

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Camila Santana Carriço

**OBTENÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DE COPRODUTOS DA
CADEIA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS E RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Belo Horizonte

2017

UFMG/ICEx/DQ. 1224

D. 553

Camila Santana Carriço

**OBTENÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DE COPRODUTOS DA
CADEIA DOS BIOCOMBUSTÍVEIS E RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química – Físico-Química.

Belo Horizonte

2017

C318o
2017
T

Carriço, Camila Santana

Obtenção de espumas de poliuretano a partir de coprodutos da cadeia dos biocombustíveis e resíduos agroindustriais [manuscrito] / Camila Santana Carriço. 2017.

128 f.: il.

Orientadora: Vânia Márcia Duarte Pasa.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

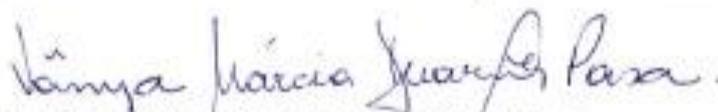
1. Físico-química - Teses 2. Resíduos orgânicos - Reaproveitamento - Teses 3. Biocombustíveis - Teses 4. Biomassa - Teses 5. Polióis - Teses 6. Glicerina - Teses 7. Óleo de mamona - Excreção cuticular - Teses 8. Castanha-de-caju - Teses 9. Lignina - Teses 10. Poliuretanas - Teses I. Pasa, Vânia Márcia Duarte, Orientadora II. Título.

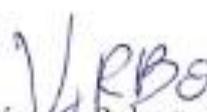
CDU 043

**"Obtenção de Espumas de Poliuretano a partir de Coprodutos da Cadeia dos
Biocombustíveis e Resíduos Agroindustriais"**

Camila Santana Carriço

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Profa. Vânia Márcia Duarte Pasa - Orientadora
UFMG


Prof. Wagner Roberto Botaro
UFSCAR


Prof. Breno Nonato de Melo
UFES


Prof. Fabiano Vargas Pereira
UFMG


Prof. Luciano Andrey Montoro
UFMG

Belo Horizonte, 20 de julho de 2017.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Luiz Gustavo e Rita de Cássia pelo amor incondicional, exemplo,
dedicação e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, a Nossa Senhora e meu Santo Anjo da Guarda por tudo;

À prof^a. Vanya Pasa pela orientação, acolhimento, oportunidades e sabedoria durante esses 4 anos;

Aos amigos do Laboratório de Produtos da Biomassa (Labiomass) e do Laboratório de Ensaios de Combustíveis (LEC) que formam uma equipe brilhante, com muito profissionalismo, colaboração e pelos momentos alegres que suavizaram a árdua caminhada. Em especial, aqueles que mais convivi: Cristiane, Thaís, Pedro, Gabriela, Marcela, Alessandra, Núbia, Fabiana, Larissa, Nathália, Flávia, Virgínia, Guilherme, Vitor, Werônica, Daniel, Nathália, Júlia, Thales, Diego, Lorena, Mariana, Gustavo, Danniell, Roberta, Bárbara, Brenda, Jhon Jairo, Soninha, Júlio, Carol, Nilva, Rosângela, Marcus, Samira, Sérgio, Raquel, Walquíria, Camila, Renata e Isabel.

Aos amigos do Departamento de Química, Débora, Camila, Sheila, Claudilene, Louise, Olívia.

Aos professores Brenno e Sibebe Leite da Universidade Federal de Viçosa, Campus Florestal, por todo suporte na etapa de produção dos polióis, pela parceria, acolhimento e amizade;

Ao professor Vagner Eustáquio, do Departamento de Física da UFMG, pela atenção, presteza e disponibilidade nos ensaios de condutividade térmica;

À toda equipe do Departamento de Materiais do CEFET na pessoa da professora Aline Bruna, pelo auxílio nas análises de ensaios mecânicos;

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela bolsa de estudos concedida;

À todos os meus amigos, em especial Daniela, Gislene, Leilane, Adriele, Adriana (Leka), Murilo, Ednaldo Jefferson, que mesmo longe de mim fisicamente sempre me deram todo apoio, conselhos e boas risadas.

Aos amigos de BH, família do coração Anna Caroline, Paulo Junio, Ana Paula, Rafaela, Daniel, Manuella, Rafael e aos amigos da paróquia Santo Antônio da Pampulha, representados aqui por Fatinha e Deumácio, por toda preocupação, zelo, orações e apoio.

À minha base, minha família, meu pai Luiz Gustavo, minha mãe Rita de Cássia, meu irmão Gustavo, minha cunhada Lara, meus avós Ethevaldo, Liza, Nivaldo (*in memoriam*) e Janacyra, minhas madrinhas Cida e Alice, meus sogros Edulindo e Jocélia, minhas cunhadas Tarcilla e Marcelle, minhas afilhadas Ana Clara e Bruna, meus tios e tias, meus primos e primas, em especial Verônica e Itamar, pelos presentes mais lindos, Ian e Davi, que renovam minhas forças e minha alegria a

cada dia. Um agradecimento ainda mais especial ao meu marido Luiz Fellipe, por todo amor, apoio, incentivo, paciência e compreensão durante a realização deste trabalho.

Aos membros da banca pela disponibilidade e valiosas contribuições e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

RESUMO

A utilização de matérias primas alternativas para fabricação de espumas de poliuretano tem sido cada vez mais estudada nos últimos anos. Neste sentido, o aproveitamento de coprodutos gerados nos processos de produção de biocombustíveis e resíduos agroindustriais são promissores, considerando os volumes de biomassa gerados com os demandados por polímeros. Neste trabalho, lignina, glicerol bruto, óleo de mamona, líquido da casca da castanha de caju, fibra de curauá e polpa da macaúba foram as matérias primas estudadas para obtenção de polióis a fim de sintetizar espumas de poliuretano, com diversas aplicações. Os polióis foram obtidos a partir dos métodos de mistura física e liquefação. O planejamento fatorial foi realizado para avaliar o efeito da quantidade de catalisador (2, 5 e 7% m/m), tipo de catalisador (ácido sulfúrico e hidróxido de sódio), tempo de reação (0,5, 1 e 1,5 h) e a razão molar solvente/biomassa (2:1, 3,5:1 e 5:1) na liquefação da polpa de macaúba. Os polióis obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, número de hidroxila e viscosidade. O número de hidroxila dos polióis obtidos foram na faixa de 150 à 1050 mg KOH g⁻¹. O efeito da razão molar NCO/OH (1,1, 1,5 e 2,0), tipo (água, ciclopentano e n-pentano) e quantidade (2,4 e 6% m/m) de agente de expansão, tipo (DBTDL e DABCO) e quantidade (1 e 2% m/m) de catalisador, adição de nanoestruturas (nanocristais de celulose, argila e nanotubos de carbono) foram avaliados na formulação das espumas. Estes polímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, densidade aparente, resistência à compressão, módulo elástico e condutividade térmica. As espumas apresentaram propriedades semelhantes àsquelas das espumas comercializadas, com valores de densidade aparente de 13 à 120 kg m⁻³ e resistência a compressão entre 1,2 e 170 kPa, utilizando uma tecnologia voltada para aproveitamento da biomassa e coprodutos da indústria, agregando maior valor aos processos e produtos.

Palavras chave: biopolióis, lignina, glicerol bruto, óleo de mamona, líquido da casca da castanha de caju, fibra de curauá, polpa de macaúba, espumas de poliuretano.

ABSTRACT

The use of alternatives raw materials in polyurethane foams synthesis has been increasingly studied in recent years. In this sense, the use of residues from biofuels production and agroindustrial waste production is promising, considering that large volumes of biomass are generated in these chains, which are compatible with those demanded by polymers. In this work, lignin, crude glycerol, castor oil, cashew nut shell liquid, curauá fiber and macaúba pulp were the raw materials studied for the polyols preparation in order to synthesize polyurethane foams for different applications. These compounds were obtained from physical mixing and liquefaction methods. The polyols obtained were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, hydroxyl number and viscosity. The polyols hydroxyl number presented values around 150 à 1050 mg KOH g⁻¹. The effect of catalyst amount (2, 5 and 7% w/w), catalyst type (sulfuric acid and sodium hydroxide), reaction time (0.5, 1 and 1.5 h) and solvent / biomass molar ratio (2: 1, 3.5: 1 and 5: 1) were investigated on the macaúba pulp liquefaction. The effect of the NCO/OH molar ratio (1.1, 1.5 and 2.0), type (water, cyclopentane and n-pentane) and amount (2.4 and 6% w/w) of blowing agent, type (DBTDL and DABCO) and amount (1 and 2% w/w) of catalyst, addition of charge and addition of nanostructures (cellulose nanocrystals, clay and carbon nanotubes) were the parameters evaluated to produce the foams from the renewable polyols. The foams were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, optical microscopy, scanning electron microscopy, apparent density, compressive strength, elastic modulus and thermal conductivity. The foams obtained presented similar properties to the petrochemical derived foam, with values of apparent density from 13 to 120 kg m⁻³ and compressive strength between 1,2 e 170 kPa, using a more environmentally friendly technology, adding value to the processes and products.

Key words: biopolyols, lignin, crude glycerol, castor oil, cashew nut shell liquid, curauá fiber, macaúba pulp, polyurethane foams.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de formação do uretano, o monômero da cadeia poliuretânica	7
Figura 2. Reação do isocianato com água para formação de CO ₂ e amina.....	8
Figura 3. Reação de duas moléculas de isocianato com água para formação de CO ₂ e ureia.	8
Figura 4. Principais reações do isocianato na formação de poliuretanos.....	9
Figura 5. Principais reações do isocianato com ácidos.....	10
Figura 6. Esquema de formação da estrutura dos poliuretanos (SZYCHER, 2013 adaptada).....	11
Figura 7. Imagens obtidas por MEV das (a) células abertas e (b) fechadas das espumas (FIRESTONE, 2011).....	13
Figura 8. Etapas do crescimento das espumas (VILAR, 2004 adaptada).....	15
Figura 9. Monômeros precursores da lignina.	17
Figura 10. Produção do glicerol como coproduto da produção de biodiesel.	19
Figura 11. Ácido ricinoléico, o triglicerídeo majoritário do óleo de mamona.....	21
Figura 12. Principais constituintes do LCC.....	22
Figura 13. (a) Planta de curauá e (b) fibra de curauá (AMARASEKERA et al., 2009).....	25
Figura 14. Composição do fruto da macaúba.....	26
Figura 15. Representação do sistema utilizado para síntese dos polióis (a) via mistura física e (b) via liquefação - refluxo e (c) via liquefação - autoclave.....	32
Figura 16. Imagem do molde utilizado na fabricação das espumas (a) aberto e (b) fechado.	36
Figura 17. Espectros na região do infravermelho das matérias primas utilizadas na produção dos polióis por mistura física.	43
Figura 18. Número de hidroxila versus a quantidade de lignina dos polióis LGCo das formulações de A a H.....	43
Figura 19. Espectros na região do infravermelho das espumas com polioli LGCo contendo diferentes teores de lignina.....	46
Figura 20. Curvas TG (a) e DTG derivada (b) espumas obtidas com polioli LGCo contendo diferentes teores de lignina.	47
Figura 21. Influência da quantidade de lignina na densidade aparente das espumas	

com polioli LGC _o	47
Figura 22. Imagens obtidas por microscopia óptica das espumas obtidas a partir do polioli LGC _o com diferentes porcentagens de lignina: (a) 10, (b) 12,5, (c) 15, (d) 17,5, (e) 20, (f) 25, (g) 30 e (h) 40% (ampliação de 50x).	49
Figura 23. MEV das espumas LGC _o variando o conteúdo de lignina: (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G e (h) H	52
Figura 24. MEV das espumas LGC _o variando o conteúdo de óleo de mamona: (a) 25, (b) 50 e (c) 75% de óleo de mamona e razão molar NCO/OH: (d) NCO/OH = 1,1, (e) NCO/OH = 1,5 e (f) NCO/OH = 2,0.....	52
Figura 25. MEV das espumas LGC _o variando o agente de expansão: (a) água, (b) n-pentano, (c) ciclopentano e (d) uma mistura de água e ciclopentano.	53
Figura 26. Espectros na região do infravermelho das matérias primas e polióis contendo LCC	58
Figura 27. TG (a) e DTG (b) das matérias primas e polióis contendo LCC.....	60
Figura 28. Espectros na região do infravermelho das espumas contendo LCC.....	61
Figura 29. Curvas TG e DTG das espumas contendo LCC com (a) glicerol bruto (CG) e (b) óleo de mamona (CC _o).....	63
Figura 30. Densidade aparente das espumas produzidas com os polióis binários contendo LCC com glicerol bruto (CG) e óleo de mamona (CC _o).	64
Figura 31. Imagens obtidas por microscopia óptica das espumas CIG (a-d) e CIC _o (e-h) com diferentes conteúdos de LCC: (a) 25%, (b) 50%, (c) 75%, (d) 90%, (e) 10%, (f) 25%, (g) 50%, (h) 75%.....	65
Figura 32. Curvas de tensão <i>versus</i> deformação das espumas contendo (a) LCC e óleo de mamona e (b) LCC e glicerol bruto como polióis.....	66
Figura 33. MEV das espumas produzidas com os polióis binários contendo LCC com (a) óleo de mamona (CC _o) e (b) glicerol bruto (CG)	67
Figura 34. Espumas produzidas com diferentes porcentagens de glicerol P.A.: (a) 20%; (b) 40%; (c) 50%; (d) 60% e (e) 80% e glicerol bruto: (f) 10%; (g) 20%; (h) 30%; (i) 40%; (j) 50%; (k) 60% e (l) 70%.	71
Figura 35. Estrutura das moléculas de glicerol e óleo de mamona.....	72
Figura 36. Espectros na região do infravermelho das matérias primas, polioli e espuma de óleo de mamona e glicerol bruto.....	74

Figura 37. Curvas TG (a e c) e DTG (b e d) das espumas GCo com diferentes tipos (a e b) e quantidades (c e d) de agente de expansão.	76
Figura 38. (a) Densidade aparente e (b) diâmetro médio das espumas com diferentes quantidades de catalisador e agente de expansão.	77
Figura 39. MEV das espumas GCo com diferentes tipos e quantidades de agente de expansão e catalisador.	79
Figura 40. Condutividade térmica das espumas com diferentes conteúdos de agente de expansão (água) e catalisador.	80
Figura 41. (a) Resistência à compressão e (b) módulo de elasticidade as espumas com diferentes conteúdos de agente de expansão (água) e catalisador.	81
Figura 42. Espectros na região do infravermelho da fibra de curauá e do polioli obtido a partir da liquefação da fibra de curauá.	87
Figura 43. (a) TG e (b) DTG do glicerol e do polioli obtido a partir da liquefação da fibra de curauá.	88
Figura 44. Espectros na região do infravermelho das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações.	90
Figura 45. Gráficos de tensão versus deformação das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações.	92
Figura 46. . Imagens obtidas por microscopia óptica das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações: (a) NCO/OH = 1,1 e 2% de água; (b) NCO/OH = 1,1 e 6% de água; (c) NCO/OH = 1,5 e 2% de água	92
Figura 47. Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central utilizando catalisador ácido.....	98
Figura 48. Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central utilizando catalisador básico.....	100
Figura 49. Superfície de resposta para liquefação da polpa de macaúba.....	103
Figura 50. Espectros dos polióis obtidos pelo método da superfície de resposta	105
Figura 51. Influência do número de hidroxila com as variáveis do sistema de liquefação.....	106
Figura 52. Espectro na região do infravermelho típico das espumas produzidas através do polioli LMP.....	108
Figura 53. MEV das espumas produzidas a partir do polioli LMP com diferentes	

razões molares NCO/OH (a) 1,1; (b) 1,5 e (c) 2,0.....	110
Figura 54. MEV das espumas produzidas a partir do polioliol LMP com diferentes quantidades e tipos de agente de expansão (a) 2% de ciclopentano; (b) 2% de água e (c) 4% de água.....	111
Figura 55. MEV das espumas produzidas a partir do polioliol LMP com diferentes quantidades de catalisador (a) 1% DBTDL e (b) 2% DBTDL.....	111
Figura 56. MEV das espumas produzidas a partir do polioliol LMP catalisador (a) polioliol LMP filtrado e blendas dos poliolióis LMP não filtrados com Biopol 411 [®] com (b) 75% Biopol 411 [®] , (c) 50% Biopol 411 [®] e (d) 35% Biopol 411 [®]	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do polióis para produção de poliuretanos (BADRI, 2012).	10
Tabela 2. Composição química do óleo de mamona.	20
Tabela 3. Composição do líquido da casca da castanha de caju natural e técnico .	23
Tabela 4. Condições de reação da liquefação de diferentes biomassas apresentadas em diferentes estudos da literatura.	29
Tabela 5. Propriedades do Ecopoly Iso Biopoliol MDI.....	30
Tabela 6. Polióis produzidos neste trabalho para produção das espumas de poliuretano.....	33
Tabela 7. Propriedades físico químicas das matérias primas.	41
Tabela 8. Formulações das espumas LGCo preparadas.	44
Tabela 9 Densidade aparente e propriedades mecânicas das espumas com polióis LGCo com 17,5% de lignina.....	50
Tabela 10. Número de hidroxila das matérias primas e dos polióis contendo LCC.	57
Tabela 11. Formulações das espumas preparadas com polioliol GCo (10% de glicerol bruto e 90% de óleo de mamona)	73
Tabela 12. Densidade aparente das espumas com diferentes agentes de expansão	77
Tabela 13. Propriedades mecânicas das espumas com polióis GCO com diferentes nanoestruturas.	83
Tabela 14. Rendimento da liquefação da fibra de curauá utilizando diferentes sistemas.	87
Tabela 15. Propriedades das espumas obtidas com polioliol de curauá com diferentes formulações.....	91
Tabela 16. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial completo 23 com ponto central utilizado nos experimentos de liquefação da macaúba.	96
Tabela 17. Planejamento fatorial completo 23 com ponto central utilizando catalisador ácido para seleção das variáveis.	97
Tabela 18. Planejamento fatorial completo 23 com ponto central utilizando catalisador básico para seleção das variáveis.	99

Tabela 19. Variáveis e níveis utilizados no planejamento composto central modelo quadrático esférico nos experimentos de otimização da liquefação da macaúba.	101
Tabela 20. Formulações das espumas preparadas com poliol LMP	102
Tabela 21. Planejamento composto central esférico para construção da superfície de resposta.	107
Tabela 22. Densidade aparente e propriedades mecânicas das espumas com polióis LMP.....	109
Tabela 23. Densidade aparente e propriedades mecânicas das espumas com blendas dos polióis LMP não filtrados com Biopol 411®.....	112

LISTA DE ABREVIações

CCo - líquido da casca da castanha de caju + óleo de mamona

CEAPAC - Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária

CG - líquido da casca da castanha de caju + glicerol bruto

Co - *Castor oil* (óleo de mamona)

C - *Cashew* (casca)

CP - ciclopentano

DABCO - 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano

DBTDL - dibutil dilaurato de estanho

DTG - termogravimetria derivada

G - glicerol bruto

GCo - glicerol bruto + óleo de mamona

ICA - Instituto de Ciências Agrárias

L - lignina

LCC - líquido da casca da castanha de caju

LGCo - lignina + glicerol bruto + óleo de mamona

MDI - 4,4'-difenilmetano-diisocianato

NCC - nanocristais de celulose

NCE - nanoceramicas

NCO - isocianato

NCO/OH - razão molar isocianato/hidroxila

NP - n-pentatno

NTC - nanotubos de carbono

OH - hidroxila

PU - poliuretano

TDI - tolueno diisocianato

TG - termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.2 Relevância da pesquisa	3
1.3 Estrutura da tese	5
1.4 Revisão bibliográfica	7
1.4.1 Poliuretanos	7
1.4.2 Liquefação da biomassa.....	27
2. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
2.1 Materiais.....	30
2.2 Síntese dos polióis	31
2.3 Caracterização dos polióis	34
2.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	34
2.3.2 Termogravimetria (TG).....	34
2.3.3 Viscosidade	34
2.3.4 Dosagem dos grupos hidroxila reativos.....	34
2.4 Síntese das espumas de poliuretano	35
2.5 Caracterização das espumas de poliuretano	37
2.4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	37
2.4.2. Termogravimetria (TG).....	37
2.4.3. Microscopia óptica.....	37
2.4.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
2.4.5. Densidade aparente	38
2.4.6. Ensaio mecânicos	38
2.4.7. Condutividade térmica.....	39
3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DA MISTURA FÍSICA DE ÓLEO DE MAMONA, GLICEROL BRUTO E LIGNINA NÃO TRATADA COMO BIOPOLIÓIS	40

3.1. Introdução	40
3.2 Resultados e discussão.....	41
3.2.1 Caracterização das matérias primas e polióis	41
3.2.2 Caracterização das espumas	44
3.3. Conclusões	53

4 PRODUÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS E FLEXÍVEIS DE POLIURETANO PELO PROCESSO DE SIMPLES MISTURA BINÁRIA DE LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU (LCC) COM GLICEROL BRUTO E ÓLEO DE MAMONA ..55

4.1. Introdução	55
4.2 Resultados e discussão.....	56
4.2.1 Caracterização das matérias primas e polióis	56
4.2.2 Caracterização das espumas	60
4.3. Conclusões	67

5 SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DE BIOPOLIÓIS DE ÓLEO DE MAMONA E GLICEROL BRUTO PARA USO COMO ISOLANTE TÉRMICO.....69

5.1. Introdução	69
5.2 Resultados e discussão.....	70
5.2.1 Estudo da melhor mistura física binária para produção das espumas de poliuretano.....	70
5.2.2 Efeito do catalisador e do agente de expansão nas propriedades das espumas de poliuretano.....	73
5.3. Conclusões	83

6 PRODUÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO A PARTIR DE POLÓIS CONTENDO FIBRAS DE CURAUÁ LIQUEFEITAS85

6.1. Introdução	85
6.2 Resultados e discussão.....	86
6.2.1 Caracterização das matérias primas e polióis	87
6.2.2 Caracterização das espumas	89

6.3. Conclusões	93
7 PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO DA POLPA DE MACAÚBA	94
7.1. Introdução	94
7.2 Resultados e discussão.....	96
7.2.1 Caracterização das matérias primas e polióis	103
7.2.2 Caracterização das espumas	107
7.3. Conclusões	113
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
APÊNDICE A - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	126

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são uma ampla classe de polímeros que podem apresentar um comportamento termoplástico, elastomérico e termorrígido dependendo da sua composição química e morfológica. Suas principais aplicações são na forma de espumas, tintas, revestimentos, adesivos, selantes e elastômetros. Estes materiais são produzidos a partir da poliadição de uma fonte de isocianato (di ou polifuncional) com os grupos hidroxilas de um álcool (poliol), que usualmente são reagentes derivados do petróleo (ENGELS et al., 2013). Dentre os derivados de poliuretano, as espumas possuem a maior aplicação no mercado, como uso em estofamentos, embalagens, isolamento térmico e acústico na construção civil como em forros de tetos, divisórias e painéis, além da possibilidade de serem transformadas em equipamentos de flutuação e componentes de carros, ônibus e aviões (VILAR, 2004).

Recentemente, a produção de espumas de PU utilizando precursores de fontes renováveis tem sido bastante investigada, tendo em vista à demanda de tecnologias que permitam a diminuição da emissão de poluentes responsáveis por mudanças climáticas, juntamente com os preços voláteis do petróleo e do poliuretano convencional (GRAND VIEW RESEARCH, 2015). Neste sentido, o uso de resíduos agroindustriais e de coprodutos das indústrias tem sido de grande interesse, a fim de agregar valor aos produtos principais, desonerar o processo de produção e permitir uma produção mais limpa. O aproveitamento destas matérias primas estão inseridos no conceito de biorrefinaria, baseado na substituição do carbono fóssil por fontes de carbono renovável, gerando tecnologias mais verdes, renováveis, sustentáveis, ecoeficientes, competitivas e rentáveis, e possibilitando a integração de plantas industriais com o desenvolvimento de processos de conversão da biomassa para produção de eletricidade, vapor, biocombustíveis e bioprodutos (FOELKEL, 2012).

