INTRODUCTION

Vegetable oils are an abundant, renewable, and alternative feedstock for polymeric materials. They are constituted by triglycerides and different fatty acids that have carbon-carbon double bonds and carboxyl groups/ester linkages, which can be converted to hydroxyl groups (bio-based polyols). This polyols have been used to produce a wide range of polyurethane materials.²

METHOD



Figure 1 – Experimental apparatus for polyols preparation³



RESULTS

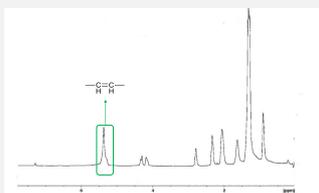


Figure 2 – ¹H-NMR spectra of the waste cooking oil

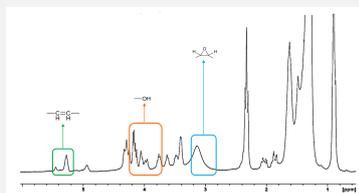


Figure 3 – ¹H-NMR spectra of the polyol (1 h time reaction)

After the reaction, the signal assigned to C=C protons decreases and signals due to OH proton and epoxy groups appear.

Table 1 – Polyol characterization (1 h time reaction)

Refractive Index	1.4746
OH value	372.9 mg KOH/g
Acid value	36.6 mg KOH/g

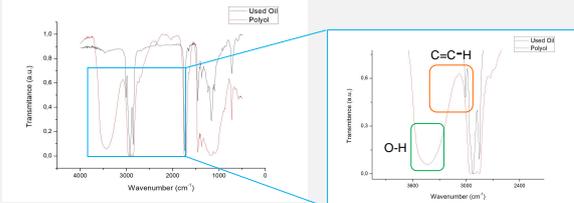


Figure 4 – FTIR Spectra of waste cooking oil (black) and Polyol (orange)

The FTIR spectrum of the waste cooking oil shows a band at 3010 cm⁻¹ corresponding to the C-H stretching of the C=C-H group. This band is not present in the FTIR spectrum of the polyol and a large band at 3450 cm⁻¹, corresponding to the OH bond, can be observed instead.



Figure 5 – Polyurethane adhesion testing

One day after the paper tears when it is detached

CONCLUSION

Bio-based polyols were obtained using waste cooking oil by epoxidation and ring opening in one pot reaction. ¹H-NMR and FTIR spectra confirmed the formation of OH groups. Further reaction with diisocyanates produced polyurethanes. Preliminary adhesion tests have shown good results. Reaction conditions optimization is under way, namely the type and the amount of diisocyanate needed to be added to the polyols to obtain an ecological bio-based adhesive.

References:

- [1] Paiva, Rosa MM, et al. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 230.2 (2016): 357-374.
- [2] Zhang, Chaoqun, et al. *Progress in Polymer Science*, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.009> Get rights and content
- [3] Godoy, Simone C., Marco Filóres Ferrão, and Annelise E. Gerbase. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 84.6 (2007): 503-508.

The authors acknowledge the financial support from Science and Technology Foundation (FCT) through the Strategic Project UID/EI/04028/2013.