A principal alternativa para síntese de espumas de PU a partir do aproveitamento destas matérias primas é a produção de biopolióis para substituir total ou parcialmente os polióis petroquímicos. Diversos estudos já foram relatados

na literatura neste sentido, como por exemplo, utilizando o piche de alcatrão vegetal (ARAÚJO; PASA; MELO, 2005), lignina (HATAKEYAMA; MATSUMURA; HATAKEYAMA, 2013; LUO; MOHANTY; MISRA, 2013; MAHMOOD et al., 2013), glicerol (HU; LI, 2014a, 2014b; HU; WAN; LI, 2012; WANG et al., 2009), e óleos vegetais como óleo de soja (GU; SAIN, 2013), mamona (CORCUERA et al., 2010; HATAKEYAMA; MATSUMURA; HATAKEYAMA, 2013; STIRNA et al., 2012), tungue (RIBEIRO DA SILVA et al., 2013), palma (CHUAYJULJIT; MAUNGCHAREON; SARAVARI, 2010; TANAKA; HIROSE; HATAKEYAMA, 2008), colza (MOSIEWICKI et al., 2015; STIRNA et al., 2012), entre outros.

Os principais métodos para produção de biopolióis a partir de matérias primas renováveis e coprodutos da indústria envolvem reações químicas para funcionalização de óleos vegetais e conseqüentemente transformação desta biomassa em biopolióis (HU; LUO; LI, 2014). No entanto, a maioria destas reações envolvem múltiplas etapas, altas temperaturas e pressões, além do uso de solventes derivados da indústria petroquímica. Um processo que vem chamado bastante atenção pela eficiência e simplicidade é a liquefação de diferentes biomassas. A liquefação ocorre através de reações de solvólise, em que as macromoléculas da biomassa são fragmentadas em moléculas menores, reativas e instáveis, que se repolimerizam, formando os biopolióis mais homogêneos e renováveis, utilizando condições de temperaturas e pressões mais brandas quando comparadas com os métodos mais tradicionais de produção de polióis (HU; LI, 2014a, 2014b; WANG et al., 2009).

Acredita-se que o aproveitamento de matérias primas renováveis, como os coprodutos da cadeia de biocombustíveis e resíduos da indústria é de grande interesse e relevância, pois é possível gerar materiais de excelente qualidade reduzindo a dependência do petróleo e minimizando os problemas ambientais gerados pelo seu uso. Portanto, a produção de espumas de poliuretano a partir destas matérias primas, usando metodologias mais simples, baratas e eficientes, é o foco de estudo desta tese. Ressalta-se que a geração de resíduos na área de biocombustíveis é elevada, pois estes são "*commodities*". Estes resíduos devem ser utilizados para desenvolver aplicações com mercados de volume igualmente grandes, e por esta razão, a escolha por polímeros, especialmente os poliuretanos.

1.1 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é produzir espumas rígidas e flexíveis de poliuretano utilizando matérias primas renováveis e coprodutos da cadeia produtiva dos biocombustíveis para diversas aplicações.

Objetivos específicos

- Sintetizar polióis utilizando misturas físicas de lignina, óleo de mamona (coproduto da indústria de celulose e de etanol de segunda geração), glicerol bruto (coproduto da produção de biodiesel) e líquido da casca da castanha de caju (coproduto da indústria do caju);
- Sintetizar polióis através da liquefação das fibras de curauá e polpa (mesocarpo) da macaúba, ambas típicas do Brasil;
- Desenvolver espumas flexíveis e rígidas utilizando os diferentes polióis derivados destas matérias primas renováveis;
- Avaliar a influência da variação da razão NCO/OH, tipo e quantidade de agente de expansão, tipo e quantidade de catalisador nas propriedades das espumas;
- Otimizar as propriedades das espumas com aditivos;
- Caracterizar estes materiais para o uso em diversas aplicações, como isolantes térmicos, materiais estruturais e espumas flexíveis.

1.2 Relevância da pesquisa

O uso de petróleo e seus derivados tem causado diversos impactos negativos ao meio ambiente, especialmente o aquecimento global em decorrência do efeito estufa e, conseqüentemente as mudanças climáticas. O uso de tecnologias renováveis, que confere um ciclo fechado de carbono aos seus produtos verdes, tem sido muito estudado. A área de polímeros é bastante importante neste sentido, pois seu processo de produção envolve grandes volumes de matérias primas e a substituição de qualquer insumo fóssil trará ganhos ambientais significativos.

Nos últimos anos tem-se investido fortemente no aproveitamento de resíduos

agrícolas e coprodutos das cadeias produtivas de grande porte, como a dos biocombustíveis, para que não sejam necessários plantios especiais com uso de áreas importantes para geração de alimentos. Além disso, o uso integral das biomassas está dentro do conceito de biorrefinaria, e portanto, agregar valor a coprodutos, gerar biomateriais de elevada qualidade e a um preço competitivo tem sido um grande desafio para os pesquisadores de universidades e indústrias.

No caso dos poliuretanos, diversos estudos tem sido desenvolvidos para sua produção pela substituição de polióis petroquímicos por polióis de origem renovável e pela substituição dos agentes de expansão nocivos ao meio ambiente por água. Os estudos do uso de fontes renováveis na obtenção de polióis, realizados nos últimos anos, relatam que estes podem ser usados diretamente ou modificados quimicamente por reações químicas como hidrólise, epoxidação, hidroxilação, ozonólise, hidrogenação, etc. No entanto, a maioria destes métodos utiliza etapas de pré tratamento dos reagentes, solventes para a reação (usualmente derivados de petróleo) e múltiplas etapas de purificação.

Neste trabalho, a produção de espumas de poliuretano foi realizada utilizando matérias primas renováveis, como lignina (resíduo da indústria de produção de etanol celulósico e papel), glicerol bruto (coproduto da produção de biodiesel), óleo de mamona, líquido da casca da castanha de caju (obtido a partir do processo de separação da castanha de caju), fibra de curauá e torta da polpa da macaúba (resíduo da produção de óleo de macaúba). Além do aproveitamento destas matérias primas, agregando valor a estes resíduos industriais, também pode-se fortalecer o processo de produção pelo qual eles são gerados, principalmente favorecendo a viabilidade econômica de diferentes cadeias produtivas, agregando valor e desonerando produtos.

Outro ponto de grande relevância nesta pesquisa foi a utilização do método da mistura física, um procedimento simples e barato de obtenção de polióis, o qual não requer etapas de pré tratamento das matérias primas nem uso de solventes e nem fontes de calor. Os polióis produzidos por mistura física foram obtidos pela homogeneização das matérias primas de origem e produziram espumas de boa qualidade com potencial para ser empregadas industrialmente. O êxito neste procedimento se deve a escolha da formulação adequada, o que envolve o estudo

da compatibilidade e os teores de cada componente.

Além disto, o método da liquefação da biomassa proposto nesta tese utiliza um processo que produz polióis a partir de biomassa, que quando comparado às mesmas condições de temperatura com o método convencional (refluxo), apresentou resultados de rendimento de liquefação superiores com menores tempos de reação e menores temperaturas. Deve-se ressaltar que os resíduos sólidos, como as fibras lignocelulósicas, poderiam ser utilizadas nas formulações como cargas, porém sempre poderiam representar um domínio heterogêneo no material, o que comprometeria suas propriedades mecânicas. Com a liquefação tem-se o aproveitamento da biomassa para formação de um biopoliol com uma maior homogeneidade, melhorando o desempenho mecânico do produto final. Este processo de liquefação é novo na área de polímeros renováveis e apresenta um grande potencial.

Também foi possível utilizar como solvente de liquefação nesta tese o glicerol bruto, coproduto da produção de biodiesel, que conforme já discutido, agrega valor a este produto e desonera a produção deste biocombustível. Este glicerol não passou por nenhuma etapa de purificação, sendo suas impurezas ativas na formulação das espumas, conferindo vantagens aos produtos finais.

1.3 Estrutura da tese

Esta tese foi dividida em 7 capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma visão geral do trabalho, e contém a introdução, os objetivos e a relevância do trabalho. Os conceitos básicos e fundamentos importantes para a compreensão dos objetivos e resultados também foram descritos nesta seção.

No Capítulo 2 são apresentados os materiais e métodos utilizados para desenvolvimento dos procedimentos experimentais, como a síntese dos polióis e das espumas. As técnicas utilizadas para caracterizar os materiais poliméricos e seus precursores também são apresentadas.

O Capítulo 3 dá início aos resultados e discussão. Neste capítulo são apresentadas as caracterizações de polióis e espumas de poliuretano produzidos a

partir da mistura física da lignina, óleo de mamona e glicerol bruto. Também foram realizados testes de otimização da formulação das espumas produzidas com diferentes razões molares isocianato/poliol (NCO/OH) e tipos e quantidades de agente de expansão. Estes resultados já foram publicados na revista *European Polymer Journal*.

No Capítulo 4 são discutidos os resultados das pesquisas feitas para síntese de espumas rígidas e flexíveis de poliuretano a partir de polióis obtidos pela mistura binária do líquido da casca da castanha de caju e glicerol bruto e do líquido da casca da castanha de caju e o óleo de mamona. São materiais inovadores, os resultados estão em análise para serem publicados na revista *Industrial Crops and Products*.

O Capítulo 5 apresenta os estudos referentes à síntese e caracterização de espumas rígidas a partir da mistura física de glicerol bruto e óleo de mamona. O efeito do tipo e quantidade de agente de expansão, da quantidade de catalisador e a adição de nanoestruturas na produção destas espumas são apresentados e discutidos. Estes dados também estão organizados na forma de artigo, que foi aceito para submissão na revista *Molecules*.

No Capítulo 6 são discutidos os resultados da síntese de polióis via liquefação da fibra de curauá para produção de espumas de poliuretano. Diferentes formulações foram testadas, variando a razão molar isocianato/poliol (NCO/OH) e a quantidade de agente de expansão.

O Capítulo 7 apresenta os resultados da produção de espumas de poliuretano utilizando polióis preparados via liquefação da polpa (mesocarpo) da macaúba. Nesta seção foi feito um planejamento experimental para otimização do rendimento da liquefação, além da otimização da formulação das espumas produzidas com diferentes razões molares isocianato/poliol (NCO/OH), tipos e quantidades de agente de expansão e tipos e quantidades de catalisador. Estes materiais são inéditos, e foram apresentados oralmente no congresso internacional *International Conference on Natural Polymers, Biopolymers and Biomaterials* e serão submetidos para publicação na revista *European Polymer Journal*.

As referências bibliográficas são listadas na última seção, Capítulo 8, e algumas informações complementares foram dispostas nos anexos para enriquecimento do texto e melhor entendimento dos resultados.

Ressalta-se que a contribuição do trabalho refere-se ao aproveitamento de materiais residuais, o desenvolvimento de formulações que levam a espumas de boa qualidade para aplicação industrial e processos de preparo de polióis mais simples homogêneos e de menor custo que os descritos na literatura.

1.4 Revisão bibliográfica

1.4.1 Poliuretanos

Os poliuretanos (PU) foram primeiramente descritos por Bayer em 1937 e são a única classe de polímeros que pode apresentar comportamento termoplástico, elastomérico ou termorrígido, a depender da sua composição química e estrutura morfológica. Suas propriedades podem ser ajustadas utilizando os reagentes adequados para formar uma estrutura celular, como nas espumas flexíveis, semi-rígidas e rígidas e elastômeros microcelulares, ou na forma sólida, conforme nos elastômeros, revestimentos, selantes e adesivos (ENGELS et al., 2013; VILAR, 2004).

Os poliuretanos são comumente produzidos a partir da poliadição de uma fonte de isocianato (di ou polifuncional) com os grupos hidroxilas de um álcool (poliol) para formação do grupo uretano (éster de ácido carbâmico), que é considerada a reação de propagação da cadeia poliuretânica (Figura 1). A reação de formação de uretano é exotérmica ($83,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) e a conversão de grupos isocianato em espumas de PU ocorre a partir da temperatura máxima de condução da formação das espuma (STIRNA et al., 2012).

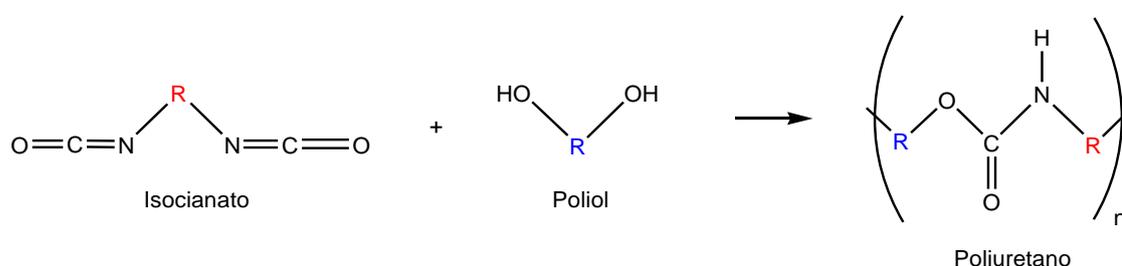


Figura 1. Reação de formação do uretano, o monômero da cadeia poliuretânica.

As fontes de isocianato mais utilizadas comercialmente são o 2,4 diisocianato

de 1-metil benzeno (TDI) e o 1,1 metileno bis (4 isocianato benzeno) (MDI), que são reagentes de toxicidade elevada e são nocivos ao ser humano, atacando principalmente as vias aéreas, caso os equipamentos de proteção durante seu manuseio não sejam utilizados. O uso destes reagentes ainda é muito difundido, não havendo substitutos em escala industrial. Ressalta-se que as espumas não apresentam toxicidade. Além da reação com os álcoois (polióis), os isocianatos também podem reagir com água (Figura 2), originando o ácido carbâmico como intermediário, que ao se decompor, forma uma amina e o gás carbônico.

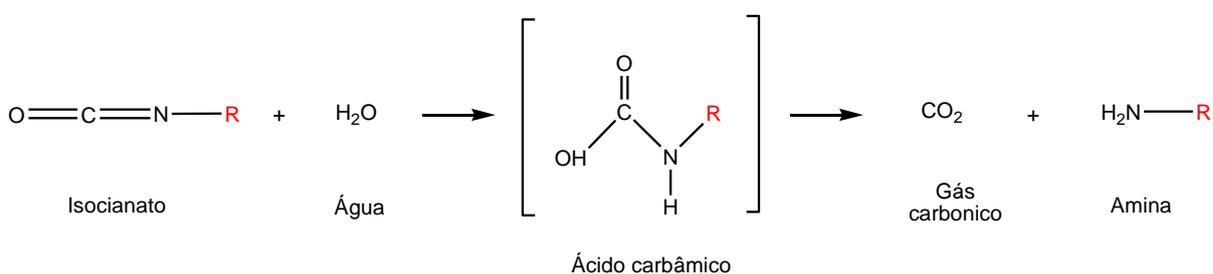


Figura 2. Reação do isocianato com água para formação de CO₂ e amina.

O gás carbônico também pode ser produzido pela reação de duas moléculas de isocianato com água, que também forma a ureia, conforme ilustrado na Figura 3. A formação do gás carbônico é bastante exotérmica e é muito importante no processo de expansão da espuma, uma vez que as bolhas formadas se difundem e auxiliam na formação da estrutura celular (KIM et al., 2007; VILAR, 2004).

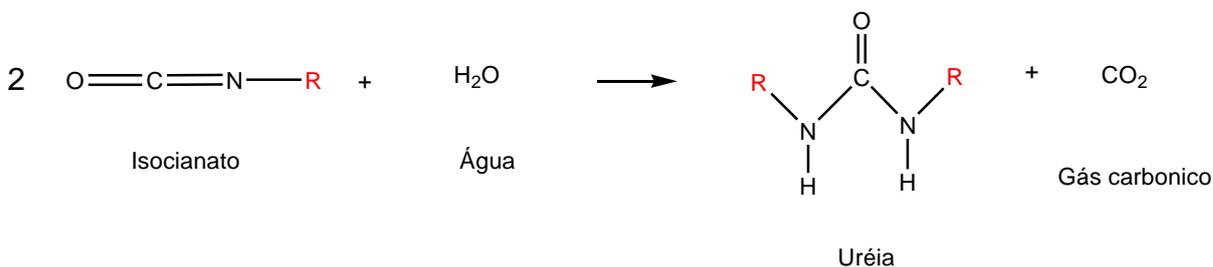


Figura 3. Reação de duas moléculas de isocianato com água para formação de CO₂ e ureia.

A água tem sido considerada o agente de expansão de menor custo e mais verde, e por isto, seu uso tem sido valorizado para formação de espumas. A reação de isocianatos com aminas é extremamente rápida e forma as poliureias, que

também podem reagir com isocianato e formar o biureto, formando as ligações cruzadas. A reação de uretanos com isocianato também promove a formação de ligações cruzadas, com a produção do alofanato, conforme mostrado na Figura 4 (KIM et al., 2007; VILAR, 2004).

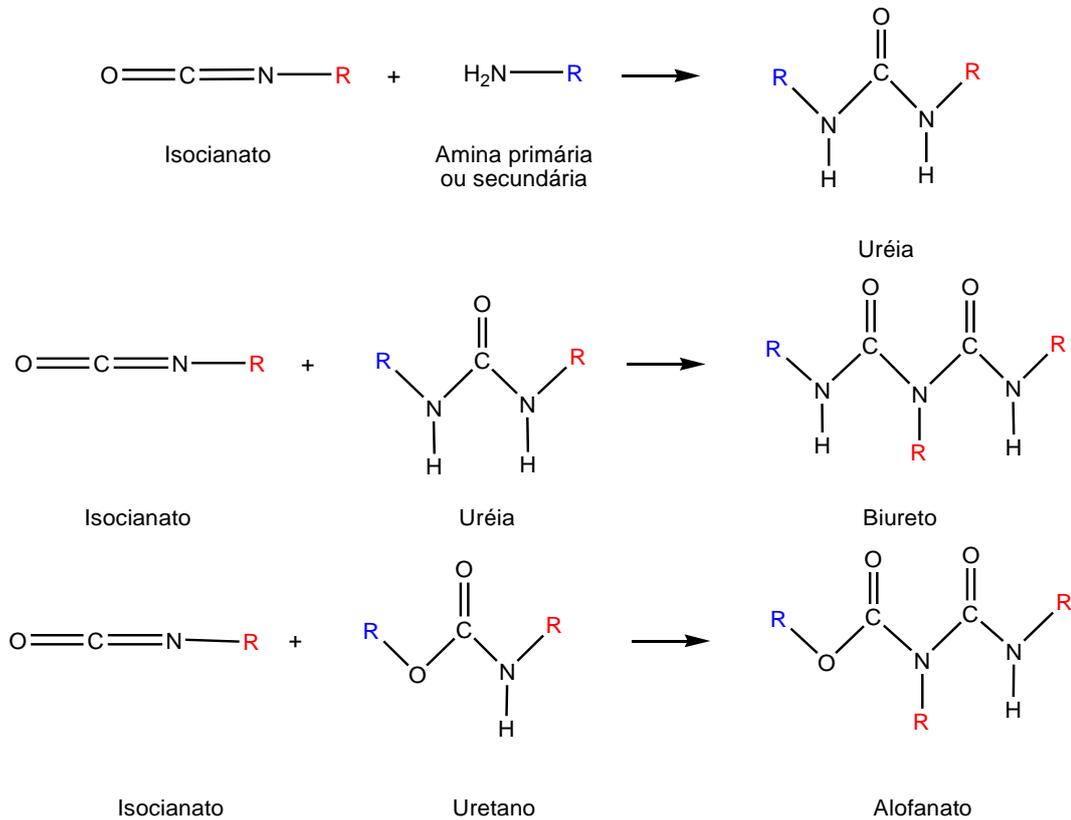
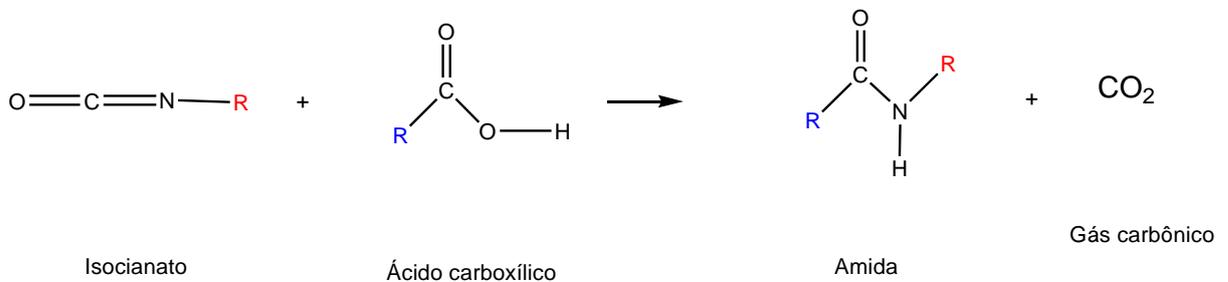


Figura 4. Principais reações do isocianato na formação de poliuretanos.

O isocianato também pode reagir com ácidos, e reações com ácidos carboxílicos formam gás carbônico (Figura 5).



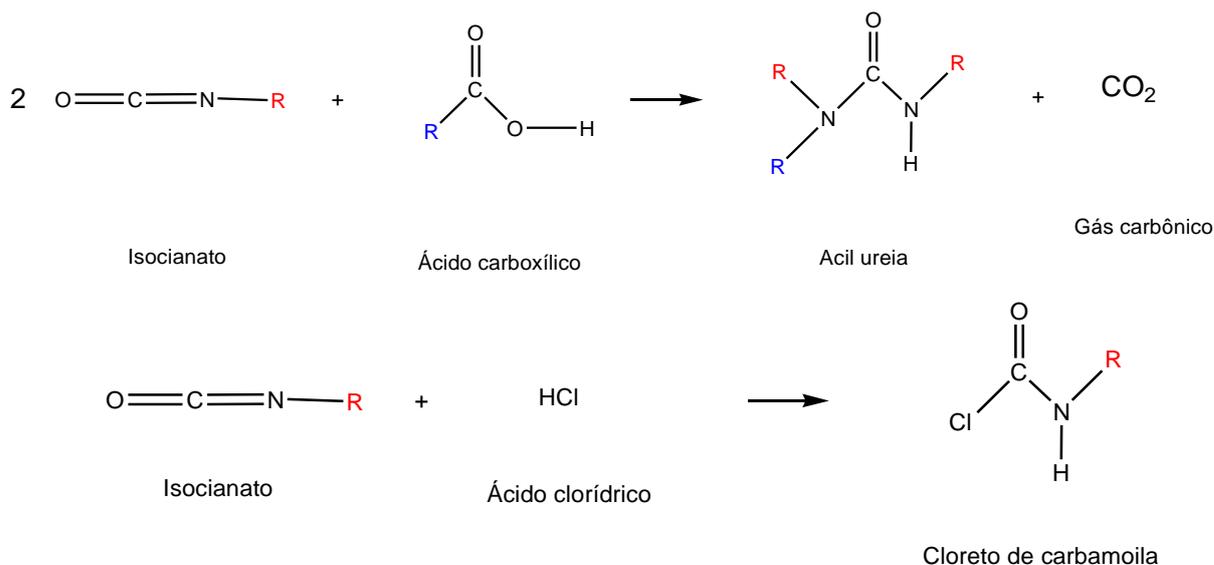


Figura 5. Principais reações do isocianato com ácidos.

Os polióis mais empregados na produção de espumas de PU comerciais são os polióis poliéteres e polióis poliésteres, e a partir dos polióis é possível modular as principais propriedades das poliuretanos. Na Tabela 1 é mostrada a classificação dos poliuretanos a partir das propriedades dos polióis.

Tabela 1. Propriedades do polióis para produção de poliuretanos (BADRI, 2012).

Classificação	Espumas flexíveis/ elastômeros	Espumas rígidas
Massa molar	1000 a 6500	400 a 1200
Número de hidroxila (mg KOH.g ⁻¹)	28 a 160	250 a 1000
Funcionalidade*	2,0 a 3,0	3,0 a 8,0

* funcionalidade = peso molar médio x teor de OH (meq/g) / 1000

Os polióis que originam as espumas flexíveis e elastômeros possuem massa molar entre 1000 e 6500 e funcionalidade entre 2,0 e 3,0. Polióis de cadeia curta (400 < 1200) e alta funcionalidade (3,0 a 8,0) produzem cadeias com alto teor de ligações cruzadas e são usados nas espumas rígidas. O número de hidroxilas é o parâmetro mais comumente determinado visando definir a aplicação de um poliól.

Os poliuretanos são descritos como copolímeros em bloco do tipo (AB)_n, conforme o esquema descrito na Figura 6. Um dos blocos do PU consiste da

contribuição da cadeia carbônica do polioliol, e são usualmente chamados de segmentos flexíveis, os quais geralmente possuem baixa polaridade, cadeias longas e flexíveis.

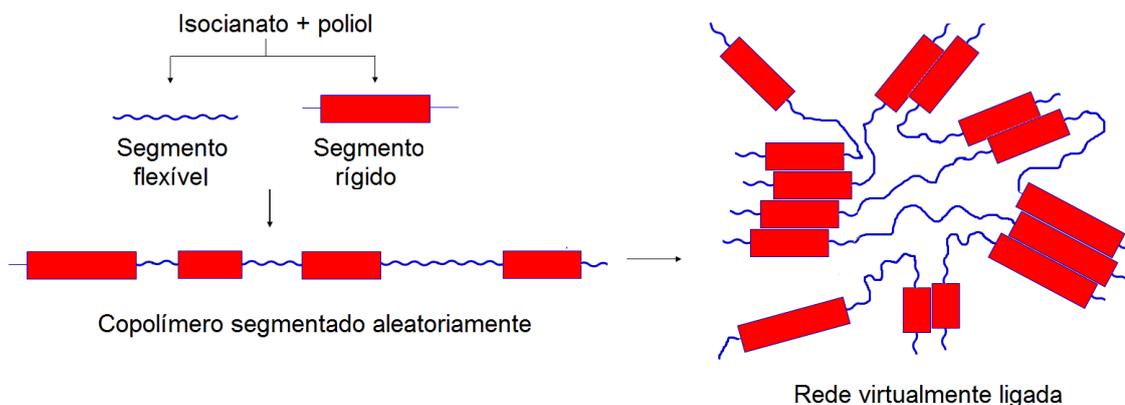


Figura 6. Esquema de formação da estrutura dos poliuretanos (SZYCHER, 2013 adaptada).

O outro bloco é proveniente da reação do isocianato com o polioliol e com a água, formando as ligações uretano ou ureia (*crosslinking*). Estes grupos, denominados segmentos rígidos, promovem a coesão do polímero e são altamente polares, pequenos e densos. A formação destas ligações cruzadas podem ocorrer pelo uso de extensores de cadeia trifuncionais, pela formação de alofanato ou biureto e assume-se que a formação dos grupos isocianuratos contribuam pouco para esta propriedade. As ligações de hidrogênio também promovem uma alta coesão dos segmentos rígidos, e podem ser geradas entre as ligações de ureia e por extensores de cadeia com grupos amino. Estes dois tipos de segmentos tendem a uma micro-separação de fases de maneira a formar micro-domínios, cujos domínios rígidos estão dispersos em uma matriz de segmentos flexíveis, que explicam as diferentes propriedades físicas e mecânicas (SZYCHER, 2012).

A separação entre as microfases se deve à incompatibilidade química entre a parte polar dos segmentos rígidos e a parte menos polar dos segmentos flexíveis, o que pode ser explicado termodinamicamente segundo a energia livre de Gibbs, conforme mostrado na Equação 1, em que ΔG_m é a energia livre da mistura, ΔH_m é a entalpia da mistura, T é a temperatura e ΔS_m é a entropia da mistura. O ΔG_m positivo, devido as incompatibilidades dos segmentos, força a separação das fases

e, considerando polímeros de alto peso molar, o termo $T\Delta S_m$ é muito pequeno, tornando a maioria destes segmentos imiscíveis e induzem a separação das fases (HE; XIE; ZHANG, 2014).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{Equação 1})$$

A estrutura e distribuição destas microfases irá determinar o comportamento no material final dos poliuretanos, que pode apresentar-se termoplástico, elastomérico ou termorrígido. Geralmente, segundo Szycher (2013), os princípios gerais das relações estrutura-propriedade podem ser sumarizados com base na massa molar, interações intermoleculares e rigidez da cadeia, conforme exemplificado a seguir:

A medida que se aumenta a massa molar no segmento flexível, algumas propriedades como resistência à tração, ponto de fusão, alongamento, elasticidade, temperatura de transição vítrea, etc também aumentam até um valor limite e depois permanecem constantes. Interações intermoleculares como ligações de hidrogênio, polarizabilidade, momentos dipolos e forças de van der Waals podem ser formadas, além das ligações químicas primárias, e estas ligações podem ser afetadas pela temperatura e estresse. Se existir repulsão entre as cargas ou as cadeias dos segmentos flexíveis, ou se existir alta densidade de ligações cruzadas, os efeitos das forças intermoleculares são reduzidos. A presença de anéis aromáticos deixa as cadeias poliméricas mais rígidas e causa um aumento no ponto de fusão, rigidez e diminuição na elasticidade. Por outro lado, o aumento da cadeia nos segmentos flexíveis, proveniente dos polióis, favorece o aumento da maciez, baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea e elasticidade. Uma linearidade e proximidade das cadeias poliméricas favorece a cristalinidade, a qual leva a redução na solubilidade, elasticidade, alongamento e flexibilidade, e aumenta a resistência a tração, ponto de fusão e dureza. Já o aumento do grau de ligações cruzadas causa um aumento na rigidez, ponto de amolecimento e módulo de elasticidade (módulo de Young) para polímeros amorfos, e reduz o alongamento e entumescimento por solventes.

Estes diferentes comportamentos na relação estrutura-propriedade são

nitidamente observados nas espumas de poliuretano. Dentre todos os tipos de poliuretanos, as espumas possuem o mercado mais amplo e uma grande versatilidade. Devido a suas propriedades, as espumas de poliuretano podem ser aplicadas em estofamentos, isolamentos térmicos de refrigeradores, caminhões, tanques, oleodutos, tubulações, embalagens, isolamento térmico e acústico na construção civil em forros de tetos, divisórias e painéis, além da possibilidade de serem transformadas em equipamentos de flutuação e componentes de carros, ônibus e aviões (VILAR, 2004). As espumas de poliuretano são divididas, de acordo com suas propriedades, em espumas flexíveis e rígidas.

As espumas flexíveis possuem células abertas (Figura 7), que permitem a expulsão de ar quando são comprimidas, com a redução do seu volume, e ao permitir a entrada de ar, sofrem expansão. Estes materiais possuem grande quantidade de segmentos flexíveis e normalmente não são muito reticuladas. Já as espumas rígidas, ao contrário das espumas flexíveis, possuem células fechadas que não permitem a expulsão do agente de expansão e por esta razão são comumente aplicadas em isolamentos. Estas espumas são bastante reticuladas e possuem grande quantidade de segmentos rígidos e os segmentos flexíveis tendem a ser menores quando comparados com os das espumas flexíveis.

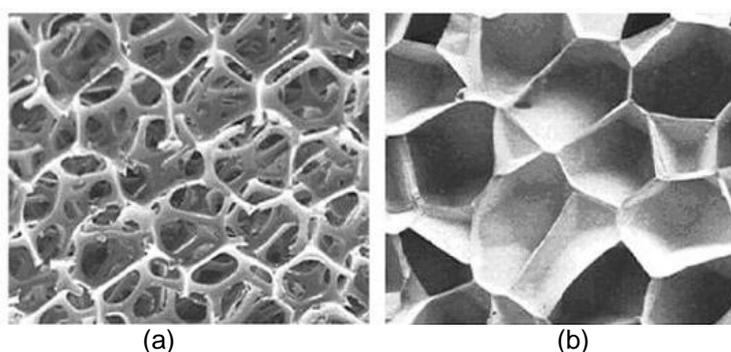


Figura 7. Imagens obtidas por MEV das (a) células abertas e (b) fechadas das espumas (FIRESTONE, 2011).

Nos últimos anos, devido à preocupação com problemas ambientais causados pelo uso excessivo das matérias primas derivadas do petróleo, a utilização de materiais provenientes da biomassa tem sido bastante investigada para produção de espumas de poliuretano. Além de proporcionarem benefícios ambientais,

econômicos e sociais, também diminuem a dependência dos derivados fósseis, são renováveis, e contribuem cada vez mais para o desenvolvimento de tecnologias voltadas para aproveitamento da biomassa e coprodutos da indústria. As espumas fabricadas a partir dessas matérias primas apresentam propriedades bastante semelhantes as das espumas derivadas dos derivados fósseis. A indústria automotiva vem ao longo dos anos desenvolvendo peças a partir de matérias primas de origem renovável e mais recentemente, registra-se o interesse da indústria aeroespacial, também em busca de tecnologias verdes e sustentáveis.

A inserção de matérias primas renováveis na produção de espumas de PU já vem sendo bastante investigada e já foi relatada a utilização de piche de alcatrão vegetal (ARAÚJO; PASA; MELO, 2005; MELO; PASA, 2004), lignina (CINELLI; ANGUILLI; LAZZERI, 2013; HATAKEYAMA; KOSUGI; HATAKEYAMA, 2008; LUO; MOHANTY; MISRA, 2013; MAHMOOD et al., 2013), glicerol (HU; LI, 2014a, 2014b, 2014c; HU; WAN; LI, 2012), e óleos vegetais como óleo de soja (FAN et al., 2013; GU; SAIN, 2013), mamona (BERNARDINI et al., 2015; CORCUERA et al., 2010; RISTIĆ et al., 2013), tungue (RIBEIRO DA SILVA et al., 2013), palma (CHIAN; GAN, 1998; CHUAYJULJIT; MAUNGCHAREON; SARAVARI, 2010; LEE et al., 2007), colza (MOSIEWICKI et al., 2015; ROJEK; PROCIAK, 2012), entre outros.

O aproveitamento destas matérias primas vem sendo feito principalmente pela substituição parcial ou total de polióis petroquímicos por polióis renováveis (biopolióis). Os principais métodos para produção de biopolióis a partir de matérias primas renováveis envolvem reações químicas para funcionalização de óleos vegetais e transformação da biomassa em biopolióis, conforme relatado na literatura, utilizando reações como liquefação (HASSAN; SHUKRY, 2008), organosolve (LI; RAGAUSKAS, 2012a), hidrólise (MAHMOOD et al., 2013), epoxidação (DE SOUZA et al., 2012; KURANSKA; PROCIAK, 2012; SURESH, 2013), oxidação (TU et al., 2007), hidroxilação (SURESH, 2013; TU et al., 2007), ozonólise (DE SOUZA et al., 2012; DUMONT; KHARRAZ; QI, 2013; NARINE et al., 2007), hidrogenação (DUMONT; KHARRAZ; QI, 2013; NARINE et al., 2007), etc.

Além do isocianato e do polioliol, para determinar as propriedades finais das espumas, é necessária a utilização de aditivos, como catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, agentes de cura ou extensores de

cadeia, cargas, agentes antioxidantes ou antienvhecimento, corantes e pigmentos, desmoldantes, etc (FINK, 2005; VILAR, 2004).

Os catalisadores são importantes aditivos nas reações para formação de espumas e podem apresentar seletividade quando diferentes reações químicas ocorrem ao mesmo tempo. Os catalisadores mais utilizados são os que catalisam as reações de polimerização (reação do isocianato com o poliól), acelerando a formação do polímero, e os catalisadores de expansão, os quais atuam na reação do isocianato com a água, formando poliureia e gás carbônico e aumentam a velocidade de expansão de bioespuma (OERTEL; ABELE, 1994; VILAR, 2004).

Os surfactantes são reagentes importantes nas várias etapas da produção de espumas de poliuretanos (Figura 8), pois atuam como emulsificantes na dispersão dos reagentes, em que os ingredientes são compatibilizados; na quantidade, tamanho e estabilização das bolhas de ar do processo de nucleação; na diminuição da tensão superficial das bolhas, favorecendo um tamanho médio de célula menor. Os surfactantes também estabilizam ou reduzem os gradientes de tensão superficial no processo de estabilização da bioespuma, impedindo que a sua estrutura coalesça. Estes aditivos são, em geral, a base de silicone ou organosiloxanos, que são copolímeros enxertados de dimetilpolisiloxano-poliéter desenvolvidos especialmente para este propósito (VILAR, 2004).

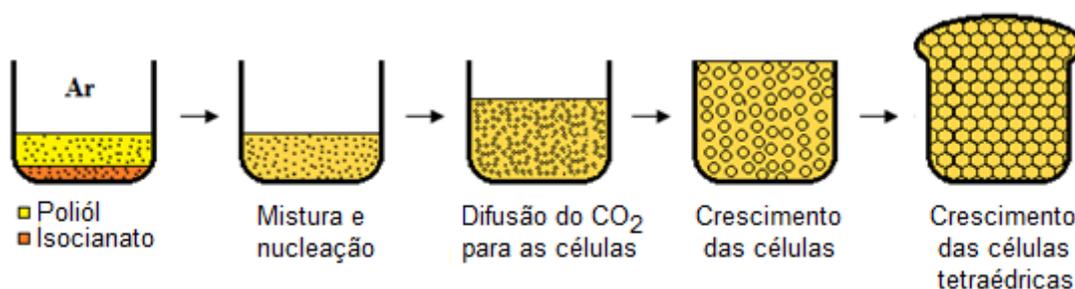


Figura 8. Etapas do crescimento das espumas (VILAR, 2004 adaptada).

Os retardantes de chama e supressores de fumaça são utilizados para atrasar a ignição e diminuir ou até mesmo extinguir o processo de queima. Estes aditivos podem atuar fisicamente, utilizando materiais que ao serem aquecidos, expandem e aprisionam a fumaça, liberam água, ou formam uma camada de resíduo, impedindo a queima; ou quimicamente, processo no qual há um aumento na propagação da

chama, promovendo a combustão completa (RABELLO, 2013; XING et al., 2013; YANG; MACOSKO; WELLINGHOFF, 1986).

As cargas são aditivos sólidos não solúveis, que são adicionados aos polímeros a fim de alterar as propriedades físicas e reduzir os custos do produto final, e conferindo a eles maior estabilidade dimensional, menor retração de moldagem, maior rigidez, densidade aparente e dureza, entre outros (RABELLO, 2013).

Neste trabalho será estudada a produção de espumas de poliuretano utilizando como polióis renováveis contendo lignina, glicerol, óleo de mamona, líquido da casca da castanha de caju, fibra do curauá e polpa da macaúba. Desta forma, espera-se favorecer o aproveitamento de matérias renováveis, a sua incorporação em polímeros e a viabilidade econômica de diferentes cadeias de biocombustíveis agregando valor e desonerando produtos como o bioquerosene de aviação e biodiesel, de custos altos.

O uso de matérias primas renováveis para obtenção de espumas de poliuretano está inserido no conceito de biorrefinaria, que se baseia na substituição de fontes de carbono fóssil por alternativas derivadas de carbono renovável. Desta forma, é possível gerar tecnologias mais verdes, renováveis, sustentáveis, ecoeficientes, competitivas e rentáveis. Além disso, o aproveitamento destas matérias primas possibilitam a integração de plantas industriais com o desenvolvimento de processos de conversão da biomassa para produção de eletricidade, vapor, biocombustíveis e bioprodutos (FOELKEL, 2012).

Dentre estas, o uso resíduos agroindustriais e de coprodutos das indústrias é de grande interesse, uma vez que pode agregar valor aos produtos principais, desonerar o processo de produção e permitir uma produção mais limpa. As estruturas, propriedades e informações mais relevantes das matérias primas utilizadas neste trabalho serão discutidas nos tópicos a seguir.

a) Lignina

A lignina é uma das mais abundantes macromoléculas componentes da biomassa lignocelulósica, é amorfa e é responsável por conferir rigidez à madeira. Sua denominação vem do latim *lignum*, que significa madeira e sua descoberta foi

relatada em 1838 por Anselme Payen, através do tratamento da madeira com ácido sulfúrico concentrado. Em 1897, Peter Klason estudou a composição de lignosulfonatos (a partir da polpação sulfito da madeira) e lançou a ideia de que a lignina é quimicamente relacionada com o álcool coniferílico. Em 1907, ele propôs que a lignina era uma substância macromolecular, e em 1917, afirmou que as unidades de álcool coniferílico eram unidas por ligação éter (KLOCK et al., 2005). A estrutura da lignina é formada pela polimerização desidrogenativa, catalisada por enzimas, via radical livre, de três monômeros precursores primários (Figura 9) que são os álcoois trans-*p*-cumarílico (grupo para-hidroxifenil), trans-coniferílico (grupo guaiacil) e trans-sinapílico (grupo siringil). As unidades de fenil-propano são unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcóolicos e metoxílicos, a depender da madeira, formando uma macromolécula tridimensional. Já a composição química elementar da lignina apresenta carbono, hidrogênio e oxigênio e a quantidade relativa de cada elemento varia para diferentes espécies e com o método de isolamento da mesma.

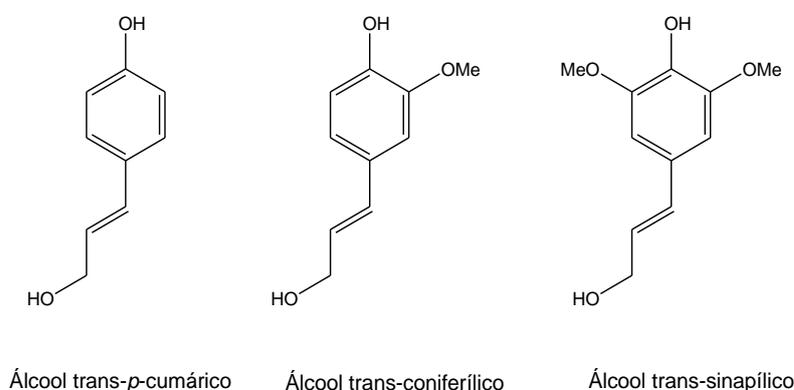


Figura 9. Monômeros precursores da lignina.

A lignina é gerada industrialmente em grande escala, como coproduto, no processo de produção do papel a partir da celulose. Além disto, também tem sido produzida, ou ainda em pequena extensão como resíduo de produção de etanol celulósico (etanol de segunda geração) em plantas piloto e em plantas industriais em fase inicial. O isolamento pode ser feito a) como resíduo pelo método Klason, através da hidrólise ácida e a lignina é liberada como resíduo, b) como derivado, utilizando reagentes para gerar produtos solúveis que serão separados da lignina, e

c) como extrativo, em que a lignina é obtida pela extração com solventes orgânicos a partir do vegetal finamente moído (SALIBA et al., 2001).

O processo tradicional de produção de celulose ocorre em temperaturas de 180° C com adição de sulfeto de sódio e hidróxido de sódio, os quais dissolvem a lignina e liberam a celulose como polpa de papel. A lignina, juntamente com a hemicelulose, formam o licor negro, e a lignina formada nesse processo é denominada *kraft*. Há também outros métodos de obtenção da lignina, como hidrólise utilizando solução de ácido sulfúrico de 0,5 a 1,0%, entre 180-190°C e sob pressão de 12-14 atm, formando um produto insolúvel (rendimento de 25 - 40%), denominado lignina técnica bruta; e por isolamento, em que não há modificações químicas na lignina.

O uso da lignina como um poliálcool aromático, devido ao seu caráter fenólico, na produção de espumas de poliuretano vem chamando bastante atenção nos últimos anos, uma vez que devido a sua estrutura e composição, este resíduo industrial tem potencial para melhoria das propriedades dinâmico-mecânicas, conforme mostram os estudos de aproveitamento da lignina principalmente para obtenção de poliíis através de sua solubilização com solventes (HATAKEYAMA et al., 2012; HATAKEYAMA; KOSUGI; HATAKEYAMA, 2008; JEONG et al., 2013) ou reações como hidrólise (MAHMOOD et al., 2013), oxipilação (CATETO et al., 2013; LI; RAGAUSKAS, 2012b; NADJI et al., 2005) e liquefação (BERNARDINI et al., 2015; CINELLI; ANGUILLI; LAZZERI, 2013; JIN et al., 2011; LI et al., 2016a).

O uso de lignina como carga de reforço em espumas também foi investigado por Luo e colaboradores (LUO; MOHANTY; MISRA, 2013), observando-se um aumento significativo no módulo específico com a adição de lignina como aditivo (de 110 para 150 MPa g⁻¹ mL). Além disto, devido à presença dos grupos fenólicos, o uso de lignina em espumas de PU também foi relatado como retardante de chama e antioxidante, cuja melhoria nas propriedades da espuma foi atribuída aos efeitos sinérgicos da lignina com retardantes quando se utiliza uma blenda substituindo até 30% do poliálcool petroquímico pelo poliálcool derivado da lignina (GAO et al., 2015).

b) Glicerol

O glicerol ou 1,2,3-propanotriol foi descoberto em 1779 pelo sueco Carl

Wilhelm Scheele, durante a saponificação do azeite de oliva com litargírio (óxido de chumbo). O referido material possuía um sabor adocicado, mas a denominação glicerol surgiu apenas em 1811 por Michel Eugene Chevreul, proveniente da palavra “glykos” que significa doce. A primeira utilização em larga escala deste propanotriol foi em 1866 para produção de trinitrato de glicerol, ou nitroglicerina, e atualmente, o glicerol é largamente utilizado na produção de produtos farmacêuticos, cosméticos, sabões e pastas dentais, além do uso direto como adoçante em doces e bolos e como um agente umectante no tabaco (BEHR et al., 2008; SUPRUN et al., 2009). O glicerol é produzido a partir da saponificação de óleos e gorduras com hidróxidos, pela fermentação de açúcares, a partir do propeno, e também pela reação de transesterificação de triglicerídeos (ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos) com álcool metílico ou etílico, que produz como produto principal o biodiesel, conforme ilustrado na Figura 10. A cada 90 m³ de biodiesel produzido pela transesterificação de óleos vegetais aproximadamente 10 m³ de glicerol são formados (GONÇALVES et al., 2008).

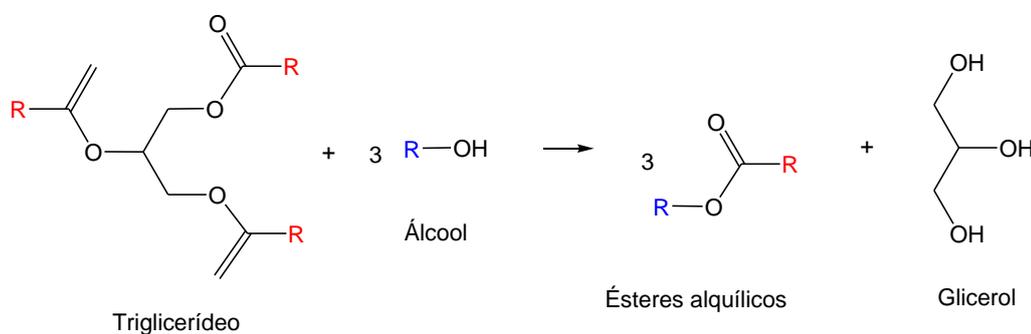


Figura 10. Produção do glicerol como coproduto da produção de biodiesel.

O aproveitamento do glicerol excedente da transesterificação de materiais graxos é muito importante para viabilidade econômica do processo de produção de biodiesel na indústria, uma vez que o custo do triglicerídeo é quase 80% do custo final do biodiesel, que deve ter preço competitivo com o do diesel. de petróleo. Diversas rotas para conversão do glicerol em produtos de maior valor agregado tem sido propostas, como processos catalíticos de esterificação, transesterificação, eterificação, oxidação, acetalização, pirólise, desidratação, etc. No entanto, para a maioria destes processos é necessária uma etapa de purificação deste glicerol, que

agrega mais custo ao produto (CARRIÇO, 2012).

Uma proposta que tem chamado atenção é a aplicação deste insumo na obtenção de novos polióis, usados na produção de espumas. Um dos principais métodos da utilização do glicerol para esta aplicação é como solvente de liquefação de diversas biomassas para obtenção de polióis. A liquefação é um processo de conversão de biomassa a polióis com múltiplos números de hidroxila, que será melhor detalhada na próxima seção. O glicerol também pode atuar como agente de reticulação por apresentar cadeia curta e funcionalidade igual a três, conferindo maior rigidez às cadeias poliméricas.

c) Óleo de mamona

A mamona é produzida a partir da mamoneira do gênero *Ricinus communis* L., e é uma planta de origem tropical e heliófila, ou seja, que exige luz para seu desenvolvimento. Pertencente a família das Euforbiáceas, a mamoneira vem sendo atualmente cultivada em diversos países do mundo, sendo os maiores produtores mundiais a Índia, a China e o Brasil. No Brasil, a produção de mamona da safra 2015/2016 foi superior a 97 mil toneladas, o que estima-se corresponder em torno de 6% da produção mundial, segundo dados da CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento (CORDER, 2016). O principal produto da mamoneira é seu óleo (ricinus), o qual possui propriedades químicas bastante peculiares. A composição química do óleo de mamona ou de ricinus é majoritariamente do ácido ricinoléico, que compõe entre de 84 a 91% do referido óleo, o que o faz único na natureza (Tabela 2).

Tabela 2. Composição química do óleo de mamona (DE AZEVEDO, 2001) .

Ácido graxo	Quantidade (%)
Ácido Ricinoleico	84,0 - 91,0
Ácido Linoleico	2,9 - 6,5
Ácido Oleico	3,1 - 5,9
Ácido Esteárico	1,4 - 2,1
Ácido Palmítico	0,9 - 1,5

O ácido ricinoleico, ou ácido 12 - hidroxí-9-*cis*-octadecenóico, (Figura 11) é um triglicérideo que possui grupos carbonila, seguido de uma dupla ligação entre os carbonos 8 e 9 e de uma hidroxila no carbono 11. Esta hidroxila confere importantes propriedades a este óleo, como alta viscosidade, estabilidade física e química e solubilidade em álcool a baixa temperatura (DE AZEVEDO, 2001).

A partir desta estrutura peculiar e única na natureza é possível que após processado, o óleo tenha diversas aplicações de acordo com a funcionalização dos grupos que o constituem como: i) carboxilas, que originam ésteres obtidos por transesterificação do ácido ricinoleico e derivados, produtos de saponificação; ii) dupla ligação, que pode sofrer hidrogenação, polimerização oxidativa, epoxidação, sulfonação, halogenação, sulfurização, clivagem oxidativa; iii) hidroxilas, que podem ser desidratadas, halogenadas, alcoiladas, esterificadas, sulfatadas, aminadas.

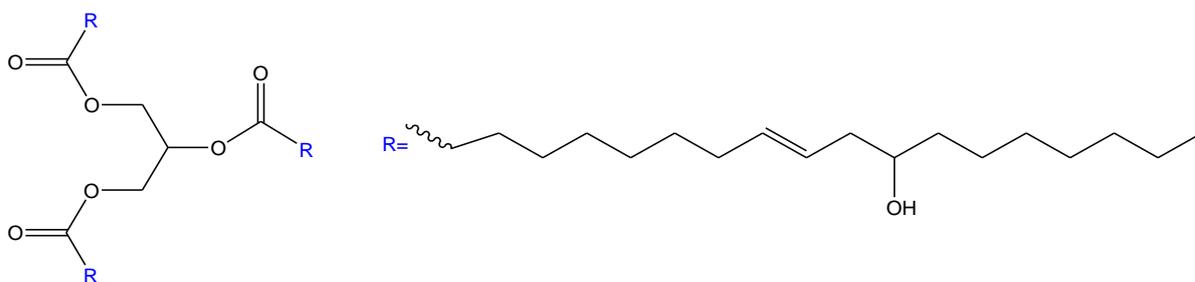


Figura 11. Ácido ricinoléico, o triglicérideo majoritário do óleo de mamona.

O óleo de mamona é uma matéria prima amplamente aplicada na indústria química, sendo utilizado na composição de inúmeros produtos como tintas, vernizes, cosméticos, lubrificantes, plásticos etc. Devido a sua funcionalidade, nos últimos anos, o óleo de mamona tem sido bastante investigado como matéria prima na produção de espumas de poliuretano, principalmente como extensor de cadeia. Alguns polióis produzidos a partir deste triglicérideo têm sido sintetizados utilizando mistura de óleo de mamona e sacarídeos (HATAKEYAMA; MATSUMURA; HATAKEYAMA, 2013), e reações para introduzir grupos OH reativos nas insaturações deste óleo vegetal, como transesterificação (LI et al., 2016b; VERONESE et al., 2011; ZHANG et al., 2014a, 2014b), tiol-eno (IONESCU et al., 2016), amidação (STIRNA et al., 2012) e polimerização/condensação (HEJNA et al.,

2017). Estes polióis apresentaram números de hidroxila que variam de 220 - 512 mg KOH g⁻¹ e as espumas mostraram valores de densidades entre 22 - 150 kg m⁻³ e resistência à compressão de 127 a 470 kPa, a depender da formulação do polioli e da espuma.

d) Líquido da casca da castanha de caju (LCC)

O líquido da casca da castanha de caju (LCC) é obtido do *Anacardium occidentale L.*, usualmente conhecido como cajueiro. O caju, como é conhecido o pseudofruto (pedúnculo) do cajueiro, é suculento, carnoso, aromatizado e muito saboroso, com a cor variando entre o amarelo e o vermelho. O verdadeiro fruto do cajueiro é o que todos conhecem como castanha de caju, que é comestível depois de torrada. A castanha é composta pela casca e pela amêndoa, que fica envolvida pela casca. O LCC natural é obtido da casca da castanha e pode ser extraído por diversos métodos como extração a frio em prensas, extração por solvente e processos térmico-mecânicos. O LCC é constituído de ácido anacárdico, cardol, 2-metilcardol e cardanol, cujas estruturas chamam atenção por possuírem uma cadeia longa de 15 carbonos na posição meta, as quais são ilustradas na Figura 12. A composição relativa de cada uma destas estruturas é mostrada na Tabela 3.

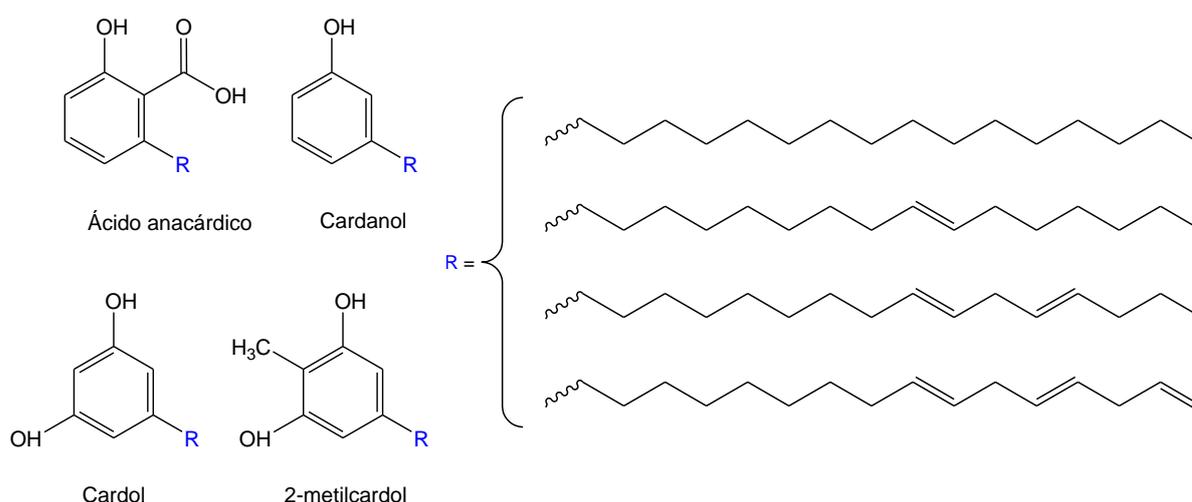


Figura 12. Principais constituintes do LCC (BALACHANDRAN et al., 2013).

O ácido anacárdico quando submetido a temperaturas em torno de 180°C, sofre descarboxilação e se converte a cardanol, produzindo o denominado LCC

técnico. Majoritariamente o LCC técnico é produzido, uma vez que a maioria dos processos de extração deste óleo envolve alguma etapa de aquecimento (BALACHANDRAN et al., 2013; MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009; VASAPOLLO; MELE; DEL SOLE, 2011).

O LCC natural contém uma quantidade majoritária de ácido anacárdico e não possui material polimérico em sua composição, enquanto o LCC técnico apresenta um elevado percentual de cardanol e a presença de material polimérico. No Brasil, é produzido LCC técnico em maior quantidade devido ao processo de produção industrial destes óleos, em que a recuperação das amêndoas (realizada apenas para fins alimentícios) é obtido como coproduto através do processo térmico mecânico. Neste processo, o LCC técnico é produzido durante um processo de aquecimento contínuo e prensagem, o qual favorece o envelhecimento e a promoção de reações de polimerização nos constituintes insaturados no óleo (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

O LCC tem aplicação na química fina, uso industrial em resinas e freios, e também medicinal, na fabricação de antissépticos e vermífugos. Internacionalmente, o LCC vem sendo adquirido para o seu processamento, que em seguida é revendido a preços elevados, e para a produção de resinas e polímeros, os quais oferecem produtos de fricção e materiais de revestimento (VALENTE JUNIOR; GUANZIROLI; DE SOUZA FILHO, 2009).

Tabela 3. Composição do líquido da casca da castanha de caju natural e técnico (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

Componentes fenólicos	LCC natural (%)	LCC técnico (%)
Ácido anacárdico	71,70 - 82,00	1,09 - 1,75
Cardanol	1,60 - 9,20	67,82 - 94,60
Cardol	13,80 - 20,10	3,80 - 18,86
2- metilcardol	1,65 - 3,90	1,20 - 4,10
Componentes minoritários	2,20	3,05 - 3,98
Material polimérico	-	0,34 - 21,63

A produção brasileira de LCC se dá através de 12 empresas que processam

360 mil toneladas por ano de castanha, gerando 70 mil toneladas de amêndoa e 45 mil toneladas do LCC. O Brasil possui cerca de 6,6% do mercado mundial de castanha de caju, o que permite estimar uma produção mundial de LCC de em torno de 682 mil toneladas por ano. Acredita-se que a produção brasileira possa ser aumentada com a modernização deste setor (CARNEIRO, 2017).

Devido a sua estrutura peculiar, já foi relatado na literatura a utilização de LCC na produção de espumas de poliuretano. O primeiro estudo foi realizado para síntese de polióis a partir da reação do anel fenólico do cardanol com N-(2-hidroxiethyl)-1,3-oxazolidina, seguido de reações de alcoxilação (IONESCU et al., 2012). Estes polióis de Mannick apresentaram número de hidroxila entre 423 - 370 mg KOH g⁻¹ e as espumas apresentaram densidades de 28 - 32 kg m⁻³, resistência à compressão de 175 a 190 kPa e condutividade térmica em torno de 22 mW m⁻¹ K⁻¹.

Também foi relatada a produção de um polioli produzido através da oxidação perácida e saponificação do óleo, seguida da reação do cardanol com epicloridina, que transformou os grupos epóxi em hidrocarbonetos alifáticos na etapa de saponificação com oxidação das ligações insaturadas da cadeia ligada ao anel aromático do cardanol (SURESH, 2013). Estes polióis possuem número de hidroxila entre 350 a 400 mg KOH g⁻¹, as espumas apresentaram densidade de 20 - 27 kg m⁻³ e propriedades mecânicas típicas de espumas viscoelásticas.

Recentemente, um estudo foi publicado relatando a produção de espumas de poliuretano via epoxidação do cardanol seguido pela abertura do anel com dietanolamina (HUO et al., 2016). O número de hidroxila dos polióis produzidos foi de 362 a 553 mg KOH g⁻¹ e produziram espumas muito rígidas, cujas propriedades mecânicas mostraram altos valores de dureza, como resistência à compressão entre 2,1 e 2,5 MPa.

e) Fibra de curauá

O curauá, mostrada na Figura 13, é uma planta fibrosa típica da Amazônia e pertence à família das bromeliácias *Ananas erectifolius*. As terras apropriadas para o cultivo desta planta estão em regiões semi-áridas e a composição química de suas fibras é 73,6% de celulose, 9,9% de hemicelulose, 7,5% de lignina e 0,9% de cinzas. Suas longas e largas folhas (1,5 - 1,7 metros de comprimento e 4 centímetros de

largura) são duras, eretas e têm superfícies planas. Para cada planta curauá nascem de 20 a 24 folhas por ano, o que equivale a 2 kg de fibra. Em uma área de 1 ha / é possível produzir 3600 kg de fibra seca anualmente, em um período de cinco a seis anos, o que corresponde ao seu ciclo de vida útil (SILVA; AQUINO, 2008). A sua fibra, por ser um produto de alta absorção, resistência e maciez, é usada desde a época colonial por índios na produção de redes e atualmente, vem sendo utilizada pela indústria automobilística, têxtil, farmacêutica e de celulose e papel (AMARASEKERA et al., 2009; LEAO; ROWELL; TAVARES, 1998).



Figura 13. (a) Planta de curauá e (b) fibra de curauá (AMARASEKERA et al., 2009)

A fibra de curauá apresenta o mesmo preço que outras fibras naturais no Brasil, apesar de que a sua tensão de ruptura e força de flexão são muito mais elevadas do que os de fibra de coco, sisal ou juta, atingindo propriedades físicas semelhantes a da fibra de linho e da fibra de vidro (LEAO; ROWELL; TAVARES, 1998). Na última década, muitos estudos tem sido realizados para avaliar as propriedades de compósitos poliméricos reforçados com fibras de curauá, como por exemplo na indústria automobilística, na construção de freios e outras peças em substituição à fibra de vidro e pela indústria têxtil, como reforço de matrizes em tetos e nas partes internas do compartimento de bagagem de automóveis (AMARASEKERA et al., 2009).

Alguns poucos estudos relataram a utilização da fibra de curauá em compósitos de poliuretano, e foi observado que foram formados materiais mais rígidos e resistentes do que outros compósitos (MOTHÉ; DE ARAUJO; WANG, 2009). No entanto, nenhum estudo foi relatado sobre a utilização de fibras de curauá na produção de espumas de poliuretano, sendo os resultados apresentados nesta

tese totalmente inéditos.

f) Polpa da macaúba

A macaúba (*Acrocomia aculeata*), é uma palmeira nativa, da família botânica *Palmae* e pode ser encontrada em quase todas as regiões do território brasileiro. É uma planta perene que dura até cem anos, se adapta facilmente ao clima e a diversos tipos de solo e necessita de pouca água para sua sobrevivência (BARROS; JARDINE; 2014). Esta palmeira possui um fruto que é constituído de epicarpo duro (casca externa), de um mesocarpo fibroso e oleoso (polpa), de um endocarpo duro (castanha) e de uma ou duas amêndoas oleosas na região mais interna (Figura 14).

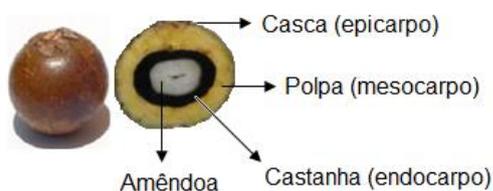


Figura 14. Composição do fruto da macaúba.

Um levantamento realizado em solos de média fertilidade em macaubais nativos, encontrou uma produção 70 a 80 kg de frutos/árvore/ano, o que permitiu estimar 216 plantas/ha em plantios racionais. O processamento dos frutos ainda é pouco expressivo e produz óleos vegetais, consumido pela indústria cosmética, alimentícia e energética (biocombustível); já os farelos da polpa (torta) podem ser utilizados na alimentação animal e humana e do endocarpo como matéria prima para a fabricação de carvão e carvão ativado, porém não há uma cadeia alimentícia estabelecida para industrialização da macaúba (AZEVEDO FILHO; COLOMBO; BERTON, 2012; PARADIGMA, 2017)

A polpa de macaúba compõe a maior parte do fruto, representando 40% da massa (20% de casca, 40% de polpa, 33% de endocarpo e 7% de amêndoa). A polpa fresca da macaúba apresenta 41,4% de umidade; 2,1% de proteínas; 40,7% de lipídeos; 1,8% de cinzas; 13,4% de fibra alimentar e 13,9% de carboidratos totais, oferecendo 404 kcal/100 gramas (AZEVEDO FILHO; COLOMBO; BERTON, 2012; HIANE et al., 2005)

O óleo de macaúba, extraído da polpa (mesocarpo) e da amêndoa, pode ser produzido na quantidade de até 5 toneladas por hectare, apresentando assim uma alta rentabilidade e por esta razão vem sendo estudado no processo de obtenção do biodiesel e bioquerosene de aviação (HIANE et al., 2005; SILVA et al., 2016). O bagaço do mesocarpo atualmente não possui uma aplicação industrial consolidada e vem sendo utilizado como matéria prima na produção de ração ou farelo para os animais (AZEVEDO FILHO; COLOMBO; BERTON, 2012).

Apesar de diversas pesquisas sobre aplicação dos componentes do fruto da macaúba, não há relatos na literatura sobre a utilização dos derivados do fruto da macaúba (polpa e endocarpo) para produção de espumas e/ou biopolióis. Portanto, os resultados que serão apresentados nesta tese são inéditos.

1.4.2. Liquefação da biomassa

A utilização de polióis derivados de matérias primas renováveis tem sido amplamente abordada na literatura na fabricação de bioespumas de poliuretano, visando a substituição total ou parcial dos polióis atualmente comercializados, os quais são de origem fóssil. Um processo químico bastante utilizado nos últimos anos é a liquefação da biomassa, através da solubilização do material lignocelulósico e sua posterior aplicação como polioli na fabricação de espumas (CHEN; LU, 2009; HASSAN; SHUKRY, 2008; HU; LI, 2014a, 2014b, 2014c; HU; LUO; LI, 2014; HU; WAN; LI, 2012; WANG et al., 2009; XIE et al., 2014). Assim, os biomateriais tornam-se mais homogêneos, com melhores propriedades e renováveis.

A liquefação da biomassa é procedida principalmente através de reações de solvólise por álcoois poli-hídricos que quebram várias ligações químicas da estrutura em fragmentos menores, os quais são muito instáveis e reativos e que podem reagir entre si ou reagir com o solvente de liquefação, formando um grande número de compostos com massa molar considerável (DEMIRBAŞ; DEMIRBAS, 2000). Devido às suas diferentes estruturas e morfologias, a hemicelulose, lignina e celulose se decompõem em diferentes etapas da reação. As frações amorfas são facilmente acessíveis aos solventes de liquefação, enquanto os solventes tem menor acessibilidade às frações cristalinas (celulose cristalina), que continua até os

estágios posteriores do processo de liquefação devido a estrutura compacta, organizada e com cadeias unidas fortemente por ligações secundárias. Por esta razão, a liquefação da celulose é comumente considerada como a etapa limitante da reação (HU; LUO; LI, 2014; ZHANG et al., 2012).

Para este procedimento, a biomassa deve ser adicionada a solventes orgânicos na presença de um catalisador e sob altas temperaturas. Após a reação, a solução liquefeita é resfriada, neutralizada e filtrada. A parte sólida (resíduo) é então seca e utilizada para o cálculo de rendimento da liquefação. A fase líquida é o polioliol, que após a filtração, deve ser levado à estufa para remoção do excesso de solvente de lavagem. Após esta etapa, o polioliol é então neutralizado e pode ser utilizado como precursor na produção de espumas de poliuretano.

Os fatores que mais afetam a eficiência da liquefação da biomassa são o tipo de biomassa, o solvente de liquefação, o catalisador e o tempo e temperatura de liquefação. A Tabela 4 lista alguns dos principais artigos publicados nos últimos anos relatando a liquefação de diferentes biomassas para produção de espumas de poliuretano e algumas condições de reação.

A liquefação da biomassa varia de acordo com sua composição química, morfológica e estrutural. Nos últimos anos, o foco das pesquisas tem sido com o aproveitamento de bagaço, serragem e resíduos agroindustriais. A utilização de solventes orgânicos tem função de prevenir a recondensação dos fragmentos degradados e aumentar a solubilidade dos produtos de liquefação. Os solventes mais utilizados na liquefação de biomassa são etileno glicol, polietileno glicol, glicerol e carbonato de etileno, gerando diferentes polióis de acordo com as suas proporções em relação à biomassa. Há relatos do uso de catalisadores ácidos e básicos para liquefação da biomassa, e observou-se que o uso de catalisadores ácidos são mais comumente utilizados pois utilizam condições menores de temperaturas e tempos de reação.

Os polióis obtidos a partir do processo de liquefação da biomassa originaram espumas rígidas e flexíveis com propriedades similares as espumas derivadas de polióis petroquímicos. Baseado nestes estudos é observado que a utilização de matérias primas renováveis pode ser amplamente empregada na síntese de espumas de PUs para produzir materiais com propriedades adequadas para

diferentes mercados.

Tabela 4. Condições de reação da liquefação de diferentes biomassas apresentadas em diferentes estudos da literatura.

Biomassa	Solvente	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (minutos)	N° OH (mg KOH g ⁻¹)	Rendimento (%)	Método	Referência
Bagaço	PEG/glicerol	H ₂ SO ₄	130-170	60-180	300-540	60-90	refluxo	(ZHANG et al., 2013)
Madeira	PEG/glicerol	H ₂ SO ₄ / H ₃ PO ₄	150	5-120	350-700	60-100	microondas	(PAN; ZHENG; HSE, 2012)
Bagaço	PEG/glicerol	H ₂ SO ₄	140-180	40-120	505	60-90	refluxo	(BRIONES et al., 2011)
Palha de soja	Glicerol	H ₂ SO ₄	120-240	45-360	440-540	15-80	refluxo	(HU; WAN; LI, 2012)
Bagaço	Etileno glicol	H ₂ SO ₄	160-220	60-240	200-240	98-99	refluxo	(ABDEL HAKIM et al., 2011)
Palha de milho	Glicerol	H ₂ SO ₄	150-240	30-180	441-835	0-80	refluxo	(HU; LI, 2014c)
Palha de milho	Glicerol	H ₂ SO ₄	95-150	90	700-1301	71-93	refluxo	(HU; LI, 2014a)
Palha de milho	Glicerol	NaOH	240	180	130-1285	46-64	refluxo	(HU; LI, 2014a)
Lignina	PEG/glicerol	H ₂ SO ₄	90-190	1110-2002	1500-2000	20-71	refluxo	(LEE et al., 2016)
Lignina	PEG/glicerol	H ₂ SO ₄	130-170	60-180	80-320	89-98	refluxo	(JIN et al., 2011)
Madeira	PEG/glicerol	H ₂ SO ₄	160	240	330	97	refluxo	(WU et al., 2013)
Lignina	PEG/glicerol	H ₂ SO ₄	140	60	430-462	99	refluxo	(LI et al., 2016a)

2 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

A lignina de polpa de eucalipto Kraft utilizada foi gentilmente cedida pela empresa Suzano Indústria de Papel e Celulose S/A, localizada na cidade de Limeira em São Paulo. Esta lignina foi obtida a partir do líquido residual obtido do processo de polpação da celulose (licor negro), e por esta razão, está na sua forma alcalina. O glicerol utilizado para produção das espumas foi proveniente de duas fontes: i) glicerol P.A. (Synth) e ii) glicerol bruto, obtido como coproduto da produção de biodiesel, cedido pela Usina Darcy Ribeiro-Montes Claros - MG (Petrobrás). O óleo de mamona foi cedido pela empresa PolyUrethane (Betim - MG). A Companhia Brasileira de Resinas (Resibras), de Fortaleza -CE, gentilmente disponibilizou o óleo extraído pela prensagem da casca da castanha de caju. A torta da polpa e o endocarpo da macaúba foram cedidos pelo Instituto de Ciências Agrárias (ICA/UFMG, Montes Claros - MG) e pela empresa Paradigma Óleos Vegetais LTDA (Patos de Minas - MG). A fibra de curauá foi gentilmente cedida pela instituição CEAPAC (Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária), localizado em Santarém - PA. O isocianato utilizado foi o Ecopoly Iso Biopoliol MDI, o qual é uma mistura de 4,4'-difenilmetano-diisocianato. Este isocianato foi obtido pela empresa PolyUrethane e sua composição é descrita na Tabela 5, segundo a ficha do fabricante. O Biopol 411[®], um polioliol comercial a base do óleo de mamona, comercializado pela PolyUrethane, foi gentilmente cedido pela referida empresa.

Tabela 5. Propriedades do Ecopoly Iso Biopoliol MDI.

Isocianato	Conteúdo de NCO	Viscosidade a 25°C (mPa s)	Acidez (ppm HCl)
Desmodur 44 V 20	30,5-32,5	160-240	Máx. 200

O surfactante utilizado na síntese das espumas foi o Tegostab 8460, um polieter polidimetil- siloxano produzido e comercializado pela Evonik. O reagente foi

gentilmente fornecido pela referida empresa. Utilizou-se também o Kosmos 19, produzido pela Evonik, um catalisador metálico constituído de DBTDL (dibutil dilaurato de estanho); o TEA (trietanolamina), um catalisador de uma amina terciária, produzido pela Ecibra e o DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano), fornecido pela Sigma Aldrich. Avaliou-se a influência de diferentes agentes de expansão na produção das espumas, sendo a água destilada, um agente de expansão químico, obtida no Departamento de Química da UFMG. O pentano e o ciclopentano, os quais são agentes de expansão físicos, foram fabricados pela Sigma Aldrich. Também foram utilizadas nanoestruturas como nanotubos de carbono, obtido no Departamento de Física da UFMG, nanocerâmica (montmorilonita), obtida no Departamento de Engenharia Química da UFMG e nanocristais de celulose, fornecidas pelo professor Fabiano Vargas, do Departamento de Química da UFMG. Os materiais utilizados como carga foram adicionados a fim de melhorar as propriedades mecânicas destes materiais.

2.2. Síntese dos polióis

Os polióis utilizados neste trabalho foram sintetizados a partir das matérias primas renováveis utilizando os métodos de mistura física e liquefação. O método da mistura física consiste em misturar mecanicamente dois ou mais compostos até que se obtenha um material homogêneo. Para produção dos polióis por mistura física, utilizou-se um agitador mecânico da Fisatom, modelo 713 D, com agitação de 250 rpm. Os reagentes foram adicionados em um béquer e submetidos à agitação durante 1 minuto, produzindo os polióis pelo método da simples mistura, conforme ilustrado na Figura 15a.

Já o método da liquefação, segundo Demirbas (2000), consiste da decomposição de macromoléculas em moléculas mais leves, no entanto, estes fragmentos são instáveis e reativos e se repolimerizam em compostos com massa molar considerável. Para este procedimento, a biomassa deve ser adicionada a solventes orgânicos na presença de um catalisador ácido sob refluxo, aquecimento (entre 100 e 200°C) e agitação contínua.

Os polióis obtidos via liquefação foram obtidos adicionando-se diferentes

quantidades da biomassa ao solvente de liquefação (glicerol bruto) e por último o catalisador (ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio). Para o processo de refluxo, as reações foram realizadas em um balão de 3 vias, em que em uma das vias foi colocado um termômetro, em outra o agitador mecânico e na terceira um condensador de serpentina, conforme ilustrado na Figura 15b. A temperatura foi mantida neste sistema a 130°C durante 1 hora para obtenção dos polióis via liquefação.

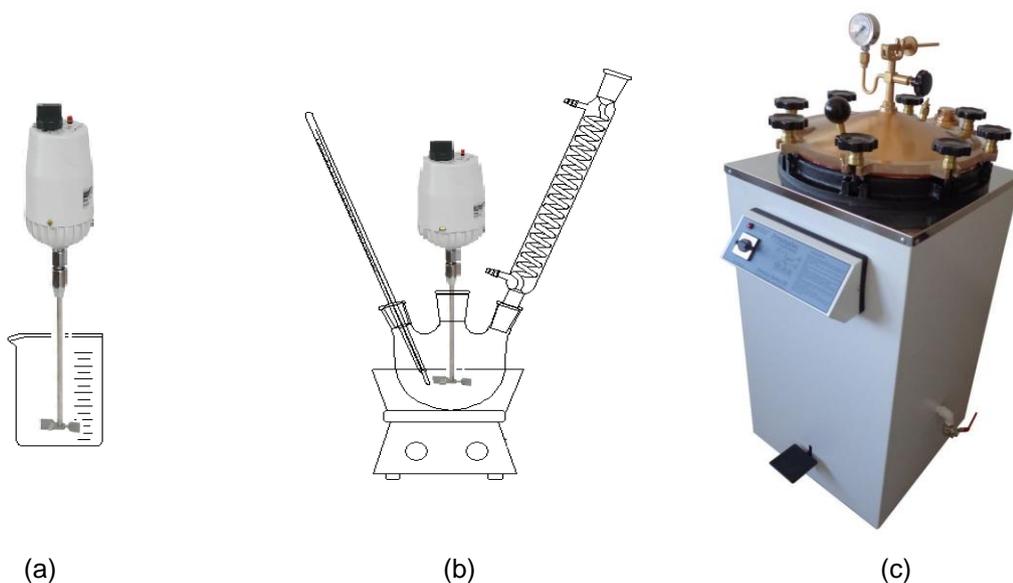


Figura 15. Representação do sistema utilizado para síntese dos polióis (a) via mistura física e (b) via liquefação - refluxo e (c) via liquefação - autoclave.

Uma proposta alternativa ao sistema de refluxo utilizado foi o sistema da autoclave. A autoclave (Figura 15c) é composta por uma caldeira vertical fabricada em aço inoxidável com uma tampa em bronze fundido com guarnição de silicone para vedação resistente a altas temperaturas, válvulas de alívio de pressão, manípulos para fechamento em baquelite, resistência elétrica de imersão em níquel cromo blindado em tubos de cobre cromado, manômetro com duas escalas de pressão de 0 a 3 kgf cm², com variação de temperatura entre 100 a 143°C. Possui um cesto em aço inox para colocar as amostras submetidas à circulação de vapor e painel com chave seletora de temperatura (PRISMATEC, 2016). Usualmente estas autoclaves são utilizadas para esterilização de materiais e utensílios diversos em laboratórios, mas devido a temperatura e pressão alcançadas, esta foi utilizada

como um reator para liquefação da biomassa.

Os experimentos de liquefação na autoclave foram realizados a 120°C, a pressão de 2,0 kgf cm² (1,96 bar), em uma atmosfera saturada da vapor d'água. Diferentes quantidades da biomassa, o solvente de liquefação e o catalisador foram adicionados a um erlenmeyer, que foi revestido com um fino tecido e algodão, por medida de segurança em caso de projeção das amostras. O rendimento da liquefação da biomassa foi calculado conforme a Equação 2:

$$\text{Rendimento (\%)} = \left(\frac{\text{Massa da biomassa} - \text{Massa do resíduo}}{\text{Massa da biomassa}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

em que massa da biomassa sólida foi a massa inicial utilizada para realizar a reação de liquefação e a massa do resíduo foi pesada através da filtração do polioli, após a reação de liquefação.

Os polióis sintetizados utilizados para produção das espumas foram sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6. Polióis produzidos neste trabalho para produção das espumas de poliuretano.

Método de produção	Código	Matérias primas na composição
Mistura física	GCo	Glicerol bruto + óleo de mamona
	LGCo	Lignina + glicerol bruto + óleo de mamona
	CG	Líquido da casca da castanha de caju + glicerol bruto
	CCo	Líquido da casca da castanha de caju + óleo de mamona
Liquefação	LCF	Fibra de curauá + glicerol bruto
	LMP	Torta da polpa de macaúba + glicerol bruto

As porcentagens citadas no texto antes das siglas identificam a quantidade do primeiro componente da sigla no sistema (exemplo: 17,5% LGCo possui 17,5% de lignina; 10% GCo contém 10% de glicerol; 90% CIG é constituído de 90% de LCC e 50% CCo tem 50% de LCC em sua formulação).

2.3 Caracterização dos reagentes

2.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros das amostras foram coletados na região do infravermelho com transformada de Fourier num espectrômetro ABB-Bomem, utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR) e célula de diamante com faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , acumulando 16 leituras com 4 cm^{-1} de resolução.

2.3.2 Termogravimetria (TG)

As curvas TG obtidas por termogravimetria dos reagentes foram coletadas em uma termobalança da TA, modelo Q-50, numa faixa de temperatura de 35 a 800°C, com razão de aquecimento de 10°C min^{-1} , sob fluxo de nitrogênio 60 mL min^{-1} .

2.3.3 Viscosidade

A viscosidade dos polióis foi determinada em um viscosímetro Ubbelohde Viscometer, HVU 481, marca Herzog, de acordo com a norma ASTM D 445, medindo-se o tempo que um volume de líquido gasta para fluir, sob gravidade, através de um viscosímetro capilar de vidro calibrado.

2.3.4 Dosagem dos grupos hidroxila reativos

O número de hidroxilas de todos os polióis foi determinado com base no procedimento descrito por HASSAN; SHUKRY, 2008, em que primeiramente foram adicionados 3,48 g de anidrido ftálico, 0,7399 g de imidazol e 23 mL de dioxano para cada grama de poliól. O sistema foi aquecido por 110°C por 20 min sob refluxo, e após o este tempo, o sistema foi resfriado. Posteriormente adicionou-se 50 mL de dioxano e 25 mL de água destilada até obter um sistema homogêneo. A solução resultante foi titulada em um titulador automático Kyoto Eletronics, modelo AT 500, com uma solução aquosa de 1 mol L^{-1} de hidróxido de sódio (NaOH). Este procedimento foi feito em triplicata. O mesmo procedimento foi realizado para um sistema sem nenhuma amostra (branco) e o resultado do teor de grupos hidroxilas foi obtido segundo a Equação 3:

$$\text{Número de hidroxila} = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 56,1}{m} + n^{\circ} \text{ de acidez} \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

A é o volume da solução de NaOH padrão requerida para titulação da amostra (em mL)

B é o volume da solução de hidróxido de sódio padrão requerida para a titulação do branco (em mL)

N é a normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão (eq L⁻¹)

56,1 é a equivalente massa de KOH (em mg meq⁻¹)

m é a massa da amostra utilizada(em g).

O número de acidez das amostras foi calculada segundo a Equação 4, em que uma mistura do polioliol, dioxano e água foi titulada com uma solução de hidróxido de sódio. Este procedimento foi feito em triplicata.

$$\text{Acidez} = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 56,1}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

em que:

A é o volume da solução de NaOH padrão requerida para titulação da amostra (em mL)

B é o volume da solução de hidróxido de sódio padrão requerida para a titulação do branco (em mL)

N é a normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão (eq L⁻¹)

56,1 é a equivalente massa de KOH (em mg meq⁻¹)

m é a massa da amostra utilizada(em g).

2.4 Síntese das espumas de poliuretano

As espumas de poliuretano foram sintetizadas utilizando-se o processo descontínuo, também conhecido como processo caixote. O polioliol, o catalisador, o surfactante e o agente de expansão foram misturados usando-se um agitador

mecânico da marca Fisatom modelo 713D e esta mistura permaneceu durante 1 minuto sob agitação vigorosa. Em seguida, o isocianato foi adicionado, e esta mistura permaneceu sob vigorosa agitação. Em seguida a formulação foi vertida no molde (Figura 16) sendo este molde fechado para se obter uma espuma uniforme e com pouca anisotropia (VILAR, 2004). Após o fim do crescimento da espuma, o bloco sintetizado foi retirado do molde e curado por 24 horas à temperatura ambiente.

A massa do isocianato foi determinada segundo a Equação 5, e se estabeleceu que seria usada a relação NCO/OH igual a 1,1, com base em trabalhos, dissertações e teses realizados por nosso grupo de pesquisas.

$$\frac{m_{NCO}}{100g \text{ de poliól}} = \frac{teor_{OH} \cdot Eq_{NCO} \cdot \frac{NCO}{OH}}{10} \quad (\text{Equação 5})$$

em que:

$m_{NCO}(g)$ é a massa de isocianato (em gramas) para 100g de poliól

$teor_{OH}$ é o teor de hidroxilas do poliól (em meq g⁻¹)

Eq_{NCO} é o equivalente molar do isocianato (em g mol⁻¹)

$\frac{NCO}{OH}$ é a razão molar isocianato/hidroxila



Figura 16. Imagem do molde utilizado na fabricação das espumas (a) aberto e (b) fechado.

Com base em diversos experimentos e valores médios observados na

literatura, para os testes preliminares de formulação, as espumas foram sintetizadas com 2% de surfactante, 2% de agente de expansão e 2% de catalisador.

2.5 Caracterização das espumas de poliuretano

2.5.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros das espumas foram obtidos na região do infravermelho médio com transformada de Fourier num espectrômetro ABB-Bomem com acessório de reflectância total atenuada (ATR) e na forma de pastilhas com KBr, na faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , acumulando 200 leituras e com 4 cm^{-1} de resolução.

2.5.2 Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) das espumas de PU foram obtidas em um termobalança Q-50, da TA Instruments, numa faixa de temperatura de 35 a 800°C, com razão de aquecimento de 10°C min^{-1} , sob vazão de nitrogênio 60 mL min^{-1} . As massas iniciais das espumas foram de aproximadamente 15 mg.

2.5.3 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi utilizada para a revelação da estrutura das células superficiais das espumas sintetizadas. Para isso utilizou-se o microscópio óptico Olympus modelo BX41M acoplado a uma câmera TecVoz modelo DNS 480 para obtenção das imagens digitais das amostras, com aumento de 50 vezes.

2.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises morfológicas dos materiais celulares foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento da Thermo Scientific JEOL JSM-6360LV com uma aceleração de voltagem de 15 kV. As amostras foram previamente metalizadas em um equipamento da Bal-Tec, o revestimento das amostras foi feito com uma camada de 5nm de ouro. Os aumentos típicos das imagens das espumas foram de 50 e 100 vezes. Os tamanhos médios de célula foram determinados pela análise de 50 células de cada micrografia das espumas através do programa ImageJ 1.48v.

2.5.5 Densidade aparente

A avaliação da densidade aparente das espumas foi realizada segundo a norma ASTM 3574-11 utilizando-se uma balança analítica Ohaus modelo Explorer calibrada e um paquímetro digital Mitutoyo com resolução de 0,01mm/.0005". As amostras, preparadas em triplicata, foram cortadas com 5,0 cm de largura x 5,0 cm de altura x 2,5 cm de comprimento e cuidadosamente pesadas na balança analítica. A densidade aparente e o desvio padrão foram calculados pelas Equações 6 e 7, respectivamente:

$$D = \frac{W_s}{V} \quad (\text{Equação 6})$$

$$s = \left(\frac{\sum X^2 - n\bar{X}^2}{n - 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

D é a densidade aparente (em g cm⁻³)

W_s é a massa da amostra (em g)

V é o volume da amostra (em cm³)

s é o desvio padrão

X é valor de uma única observação

n é o número de observações

\bar{X} é a média aritmética de todas as observações

2.5.6 Ensaios mecânicos

Os ensaios de resistência à tensão de compressão a 10% de deformação e o cálculo do módulo de elasticidade das espumas foram realizados usando-se uma Máquina Universal de Ensaios da Shimadzu modelo Autograph AG-X Plus, do Laboratório de Ensaios Destrutivos do CEFET-MG, com base nos procedimentos descritos na norma técnica ASTM 1621-10. Cinco amostras de cada bioespuma foram cortadas com 5,0 cm de largura x 5,0 cm de altura x 2,5 cm de comprimento. As amostras foram comprimidas até 10% de deformação em relação ao comprimento inicial, a uma velocidade de 5 mm min⁻¹ e a resistência à compressão

foi calculada através da razão entre a força aplicada (em Newton, N) e a área de corte transversal da amostra (em metros quadrados, m²). O módulo de elasticidade a compressão foi calculado através da inclinação das curvas de tensão (em Pascal) *versus* deformação (em porcentagem) de cada amostra, utilizando os dados de baixa deformação (entre 4 e 10%). O desvio padrão foi calculado pela Equação 5.

2.5.7 Condutividade térmica

As análises de condutividade térmica foram feitas no Laboratório de Superfície do Departamento de Física da UFMG, em um equipamento construído pelo professor Vagner Eustáquio de Carvalho (CARVALHO, 1978), em que se determinou a condutividade através do gradiente de temperatura estabelecido quando o sensor de temperatura está em contato com a amostra e em contato com um termopar diferencial de cobre. O instrumento, denominado comparador térmico, foi calibrado com diferentes amostras numa vasta faixa de condutividade térmica, como espumas rígidas comerciais (PolyUrethane[®]), madeira balsa, plástico PVC, teflon, acrílico, madeira pinho, iodeto de cério monocristalino, mica, porcelana, vidro de janela, vidro de quartzo, iodeto de potássio, fluoreto de lítio monocristalino, quartzo, titânio, aço inox, dentre outros. As leituras realizadas no comparador térmico dependem criticamente da área de contato da ponta do sensor do aparelho com a amostra, portanto, é importante que essa área seja mantida constante e por esta razão as amostras foram cortadas com dimensões em torno de 2,0 x 2,0 x 1,0 cm (largura x comprimento x altura) em triplicata.

3 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DA MISTURA FÍSICA DE ÓLEO DE MAMONA, GLICEROL BRUTO E LIGNINA NÃO TRATADA COMO BIOPOLIÓIS

3.1 Introdução

A produção de espumas de poliuretano utilizando polióis sintetizados a partir da biomassa (matérias primas lignocelulosicas) tem sido amplamente estudada para obtenção de materiais sustentáveis e mais verdes. Dentre estas matérias primas, a lignina é um importante insumo devido à sua abundância e estrutura química complexa, que permite sua utilização em uma ampla gama de aplicações. Por ter diferentes grupos funcionais, tem elevada reatividade, apesar de sua baixa solubilidade.

A utilização de lignina e outros coprodutos têm sido amplamente relatados na literatura para produção de espumas de poliuretano. Estes materiais derivados de biomassa podem ser utilizados diretamente ou modificados quimicamente através de reações de hidrólise, epoxidação, hidroxilação, ozonólise e hidrogenação (KARAK, 2012). No entanto, além da utilização de alguns solventes, a maioria destes métodos exige o uso de alguma fonte de energia, principalmente calor convencional ou microondas, para homogeneizar as fases do sistema e assim uniformiza as propriedades físicas dos polióis.

O método da mistura física das matérias primas é desejável, pois não requer qualquer tipo de pré-tratamento químico ou físico e pode ser utilizado diretamente na síntese de poliuretanos. Além de ser um método simples para a homogeneização de materiais miscíveis, a utilização de matérias primas sem pré tratamento é de grande interesse para a indústria porque minimiza o número de etapas na produção, acelerando assim a execução do processo de produção global e garantindo a redução de custos.

A obtenção de polióis de fontes residuais industriais, como a lignina (coproduto da indústria do papel e da produção de etanol celulósico) e o glicerol bruto (obtido como coproduto da produção de biodiesel), agrega valor a esses

resíduos e contribuem para a viabilidade econômica das importantes indústrias de celulose, biodiesel e bioetanol. Neste capítulo, polióis foram sintetizados sem processos de pré-tratamento utilizando lignina (L), glicerol bruto (G) e óleo de mamona (Co). Devido a natureza sólida da lignina, o seu uso na forma pura poderia favorecer a heterogeneidade do polímero. O glicerol apresenta-se como um bom solvente para a lignina e foi usado para a produção dos biopolióis. O uso desta mistura binária líquida conferiu uma extrema rigidez e uma baixa estabilidade dimensional às espumas, indicando a necessidade de um poliálcool de menor funcionalidade e de maior cadeia carbônica, além de apresentar miscibilidade com a lignina e o glicerol. Testes indicaram que o óleo de mamona conferia as propriedades desejadas, e assim estabeleceu-se a mistura ternária como ideal para ser utilizada como poliálcool. Esta mistura ternária foi feita com diferentes composições das matérias primas, gerando diferentes polióis. Estes polióis foram utilizados para sintetizar diferentes espumas de poliuretano, cujas propriedades físicas e mecânicas das espumas foram avaliadas, indicando resultados promissores. Este capítulo foi escrito na forma de artigo, o qual foi publicado pela revista *European Polymer Journal* (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016).

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Caracterização das matérias primas e polióis

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram as propriedades físico químicas das matérias primas utilizadas para síntese dos polióis LGCo (**L**ignin + **G**lycerol + **C**astor oil), e os resultados obtidos estão de acordo com dados da literatura (MAHMOOD et al., 2015; STIRNA et al., 2012).

Tabela 7. Propriedades físico químicas das matérias primas.

Matéria prima	Número de hidroxila (mg KOH g⁻¹)	Viscosidade (mPa s⁻¹ a 30°C)
Lignina (L)	305,6	-
Glicerol bruto (G)	1827,6	111,7
Óleo de mamona (Co)	163,0	1101,7

O glicerol bruto tem grande funcionalidade, sendo considerado o agente de reticulação devido ao seu pequeno tamanho e a sua alta reatividade. A lignina possui o número de hidroxilas 6 vezes menor que o glicerol bruto, resultando em uma menor reatividade; no entanto, a reatividade da lignina ainda é bem maior do que aquela determinada para o óleo de mamona, conforme mostram os dados da Tabela 7.

Estes dados mostram que o óleo de mamona estudado apresentou uma viscosidade 10 vezes maior do que aquela do glicerol bruto, o que pode ser relacionado com sua estrutura, pois é um triglicerídeo de elevada massa molar. O glicerol possui 3 carbonos com 3 grupos hidroxila, mas o efeito do aumento da viscosidade devido às ligações de hidrogênio causadas por este grupo polar foi menor do que o efeito da grande cadeia do óleo de mamona, que possui 57 carbonos e uma massa molar de 927 g mol^{-1} .

Os espectros obtidos na região do infravermelho das matérias primas e de um dos polióis preparados por mistura física são mostrados na Figura 17. As bandas observadas em aproximadamente 3400 cm^{-1} correspondem à vibração dos grupos hidroxila, e as bandas observadas aproximadamente entre 2920 e 2870 cm^{-1} , presentes nos espectros das três matérias primas, correspondem aos estiramentos de grupos CH_2 e CH_3 de cadeias alifáticas. Os estiramentos característicos de ligações duplas do óleo de mamona nos grupamentos $\text{C} = \text{C} - \text{H}$ e de grupos $\text{C}=\text{C}$ foram observados em 3012 e 1651 cm^{-1} , respectivamente. Uma banda média centrada em 1465 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação de grupos CH_2 de alquenos, também presentes na estrutura do óleo de mamona (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010).

As bandas de estiramento de média intensidade em torno de 1740 cm^{-1} são características dos grupos carbonilas e carboxilas e são observadas nos espectros da lignina e mais destacadamente no espectro do óleo de mamona devido aos grupamentos éster do triglicerídeo. Em 1600 e 1515 cm^{-1} foram observadas bandas correspondentes às vibrações dos anéis aromáticos e entre 1460 e 1420 cm^{-1} , devido a deformação C-H do anel aromático, presentes no espectro da lignina. Adicionalmente, várias bandas de absorção foram observadas abaixo de 1400 cm^{-1} , representando a contribuição de vários modos vibracionais (DONALD L. PAVIA,

GARY M. LAMPMAN, 2010; MAHMOOD et al., 2015; STIRNA et al., 2012). Os espectros dos polióis foram bastante similares e, devido ao processo de obtenção, apresentaram as bandas características das matérias primas de origem.

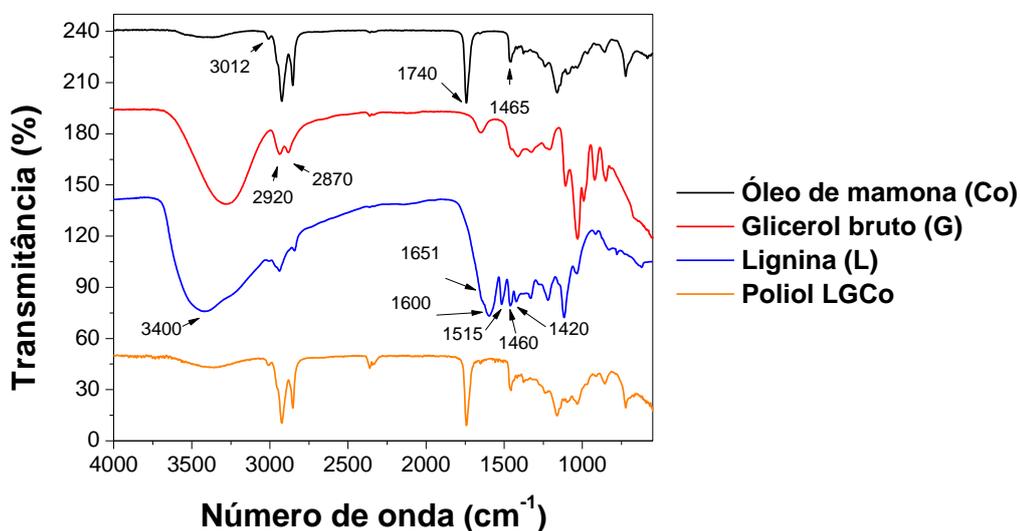


Figura 17. Espectros na região do infravermelho das matérias primas utilizadas na produção dos polióis por mistura física.

O número de hidroxila dos polióis LGCo com diferentes quantidades de lignina são mostrados na Figura 18.

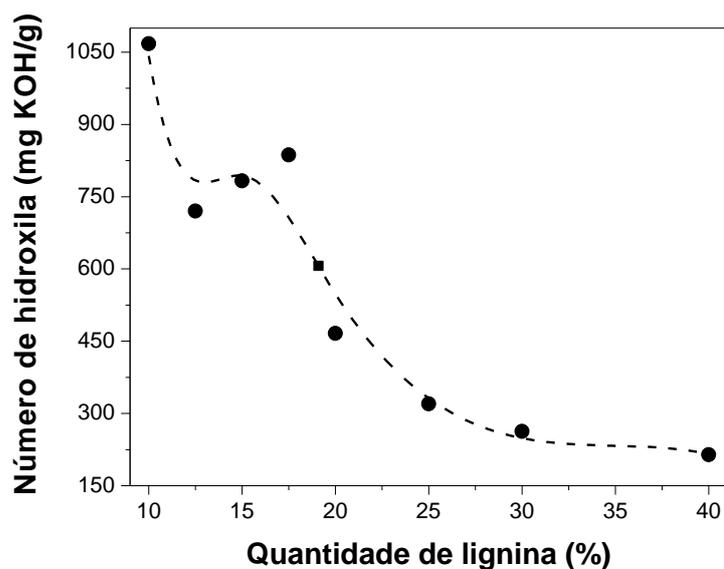


Figura 18. Número de hidroxila versus a quantidade de lignina dos polióis LGCo das formulações da Tabela 8.

Com o aumento do conteúdo de lignina, o número de hidroxila diminui, pois houve a diminuição na quantidade de glicerol, já que a quantidade de óleo de mamona é constante, conforme mostrado na Tabela 8. O glicerol tem uma alta funcionalidade devido ao seu elevado número de hidroxila, fazendo com que o menor teor de glicerol e conseqüentemente o maior teor de lignina reduzam o número de hidroxila.

3.2.2 Caracterização das espumas

Para os estudos preliminares, as formulações utilizadas foram descritas na Tabela 8.

Tabela 8. Formulações das espumas LGCo preparadas.

Formulações	A	B	C	D	E	F	G	H
Reagentes	Partes em massa							
Lignina (L)	10	12,5	15	17,5	20	25	30	40
Glicerol bruto (G)	40	37,5	35	32,5	30	25	20	10
Óleo de mamona	50	50	50	50	50	50	50	50
Catalisador	2	2	2	2	2	2	2	2
Surfactante	2	2	2	2	2	2	2	2
Agente de expansão	2	2	2	2	2	2	2	2

As espumas de poliuretano obtidas foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros das espumas produzidas com os polióis LGCo estão apresentados na Figura 19 e mostram as bandas características dos principais grupos funcionais dos poliuretanos.

Os resultados mostram que todas as espumas apresentam espectros bem similares. A banda correspondente ao estiramento da ligação NH do uretano e aos grupos hidroxilas apresentam na região de 3808 e 3308 cm^{-1} , além de suas vibrações entre 1512 e 1510 cm^{-1} , respectivamente. A presença de isocianato não reagido pode ser observada numa banda em 2270 cm^{-1} , o que pode ser explicado devido a razão molar NCO/OH utilizada nestas formulações (NCO/OH = 1,1) com 10% de excesso de isocianato. Visando eliminar este excesso, foram feitas espumas

com razão molar NCO/OH = 1,0, no entanto, estas espumas não apresentaram estabilidade dimensional. As duas bandas finas em 2920 e 2850 cm^{-1} correspondem à deformação do CH_2 , e outros modos de vibração da ligação CH também são observados em 1464, 1418 e 1307 cm^{-1} . A banda entre 1730-1720 cm^{-1} se refere ao estiramento da ligação C-O livre do uretano, e em torno de 1700 cm^{-1} , a ligação de hidrogênio entre os grupos carbonila e os átomos de hidrogênio (dos grupos OCONH) dos uretanos são observadas. Além destas, ocorreu uma banda referente ao estiramento assimétrico das ligações OCONH em 1380 cm^{-1} (BERNAL et al., 2012; CHEN; LU, 2009; CORCUERA et al., 2010). A banda em 1726 cm^{-1} , referente ao grupo carbonila, se tornou mais alargada e menos intensa com aumento do conteúdo de lignina devido ao surgimento da banda correspondente à ligação de hidrogênio com a carbonila -C=O em 1705 cm^{-1} , que pode ser atribuída a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos polares da lignina e o uretano (LUO; MOHANTY; MISRA, 2013).

Os resultados obtidos por análise térmica (TG e DTG) das espumas com diferentes conteúdos de lignina são mostradas na Figura 20. A degradação térmica dos poliuretanos ocorre como um resultado de vários fenômenos físicos e químicos, razão pela qual não é dominada por um único processo, e dependem principalmente do equilíbrio entre a polimerização e despolimerização de grupos ou ligações funcionais presentes nas cadeias de polímeros.

Quatro principais regiões de perda de massa foram observadas nas curvas TG. O primeiro evento é observado em torno de 260°C (aproximadamente 5% de perda de massa) é provavelmente devido a perda de algumas moléculas não reagidas. O segundo evento, centrado em aproximadamente 300°C, corresponde à degradação de ligações uretano, as quais são relacionadas aos segmentos rígidos da estrutura do poliuretano. Esse evento corresponde a aproximadamente 35% de perda de massa. O terceiro evento é observado em 350°C e é relacionado à decomposição da lignina. O quarto evento entre 400-450°C está associado à degradação térmica dos segmentos flexíveis, ou seja, da longa cadeia do óleo de mamona (ARAÚJO; PASA; MELO, 2005; CINELLI; ANGUILLI; LAZZERI, 2013; CORCUERA et al., 2010).

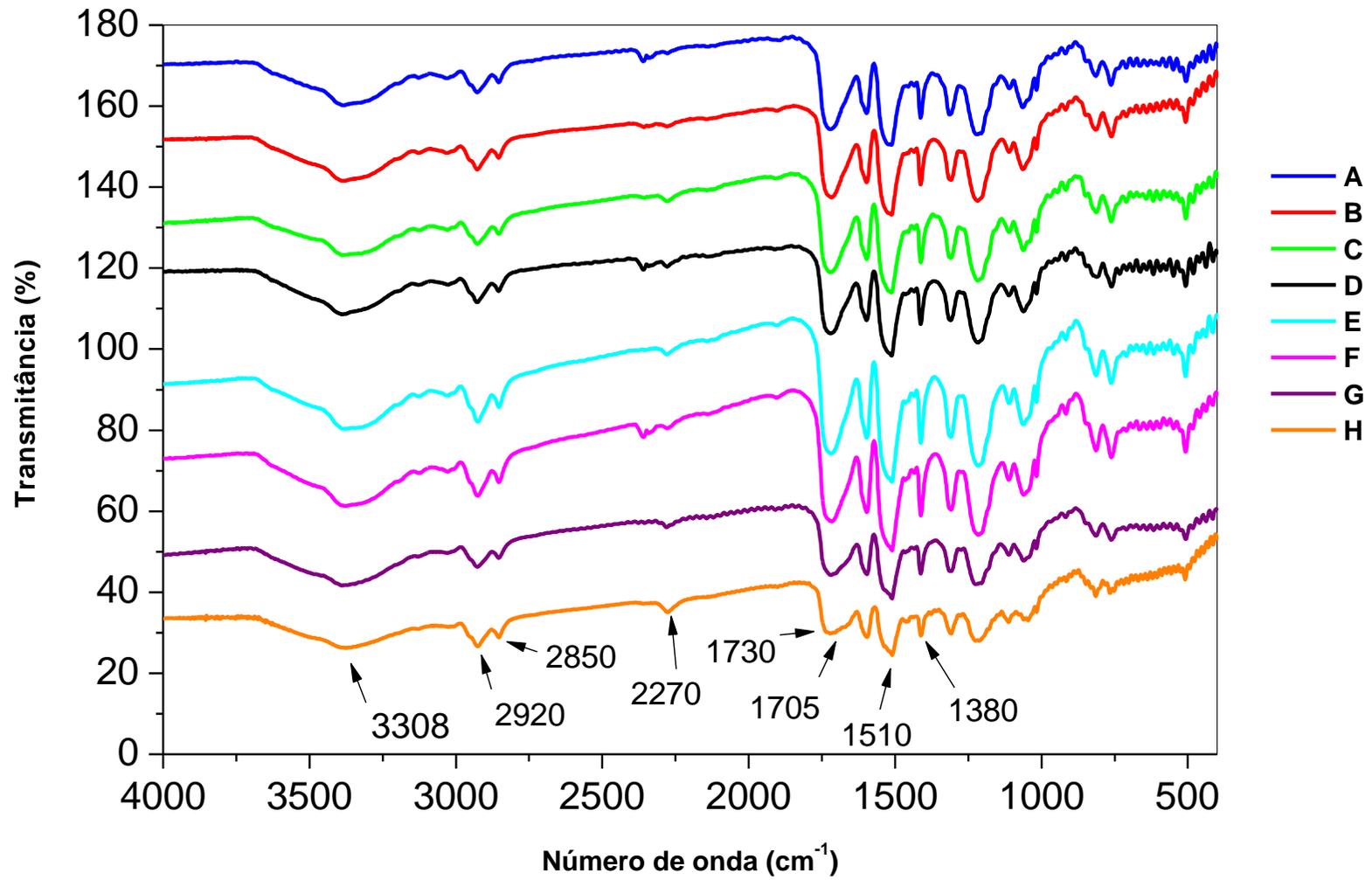


Figura 19. Espectros na região do infravermelho das espumas com poli(LGC) contendo diferentes teores de lignina.

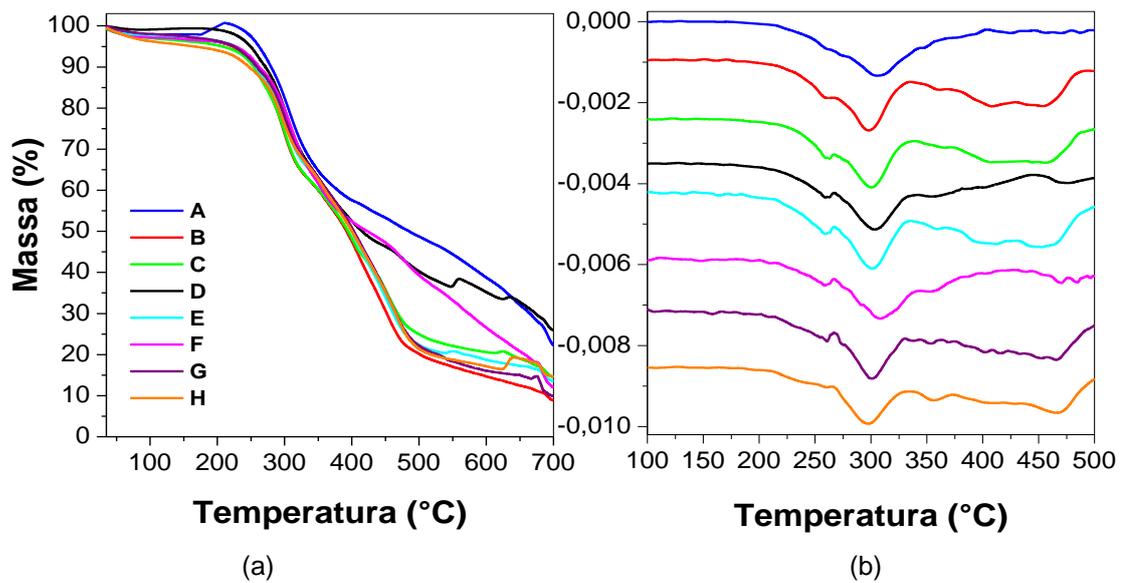


Figura 20. Curvas TG (a) e DTG das (b) espumas obtidas com polioli LGCo contendo diferentes teores de lignina.

Os dados de densidade aparente para as espumas com diferentes quantidades de lignina são mostrados na Figura 21, e estes valores são similares aos resultados apresentados na literatura para espumas contendo lignina, cujos valores encontrados foram entre 30 e 105 kgm⁻³ (HATAKEYAMA; KOSUGI; HATAKEYAMA, 2008; LI; RAGAUSKAS, 2012b; LUO et al., 2013; MAHMOOD et al., 2015).

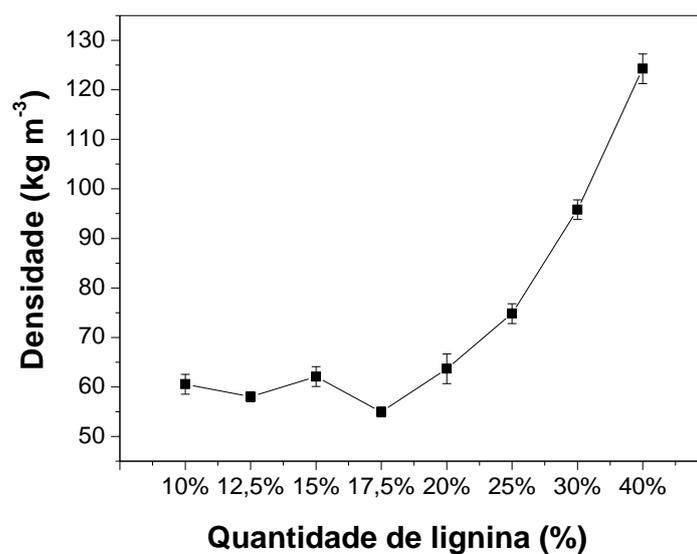


Figura 21. Influência da quantidade de lignina na densidade aparente das espumas com polioli LGCo. Formulações na Tabela 8.

Pode-se observar que há uma tendência da densidade aparente das espumas aumentar com o incremento do teor de lignina e redução no teor de glicerol, o que ocorre provavelmente porque a adição de lignina produziu materiais poliméricos com um menor volume livre devido a sua estrutura tridimensional complexa predominantemente aromática. Houve também um aumento da viscosidade do sistema reacional; como consequência, células menores e mais densas foram produzidas. Estes resultados estão de acordo com as imagens obtidas através da microscopia óptica (Figura 22), as quais indicaram um aumento da reticulação das células com o aumento de lignina nas formulações (VILAR, 2004).

Relacionando os resultados apresentados nas Figuras 18 e 21, pode-se observar que os polióis com maior número de hidroxila (menor quantidade de lignina e maior quantidade de glicerol) formaram espumas com menores densidade aparentes. Ressalta-se que espumas com maior densidade aparente eram esperadas para formulações com maiores números de OH devido a maior probabilidade de formação de ligações inter cruzadas, mas uma tendência oposta foi observada para nossos sistemas poliméricos. Este comportamento pode ser explicado pelo menor tamanho da cadeia de glicerol, o qual não permite uma ligação cruzada efetivo, embora o teor de OH seja elevado, causando um aumento do volume livre no polímero e conseqüentemente uma diminuição nos valores de densidade aparente.

As imagens obtidas através da microscopia óptica da secção transversal das espumas produzidas a partir do polioliol LGCo são mostradas na Figura 22. As células apresentaram formato alongado (elíptico) e se observou que o maior teor de lignina tem menor tamanho de célula, confirmando os resultados de densidade aparente (Figura 20). A presença de pequenos aglomerados de partículas foi observada nas espumas com maior conteúdo de lignina. Esta observação indica uma menor homogeneidade das espumas com maiores teores de lignina, especialmente com conteúdo de lignina superior a 17,5% e esses resultados são consistentes com os valores de densidade aparente das espumas maiores. Estes resultados mostram que houve, então, uma segregação de fases para as formulações com teores de lignina de 20 - 40%, o que não é desejável.

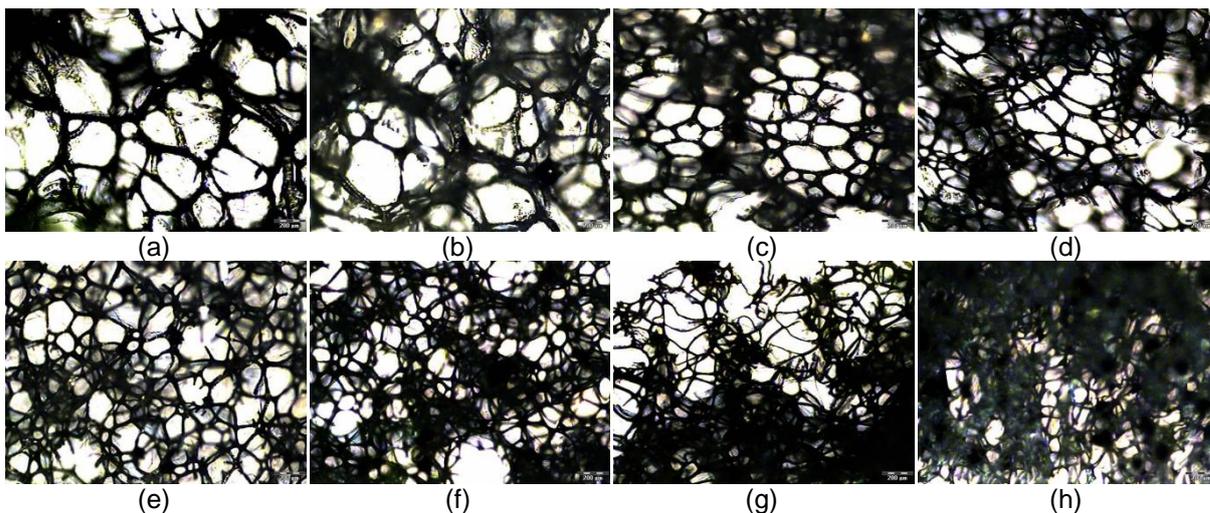


Figura 22. Imagens obtidas por microscopia óptica das espumas obtidas a partir do polioli LGCo com diferentes porcentagens de lignina: (a) 10, (b) 12,5, (c) 15, (d) 17,5, (e) 20, (f) 25, (g) 30 e (h) 40% (ampliação de 50x).

Baseado nestas análises foi observado que a espuma contendo 17,5% de lignina, 32,5% de glicerol bruto e 50% de óleo de mamona (formulação D) apresentou a melhor estabilidade térmica e dimensional, além da melhor homogeneidade de células. Por esta razão, algumas variações foram realizadas para avaliar o efeito da quantidade de óleo de mamona, da razão molar NCO/OH e do tipo de agentes de expansão na formulação da espuma com 17,5% de lignina.

A Tabela 9 mostra as densidade aparentes das amostras com polioli LGCo, na qual observou-se que com o aumento do teor de óleo de mamona na formulação das espumas houve um aumento na densidade aparente, o que sugere que as cadeias poliméricas foram mais empacotadas devido a um aumento dos segmentos flexíveis e houve uma diminuição do volume livre e formação de menores células, conforme confirmado pelo aumento da rigidez destes materiais. Um aumento na densidade aparente também foi observado com a adição de excesso de isocianato (razões molares NCO/OH = 1,5 e 2) para a formulação contendo o polioli com 17,5% de lignina, 32,5% de glicerol e 50% de óleo de mamona, o que pode ser explicado pelo aumento das reações entre o isocianato e o polioli e conseqüentemente, um aumento das ligações cruzadas (pela formação de grupos ureia e alofanato) e um maior conteúdo de segmentos rígidos, como esperado.

Tabela 9 Densidade aparente e propriedades mecânicas das espumas com polióis LGCo com 17,5% de lignina.

Amostra	Densidade aparente (kg.m⁻³)	Resistência a 10% de compressão (kPa)	Módulo de elasticidade (kPa)
57,5% G 25% Co^o	52,7 ± 2	14,4 ± 5,1	9,8 ± 3,5
32,5% G 50% Co^o	54,9 ± 1	35,0 ± 4,3	10,2 ± 2,5
7,5% G 75% Co^o	108,7 ± 2	48,0 ± 1,3	32,1 ± 13,6
NCO/OH=1,1[†]	54,9 ± 1	35,0 ± 4,3	10,2 ± 2,5
NCO/OH=1,5[†]	77,1 ± 2	24,4 ± 5,0	26,3 ± 4,7
NCO/OH=2[†]	130,2 ± 2	64,9 ± 8,9	56,7 ± 15,3
Água[‡]	54,9 ± 1	35,0 ± 4,3	10,2 ± 2,5
NP[‡]	71,1 ± 1	28,1 ± 14,3	34,4 ± 17,0
CP[‡]	81,3 ± 2	24,7 ± 4,0	39,6 ± 9,8
Água/CP[‡]	71,4 ± 2	22,6 ± 10,1	32,1 ± 13,6

Formulações das espumas: [†] Polioli com 17,5% de lignina, NCO/OH = 1,1 e água como agente de expansão; [†] Polioli com 17,5% de lignina, 32,5% de glicerol e 50% de óleo de mamona, e água como agente de expansão; [‡] Polioli com 17,5% de lignina, 32,5% de glicerol e 50% de óleo de mamona, NCO/OH = 1,1

Os estudos sobre o efeito do agente de expansão na densidade aparente das espumas mostraram que os agentes de expansão físicos, ciclopentano (CP) e n-pentano (NP) formaram espumas com maiores densidade aparentes quando comparados com as amostras sintetizadas com agente de expansão químico (água). Este resultado pode ser explicado pela rápida volatilização do ciclopentano e n-pentano durante as etapas de crescimento da bioespuma, as quais são altamente exotérmicas, fazendo com que as células contenham menos gás quando comparadas com o CO₂ produzido na reação da água com isocianato. Resultados similares foram reportados na literatura (LIM et al., 2016; MODESTI; ADRIANI; SIMIONI, 2000).

Conforme os dados observados na Tabela 9, as propriedades mecânicas das espumas são proporcionais à densidade aparente, devido ao aumento da espessura nas paredes da célula e/ou diminuição no tamanho da célula. Este diminuição no tamanho de célula causa um aumento do momento de flexão da parede celular, de acordo com a teoria de viga de Euler-Bernoulli (JEONG et al., 2013). Houve um aumento nos resultados de resistência à compressão com o aumento da quantidade

de óleo de mamona, indicando um maior empacotamento da estrutura e redução do volume livre, uma vez que se espera que o óleo de mamona aumente o teor de segmentos flexíveis na estrutura polimérica.

Com o aumento na razão molar NCO/OH também observou-se o aumento da resistência à compressão das espumas, exceto para bioespuma com razão molar NCO/OH = 1,5, a qual mostra um decréscimo na propriedade mecânica, sugerindo uma desestabilização estrutural.

As espumas produzidas utilizando agentes de expansão físicos (ciclopentano e n-pentano) mostraram uma menor resistência à compressão em comparação com aquelas sintetizadas com o agente de expansão químico (água), ao contrário dos resultados reportados na literatura (LIM et al., 2016; MODESTI; ADRIANI; SIMIONI, 2000). Este comportamento pode ser explicado pela baixa acessibilidade dos grupos hidroxila da lignina, devido a sua estrutura tridimensional, e à cadeia curta do glicerol utilizado nesta formulação, o qual não reage completamente com o isocianato. Como consequência, o isocianato não reagido, evidenciado nos espectros de FTIR (Figura 18), fica disponível para formar ligações de ureia a partir da reação da água com isocianato não reagido. Estes grupos ureia mostram forte coesão e promovem maior estabilidade e rigidez para amostras que utilizam CO₂ como agente de expansão.

As espumas obtidas neste estudo, as quais mostraram valores de densidade aparente entre 50-120 kg m⁻³ e resistência à compressão de 10-65 kPa, são similares ou até mais resistentes que as espumas comerciais convencionais, que apresentam densidade aparentes entre 15-130 kg m⁻³ e resistência à compressão em torno de 1,3-31 kPa (EUROFOAM, 2016). Com base nestes resultados, as espumas produzidas a partir da lignina, glicerol bruto e óleo de mamona podem ser potencialmente utilizadas em escala industrial nas indústrias de construção civil e de embalagens.

A estrutura das espumas foi confirmada pela análise morfológica através da microscopia eletrônica de varredura, conforme mostrado nas Figuras 23 – 25. Pode ser observado que o aumento no conteúdo de lignina diminui o tamanho de células (Figura 22), em concordância com os dados de densidade aparente e microscopia óptica.

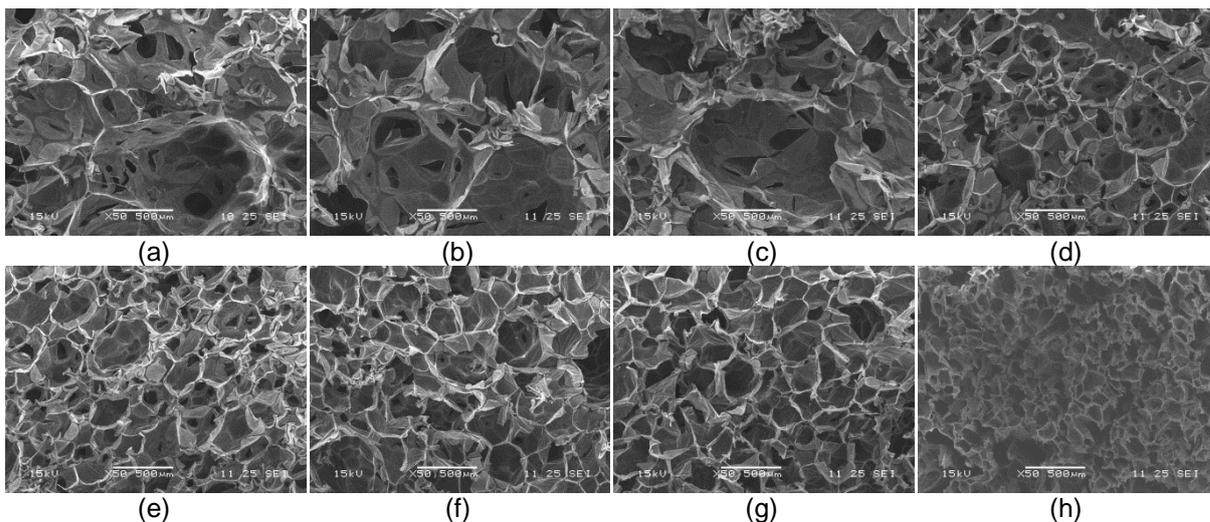


Figura 23. MEV das espumas LGCo variando o conteúdo de lignina: formulações (a) A, (b) B, (c) C, (d) D, (e) E, (f) F, (g) G e (h) H

A amostra com maior conteúdo de óleo de mamona (Figura 24 a) mostrou células mais menores e mais homogêneas do que a espuma com menor teor do óleo (Figura 24 c) devido ao maior empacotamento das cadeias poliméricas, além da maior viscosidade conferida ao sistema devido a contribuição do óleo de mamona.

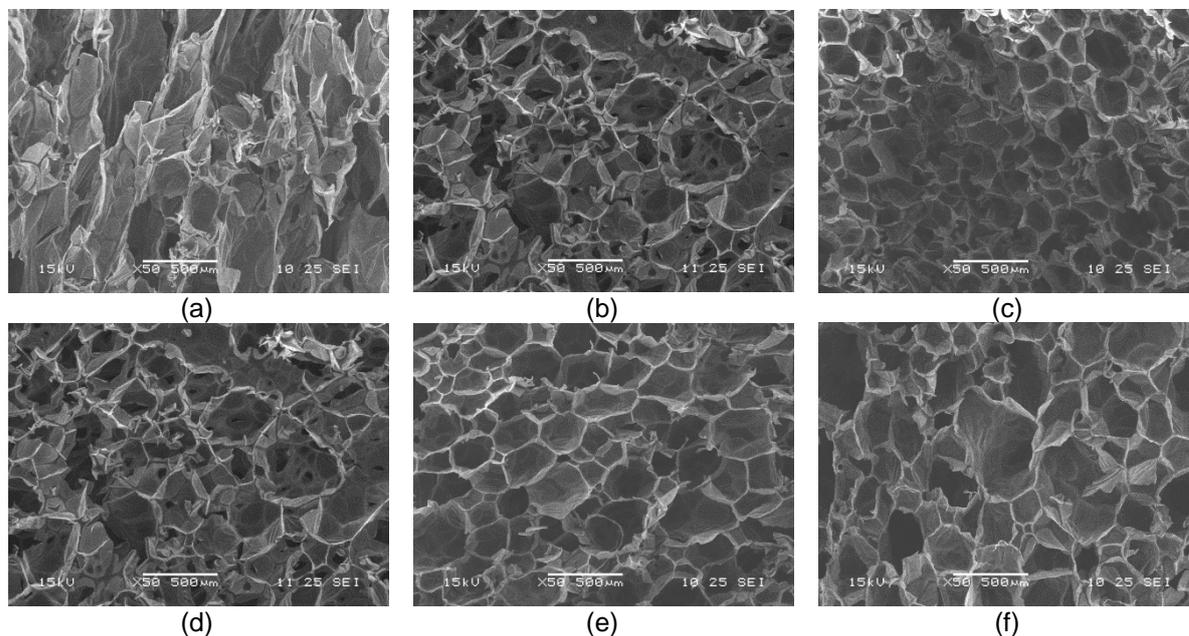


Figura 24. MEV das espumas LGCo variando o conteúdo de óleo de mamona: (a) 25, (b) 50 e (c) 75% de óleo de mamona e razão molar NCO/OH: (d) NCO/OH = 1,1, (e) NCO/OH = 1,5 e (f) NCO/OH = 2,0 (formulação D).

O aumento da razão molar NCO/OH ocasionou um aumento na

heterogeneidade do tamanho e formato das células, conforme mostrado nas Figuras 24 (d-f), sugerindo que houve um aumento da velocidade de reação, não permitindo um crescimento mais lento e homogêneo das células.

As micrografias obtidas por MEV das amostras obtidas com diferentes agentes de expansão (Figura 25) mostraram que os agentes de expansão físicos produzem espumas com menor tamanho de célula quando comparadas com aquelas sintetizadas utilizando água como agente de expansão, confirmando os dados de densidade aparente. As micrografias também confirmaram que a heterogeneidade destas formulações levam a um maior desvio padrão no módulo de elasticidade.

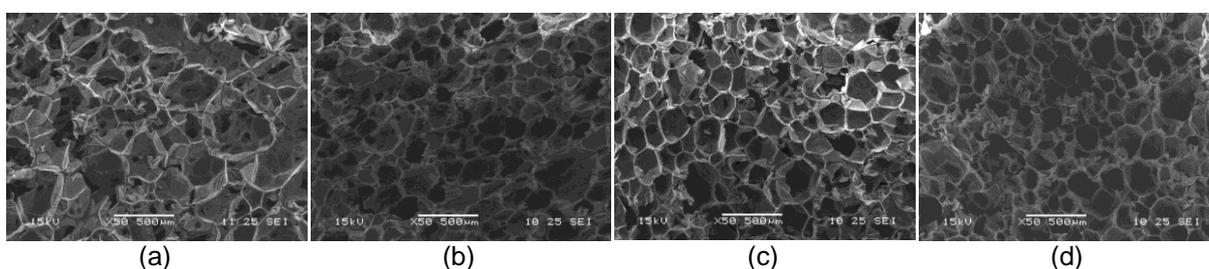


Figura 25. MEV das espumas LGCo variando o agente de expansão: (a) água, (b) n-pentano, (c) ciclopentano e (d) uma mistura de água e ciclopentano (formulação D).

3.3 Conclusões

As propriedades das espumas produzidas a partir dos polióis obtidos a partir da mistura física de lignina, óleo de mamona e glicerol bruto podem ser ajustadas de acordo com a quantidade de reagentes na formulação. O processo de síntese é simples e barato e não requer pré-tratamento dos reagentes. As espumas produzidas com maior conteúdo de lignina mostraram uma diminuição na estabilidade térmica e um aumento na densidade aparente e na resistência à compressão. Comparada com outras amostras testadas, a espuma contendo 17,5% de lignina em sua formulação apresentou uma maior estabilidade térmica e dimensional, assim como maior homogeneidade de células.

O aumento da quantidade de óleo de mamona e da razão molar NCO/OH nas formulações mostrou que estes reagentes promovem um aumento na rigidez das espumas devido a redução do volume livre e do tamanho de célula, com

consequente aumento da densidade, seja pelo maior empacotamento dos segmentos flexíveis na estrutura polimérica, seja pelo maior número de ligações cruzadas, respectivamente. O uso de agentes de expansão voláteis (físicos) produzem menores células com maior densidade aparente em comparação com as formulações que usam água como agente de expansão. No entanto, o uso de água produz espumas mais rígidas devido a formação de ureia e biureto como coproduto da formação de CO₂. O uso destes polióis produzidos a partir de resíduos industriais com adição de óleo de mamona e água como agente de expansão confere uma alta sustentabilidade a estes materiais poliméricos. Além disto, também pode contribuir para a uma maior viabilidade econômica de importantes *commodities* como o etanol celulósico, biodiesel, além do papel. Estas bioespumas mostraram boas propriedades mecânicas e um potencial uso em escala industrial podendo ser facilmente produzidas.

4 PRODUÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS E FLEXÍVEIS DE POLIURETANO PELO PROCESSO DE SIMPLES MISTURA BINÁRIA DE LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU (LCC) COM GLICEROL BRUTO E ÓLEO DE MAMONA

4.1 Introdução

Nos últimos anos, uma vasta gama de óleos vegetais tem sido investigada na preparação de poliuretanos, principalmente óleos altamente insaturados, os quais podem converter ligações múltiplas em grupos hidroxila a partir de várias reações químicas (CINELLI; ANGUILLI; LAZZERI, 2013). Óleos vegetais não comestíveis em especial, como o líquido da casca de castanha de caju (LCC), são potenciais matérias primas na produção de polímeros comerciais sustentáveis. O líquido de casca de castanha de caju é, obtido pela prensagem do mesocarpo esponjoso da castanha de caju (*Anacardium occidentale L*), representa cerca de 20-25% do peso total da castanha de caju, e é composto por uma mistura de compostos alquílicos de cadeia longa característica na posição meta, denominados cardanol, cardol e 2-metilcardol (VASAPOLLO; MELE; DEL SOLE, 2011). O Brasil possui cerca de 6,6% do mercado mundial de castanha de caju, o que permite estimar uma produção mundial de LCC de em torno de 682 mil toneladas por ano (CARNEIRO, 2017).

Recentemente estudos foram realizados utilizando o líquido da casca de castanha de caju para produção de espumas de poliuretano através de reações químicas como a reação do anel fenólico com N-(2-hidroxiethyl)-1,3-oxazolidina seguido por reações de alcoilação (IONESCU et al., 2012), a oxidação da insaturação da cadeia lateral usando peróxido de hidrogênio (SURESH, 2013), e através da reação de epoxidação e abertura do anel com dietanolamina (DEA) (HUO et al., 2016). Além do uso de óleos vegetais, o aproveitamento de coprodutos da produção de biocombustíveis e resíduos industriais, como o glicerol bruto, é de grande interesse industrial uma vez que agregam valor a processo, reduzindo os custos do biocombustível e gerando biomateriais de baixos custos, que devem obrigatoriamente ter boas propriedades para garantirem competitividade no mercado.

Vários processos para produção de biopolióis tem sido testados de forma a gerar poliuretanos capazes de substituir os seus análogos de derivados fósseis, reduzindo assim a dependência de um insumo já ameaçado de exaustão. Além disto, o uso de polióis renováveis permite uma menor emissão de gases de efeito estufa, indesejáveis pelo grande impacto ambiental.

Neste trabalho, será usado o processo de mistura física, que é um método que minimiza e até mesmo elimina etapas de pré tratamento das matérias primas na produção de espumas (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016), diferentemente das reações relatadas na literatura, as quais requerem a utilização de solventes e várias etapas até a obtenção do produto final. Neste capítulo, biopolióis foram obtidos a partir das misturas físicas binárias do líquido da casca de castanha de caju (C) com glicerol bruto (G) ou com o óleo de mamona (Co), sem qualquer tipo de pré-tratamento destas matérias primas, visando produzir espumas rígidas e flexíveis, respectivamente. Estas misturas binárias, com diferentes proporções de LCC em sua formulação, foram testadas para produção das espumas. Os materiais obtidos são inéditos, uma vez que não foram encontrados na literatura estudos com o uso direto do LCC (sem pré-tratamento). Este capítulo foi escrito na forma de artigo, o qual foi submetido na revista *Industrial Crops and Products* e está em análise.

4.2 Resultados e discussão

4.2.1 Caracterização das matérias primas e polióis

O número de hidroxila das matérias primas e de alguns polióis binários contendo LCC são apresentados na Tabela 10, bem como as siglas para identificar cada sistema binário. O teor de LCC na formulação é indicado pela porcentagem antes da sigla do poliol. Estes resultados mostraram que o poliol contendo LCC e glicerol bruto (CG) apresentaram um maior número de hidroxila em comparação com o poliol composto de LCC e óleo de mamona (CCo), como esperado. Com o aumento do conteúdo de LCC no sistema CG, observou-se uma diminuição do número médio de hidroxilas, o que está relacionado com a diminuição do teor de glicerol, que tem um elevado número de hidroxilas devido à sua alta funcionalidade (igual a três). A análise dos dados da Tabela 10 também indicam que a adição de

maiores quantidades de LCC nos sistemas de óleo de mamona provoca uma diminuição no número de hidroxila dos polióis CCo. Este comportamento sugere que os grupos hidroxilas nas cadeias do óleo de mamona contribuem para o aumento no número médio de hidroxilas do sistema com LCC. Os números de OH dos polióis CG indicam que estes podem ser utilizados para produzir espumas rígidas e que os polióis CCo poderão ser usados para sintetizar espumas flexíveis (VILAR, 2004).

Tabela 10. Número de hidroxila das matérias primas e dos polióis contendo LCC.

Amostra	Número de hidroxila (mg KOH g⁻¹)
LCC (C)	305,6
Glicerol bruto (G)	1827,6
Óleo de mamona (Co)	163,0
Poliol 10% CG	910,6
Poliol 50% CG	505,0
Poliol 90% CG	420,2
Poliol 25% CCo	253,0
Poliol 50% CCo	176,7
Poliol 75% CCo	152,9

Os espectros de FTIR das matérias primas e polióis contendo líquido da casca da castanha de caju são mostrados na Figura 26. As bandas entre 3500 e 3000 cm⁻¹ correspondem às vibrações dos grupos hidroxilas e os espectros mostram que o teor de hidroxilas do glicerol é bem superior quando comparado com o óleo de mamona e com o líquido da casca da castanha de caju, apresentando uma absorção bem mais intensa nesta região espectral, como esperado. Os estiramentos característicos das duplas ligações dos grupos C=C-H e C=C no óleo de mamona são observados em 3012 e 1651 cm⁻¹, respectivamente. Em torno de 2920 e 2870 cm⁻¹ são observadas bandas referentes aos estiramentos dos grupos CH₂ e CH₃ das cadeias alifáticas, os quais são bastante pronunciados no óleo de mamona e no líquido da casca da castanha de caju devido às suas cadeias carbônicas com mais de 15 átomos de carbono. No caso do óleo de mamona que é um triglicerídeo, tem-se três

ácidos graxos com cerca de 18 átomos de carbono, num total de 54 carbonos por molécula do ácido ricinoleico. A banda de média intensidade centrada em 1745 cm^{-1} , característica dos grupos carbonila e carboxila é observada no espectro do óleo de mamona (LI et al., 2016b), devido aos seus grupamentos ésteres. As bandas correspondentes a vibração de anéis aromáticos do espectro do líquido da casca da castanha de caju são observados entre $1600\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ e em torno de $1460\text{ a }1400\text{ cm}^{-1}$, devido a deformação CH dos anéis aromáticos (KATHALEWAR; SABNIS; D'MELO, 2014). Uma banda forte em 1465 cm^{-1} presente na estrutura do óleo de mamona e do líquido da casca da castanha de caju é atribuída à deformação de grupos CH_2 em alquenos. As bandas em torno de $1080\text{ - }1030\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de grupos hidroxila primários e secundários (ZHANG et al., 2014b). Estas bandas são muito pronunciadas no espectro do glicerol bruto devido aos três grupos hidroxilas presentes em sua estrutura. A existência de grupos insaturados e do anel aromático presentes no líquido da casca da castanha de caju foi evidenciado pelas bandas em comprimentos de onda menores que 1000 cm^{-1} (DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010).

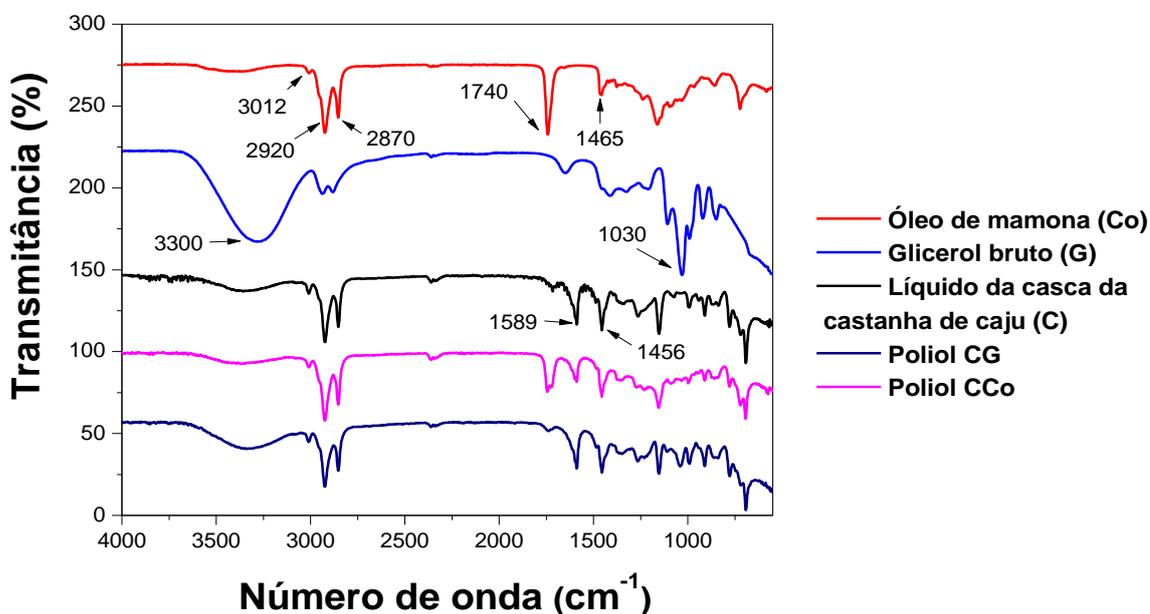


Figura 26. Espectros na região do infravermelho das matérias primas e polióis contendo LCC.

Observa-se também na Figura 25 que os polióis produzidos a partir da mistura física do líquido da casca da castanha de caju com glicerol bruto e óleo de

mamona apresentam espectros similares aos das matérias primas de origem. Conforme esperado, estes resultados indicam que os polióis não sofrem modificações significativas em sua estrutura, o que pode ser explicado devido ao método de preparação destes polióis. Vale ressaltar a alta intensidade da banda referente aos grupos OH, entre $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, no poliol CG, e a absorção associada aos grupos carbonila de éster dos triglicerídeos presentes no poliol CCo, em torno de 1745 cm^{-1} .

A estabilidade térmica das matérias primas de um polímero é importante pois pode indicar a faixa de decomposição térmica do sistema polimérico e definir as suas aplicações. Neste trabalho foram avaliadas as curvas TG e DTG das matérias primas isoladamente e após o processo da mistura binária. As curvas obtidas através da análise termogravimétrica das matérias primas e polióis binários contendo líquido da casca de castanha de caju mostraram diferentes perfis (Figura 27). Observaram-se dois principais eventos de perda de massa nas curvas DTG do LCC. O primeiro corresponde a 70% de perda de massa, atribuído a degradação da cadeia lateral alifática ligada ao anel aromático do LCC (entre 150 e 300°C), centrado em 250°C . O segundo evento é devido à decomposição de anéis aromáticos e estruturas mais complexas geradas pelo rearranjo das cadeias alifáticas, centrada em 450°C (MAZZETTO; LOMONACO; MELE, 2009).

O glicerol bruto apresentou a menor estabilidade térmica devido a sua menor massa molar. Sua degradação térmica determinada em atmosfera inerte pelas curvas TG e DTG, que tem dois principais eventos de perda de massa. O primeiro, entre 35 e 100°C é atribuído a vaporização da água e metanol residual (solvente orgânico da produção de biodiesel). O segundo evento, de 150 a 210°C , centrado em aproximadamente 200°C , corresponde a volatilização do glicerol e dos metil ésteres, que porventura estejam presentes como impurezas (LUO et al., 2013).

A curva do óleo de mamona mostra duas regiões de perda de massa: i) as decomposições dos ácidos graxos livres em cerca de 350°C e ii) decomposição de triglicerídeos que possuem cadeias grandes e baixa volatilidade, em torno de 450°C (BORUGADDA; GOUD, 2013).

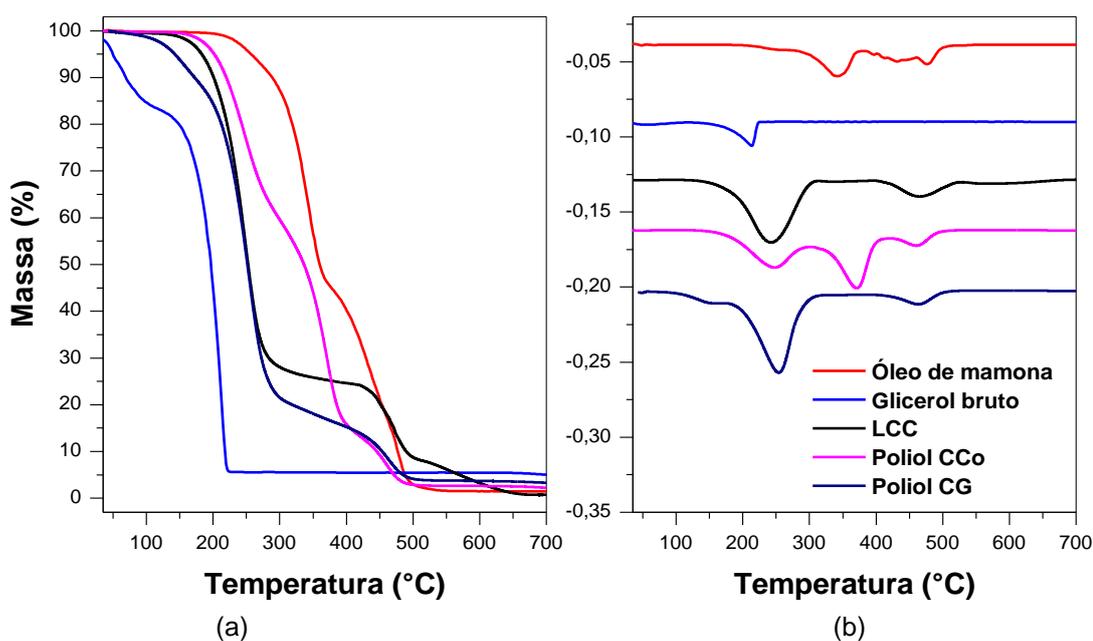


Figura 27. TG (a) e DTG (b) das matérias primas e polióis contendo LCC.

As curvas TG e DTG dos polióis apresentaram perfis similares a soma das duas matérias primas usadas, o que indica que o método de preparação dos polióis mantém os grupos originais dos precursores, o que já havia sido confirmado pelos espectros de infravermelho (Figura 25). Estes resultados também mostraram que o polioli binário composto de LCC e óleo de mamona possui maior estabilidade térmica em comparação ao polioli formulado com LCC e glicerol bruto, o que pode ser explicado pela maior massa molar dos triglicerídeos do óleo de mamona.

4.2.2 Caracterização das espumas

As espumas foram produzidas utilizando os polióis CG e CCo e o isocianato MDI na razão NCO/OH = 1,1. Estas espumas foram sintetizadas utilizando 2% do surfactante, 2% de agente de expansão (água destilada), e 2% do catalisador (DBTDL) nas formulações, conforme a metodologia descrita no capítulo 2.

Os espectros na região do infravermelho das espumas de poliuretano produzidas a partir dos polióis contendo LCC são mostrados na Figura 28, os quais são bastante similares entre si e apresentaram todas as principais bandas típicas dos poliuretanos. Observou-se uma banda larga entre $3750 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde a sobreposição da absorção dos grupos hidroxila e os estiramentos N-

H dos grupos uretanos. O estiramento dos carbonos alifáticos da ligação C-H foram evidenciados nas bandas entre $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ (HUO et al., 2016). A banda entre 1730 e 1720 cm^{-1} foi observada e corresponde à vibração da ligação C=O do uretano, confirmando a síntese do poliuretano. Em torno de 1700 cm^{-1} é observada banda típica de ureia livre. A interação através das ligações de hidrogênio em torno da molécula de ureia são notadas em 1610 cm^{-1} . A banda em 1600 cm^{-1} corresponde a vibração do anel aromático. As vibrações dos grupos NH são observadas entre $1512 - 1510 \text{ cm}^{-1}$. Outros modos de vibrações da ligação CH também foram observados em $1464, 1418, 1364$ e 1294 cm^{-1} (CORCUERA et al., 2010). Além disso, também podem ser observadas as bandas referentes ao estiramento assimétrico das ligações de uretano OCONH centrada em 180 cm^{-1} .

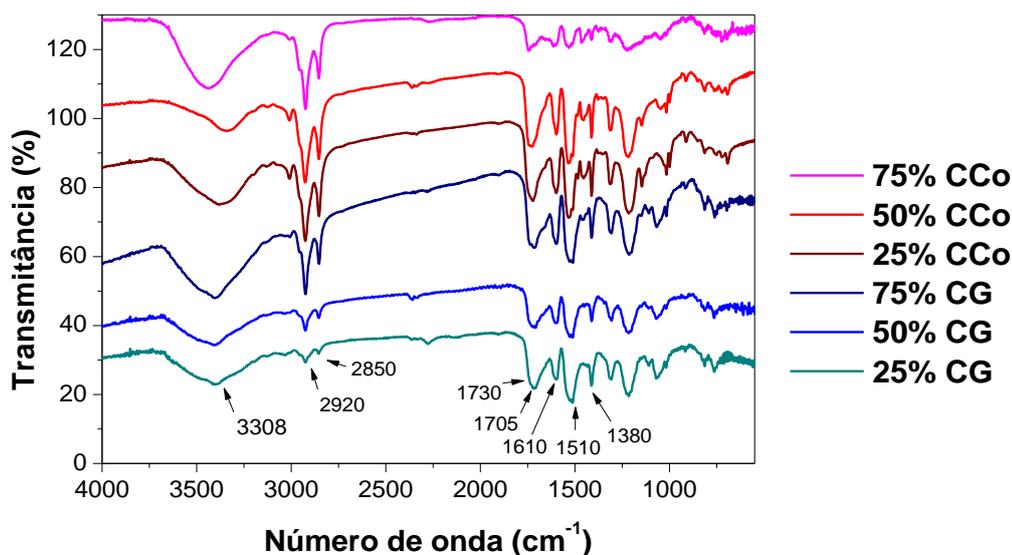


Figura 28. Espectros na região do infravermelho das espumas contendo LCC. Formulações das espumas: razão NCO/OH = 1,1, 2% de catalisador, 2% de surfactante e 2% do agente de expansão.

Estes resultados mostraram ainda uma redução de intensidade relativa dos sinais em $3000 - 2700 \text{ cm}^{-1}$, referentes as ligações C-H de carbonos alifáticos a medida que o teor de LCC, representado pela letra C, aumenta nos espectros das espumas sintetizadas com os polióis CG (LCC e glicerol bruto). Este comportamento pode ser justificado pela diminuição do conteúdo de glicerol nestas formulações, que possui uma cadeia curta, e conseqüentemente um aumento da quantidade de LCC,

o qual possui cadeias maiores de 15 carbonos, afeta a intensidade relativa desta banda.

A estabilidade térmica de um polímero é importante pois pode indicar a sua faixa de decomposição térmica deste e definir as suas aplicações, e neste trabalho foram avaliadas as curvas TG e DTG das espumas sintetizadas com diferentes quantidades LCC. As curvas obtidas através da análise termogravimétrica das espumas produzidas a partir dos polióis binários CG e CCo mostraram diferentes perfis (Figuras 29a e 29b, respectivamente). Ambas as espumas apresentaram três eventos de perda de massa, que foram atribuídos a degradação das cadeias alifáticas (em torno de 200°C), decomposição das unidades de uretano e segmentos rígidos (entre 300 e 400°C), a degradação dos segmentos flexíveis (acima de 400°C) (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016; CORCUERA et al., 2010).

Observou-se nas curvas TG das espumas sintetizadas com polioliol CG que a adição de maiores quantidades de LCC nas formulações (Figura 28a), causou um aumento da intensidade do pico relacionado com a decomposição das cadeias alifáticas (~200°C), que também foram deslocados para menores temperaturas. Este comportamento pode ser explicado devido a contribuição das cadeias alifáticas da cadeia lateral do LCC na formulação das espumas. Também foi observado que com o aumento do teor de LCC, o segundo e terceiro picos das curvas DTG ficaram mais finos e intensos, que correspondem a degradação dos segmentos rígidos e flexíveis, respectivamente, o que sugere uma maior homogeneidade das fases neste material. O pico correspondente a decomposição dos segmentos rígidos apresentou-se mais intenso comparado com o pico de degradação dos segmentos flexíveis, e este comportamento sugere uma grande contribuição da estrutura LCC: os anéis aromáticos de sua estrutura tornam os segmentos rígidos mais compactos e as cadeias alifáticas contribuem na distribuição destes segmentos na estrutura polimérica. Também é interessante observar que os dois picos sobrepostos na faixa de 400 - 550°C, referente ao terceiro evento de decomposição térmica, reduziu significativamente de intensidade para a espuma formulada com 60% de LCC. As amostras contendo 60% de LCC mostraram um perfil diferente dos demais, indicando uma heterogeneidade de fases e/ou defeitos em sua estrutura. Com o aumento da quantidade de LCC nas espumas também foi observado que houve uma

diminuição na quantidade de resíduos carbonáceos, o que não era esperado devido a quantidade de aromáticos nas formulações.

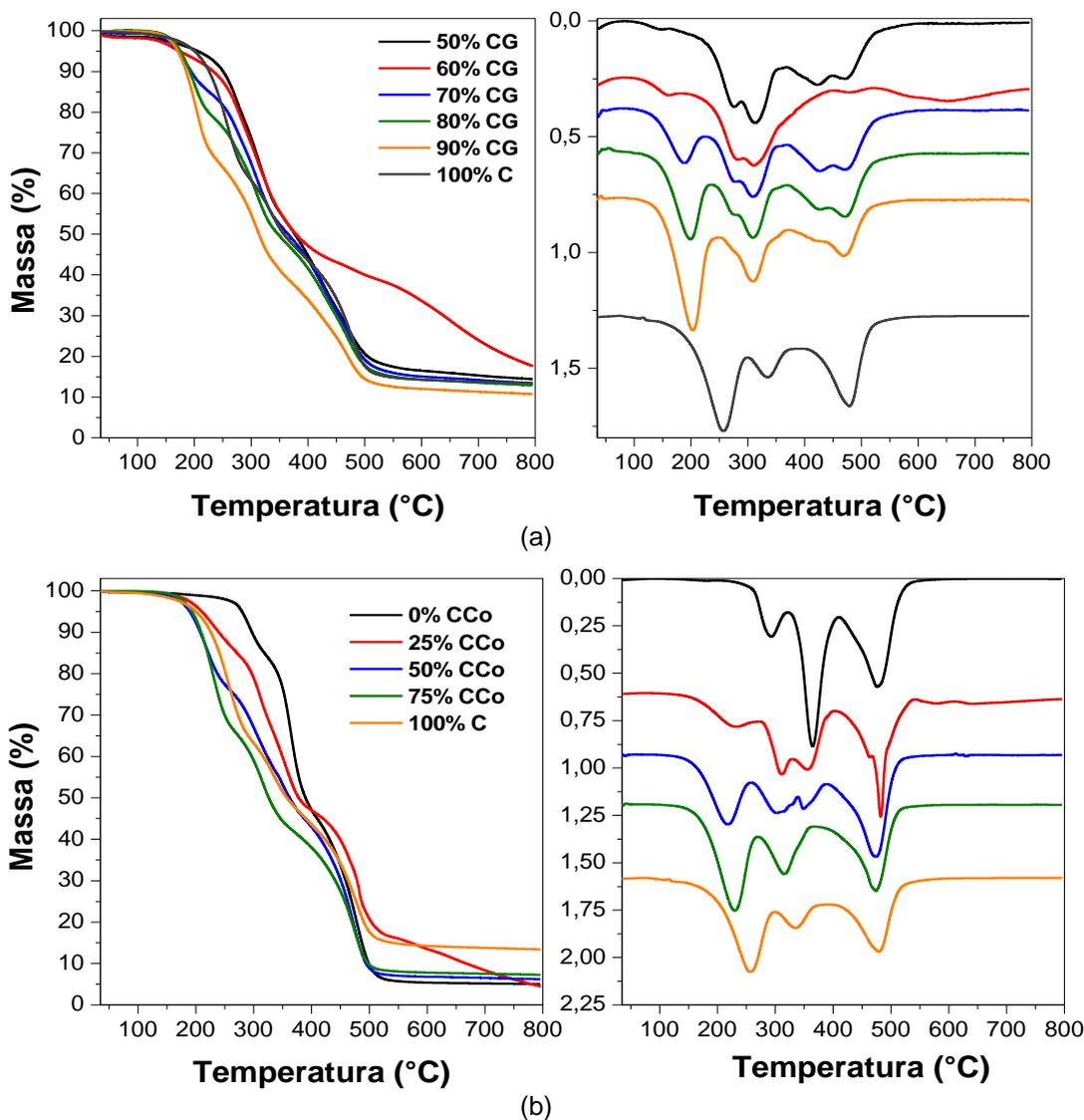


Figura 29. Curvas TG e DTG das espumas contendo LCC com (a) glicerol bruto (CG) e (b) óleo de mamona (CCo).

A análise das curvas TG das espumas CCo (Figura 29b) mostrou que aumentando o conteúdo de LCC, houve um aumento e um deslocamento do primeiro pico de degradação para temperaturas menores, o que se deve a contribuição das cadeias alifáticas presentes na estrutura do LCC nesta etapa da degradação. Nas formulações com maior quantidade de óleo de mamona, e conseqüentemente menor quantidade de LCC, observa-se o desdobramento do pico

referente ao segundo evento de degradação em dois picos, na região entre 300 e 400°C. Este comportamento é similar ao das espumas CG, o que sugere a dos anéis aromáticos e cadeias alifáticas da estrutura do LCC nos segmentos rígidos e flexíveis do material. Observou-se uma diminuição na quantidade de resíduos carbonáceos com um aumento da quantidade de LCC na formulação das espumas CCo, o que pode ser explicado pela quantidade de aromáticos provenientes do LCC.

A densidade aparente das espumas produzidas com os polióis de LCC são mostradas na Figura 30. As espumas sintetizadas a partir da mistura binária de LCC e glicerol bruto, que são rígidas, apresentaram valores de densidade aparentes menores do que as espumas produzidas a partir da mistura binária de LCC e óleo de mamona, que são flexíveis. Estes resultados sugerem que as longas cadeias do óleo de mamona (triglicerídeos) e do LCC tendem a se empacotar com um menor volume livre a medida que a espuma cresce, formando também células menores e mais densas. Além disto, o óleo de mamona possui maior viscosidade do que o glicerol bruto, o que dificulta o crescimento das células devido a maior resistência a pressão do gás (VILAR, 2004). Estes fatores também explicam os valores maiores de densidade observados com o aumento de LCC nas formulações contendo o polioli CCo (óleo de mamona).

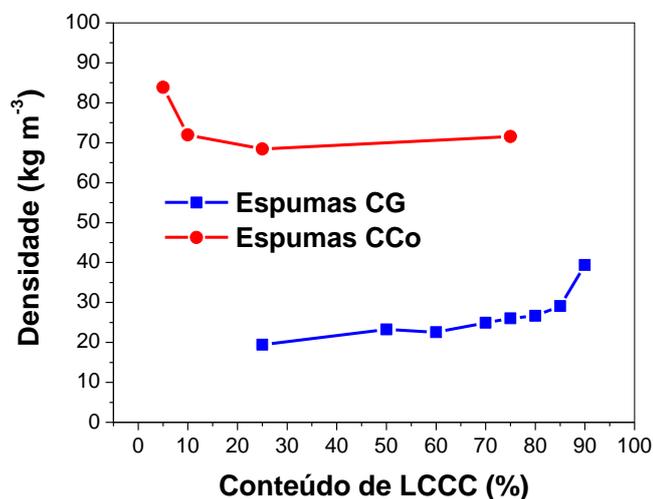


Figura 30. Densidade aparente das espumas produzidas com os polióis binários contendo LCC com glicerol bruto (CG) e óleo de mamona (CCo).

As espumas com glicerol bruto em sua composição apresentaram maiores células devido ao tamanho pequeno e alta funcionalidade desta molécula,

favorecendo ligações cruzadas, e conseqüentemente, causando um aumento no volume livre do polímero. Com o aumento da quantidade de LCC nas formulações, é observado um pequeno aumento da densidade devido ao enriquecimento da quantidade de cadeias alifáticas no polioliol, e conseqüentemente, uma diminuição no volume livre o empacotamento destas cadeias.

As imagens da secção transversal das espumas contendo LCC, obtidas através da microscopia óptica, exibem células no formato elíptico (Figura 31). Observou-se que com o aumento no conteúdo de LCC nas espumas CG (Figura 31a-d), houve uma diminuição no tamanho de célula, confirmando os dados de densidade aparente (Figura 29). As imagens das espumas CCo (Figura e-h) também estão em consonância com os dados de densidade aparente, os quais mostraram um aumento no tamanho de célula e uma diminuição da densidade com aumento do teor de LCC.

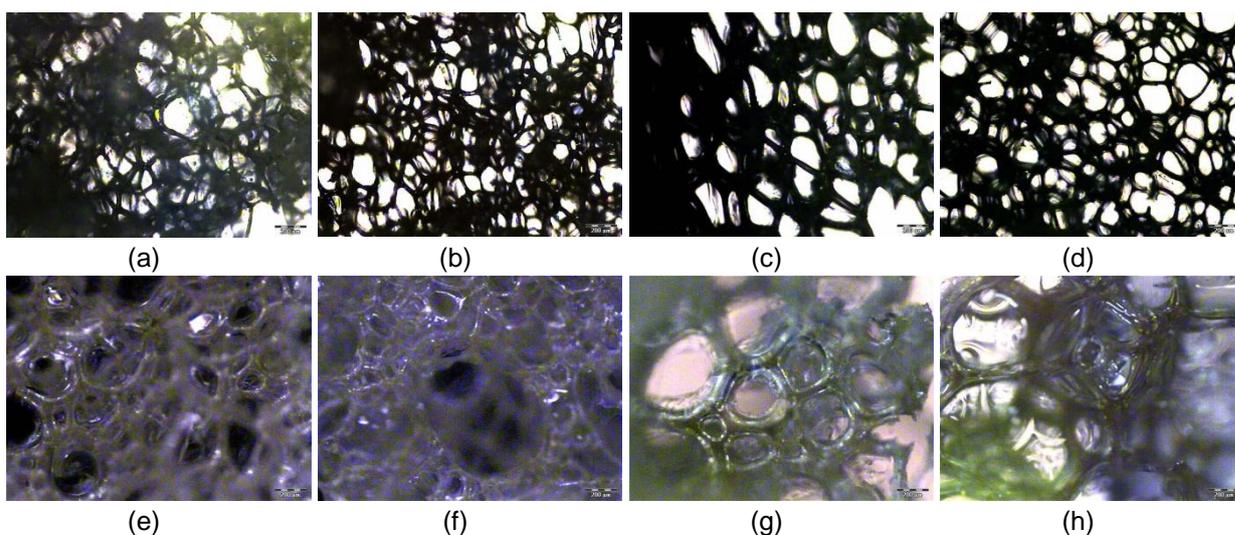


Figura 31. Imagens obtidas por microscopia óptica das espumas CG (a-d) e CCo (e-h) com diferentes conteúdos de LCC: (a) 25%, (b) 50%, (c) 75%, (d) 90%, (e) 10%, (f) 25%, (g) 50%, (h) 75%.

As propriedades mecânicas das espumas com LCC em sua composição foram avaliadas e as curvas de tensão *versus* deformação obtidas a partir dos resultados de resistência à compressão destas espumas foram mostradas na Figura 32. Conforme esperado, observou-se que as curvas das espumas preparadas com óleo de mamona e as espumas sintetizadas com glicerol bruto em sua composição são bastante diferentes. As espumas preparadas a partir do polioliol CCo

apresentaram curvas de tensão *versus* deformação típicas de materiais elásticos e macios, com baixa inclinação devido à flexão em resposta à tensão e ao processo de extensão das cadeias, por serem flexíveis. Estas amostras tem uma potencial aplicação em colchões devido as suas altas densidades aliado as suas propriedades mecânicas (ERGOFLEX, 2016), pois apresentaram um baixo módulo de elasticidade na faixa de 0,02 kPa.

As curvas de tensão *versus* deformação das espumas preparadas com o polioliol CG apresentaram maiores inclinações quando comparados com as espumas com polioliol CCo, indicando que houve a produção de materiais rígidos e resistentes (VILAR, 2004). As espumas CG apresentaram valores de 10% de resistência à compressão de 80 a 100 kPa e módulo de Young em torno de 7,5 kPa. Estes materiais estão com os dados de acordo com os valores apresentados na literatura para espumas rígidas que foram sintetizadas com LCC modificado em sua formulação (NARINE et al., 2007).

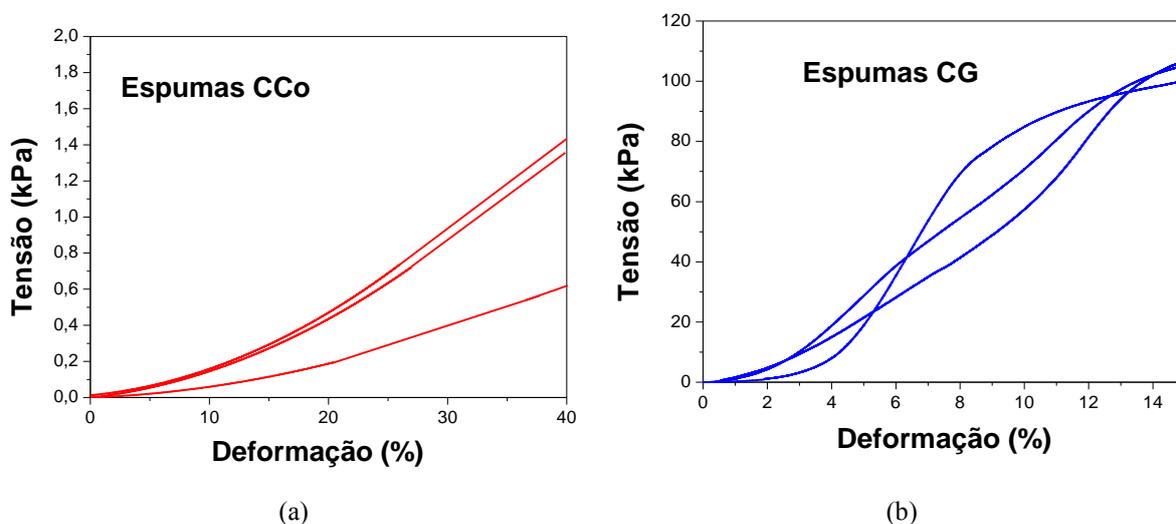


Figura 32. Curvas de tensão *versus* deformação das espumas contendo (a) LCC e óleo de mamona e (b) LCC e glicerol bruto como polióis.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas produzidas a partir dos polióis CCo e CG são mostradas na Figura 33. Observou-se que foram formadas células elípticas, assim como observado nas imagens de microscopia óptica (Figura 31).

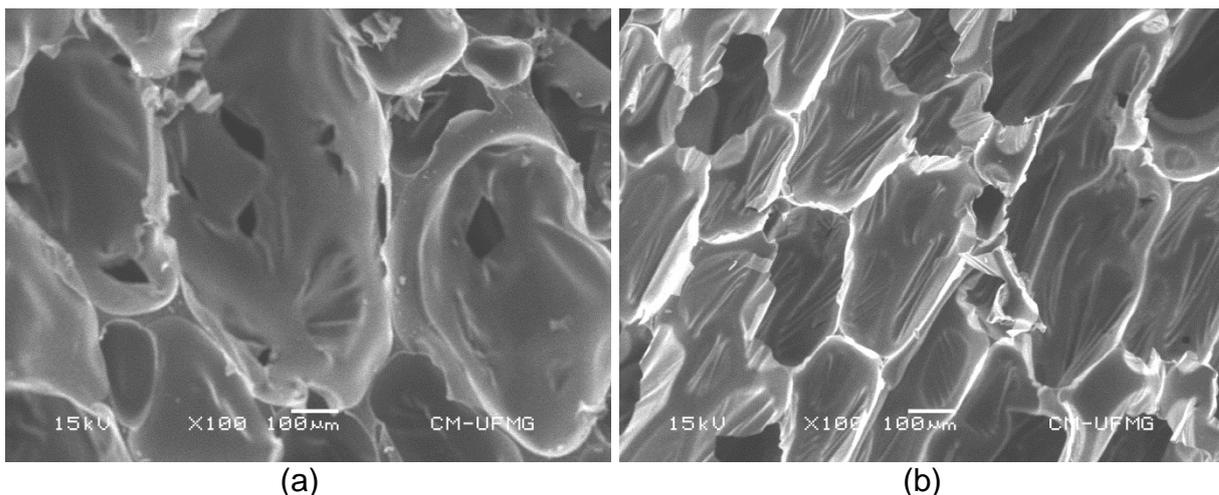


Figura 33. MEV das espumas produzidas com os polióis binários contendo LCC com (a) 50% de óleo de mamona (CCo) e (b) 10% glicerol bruto (CG).

As espumas contendo óleo de mamona em sua formulação apresentaram células abertas, que permitem a saída de ar quando comprimidas e entrada de ar quando cessa a compressão. Já as espumas formuladas com glicerol bruto, possuem majoritariamente células fechadas. Ambos os resultados estão de acordo com os resultados das propriedades mecânicas.

4.3 Conclusões

Espumas rígidas e flexíveis foram produzidas a partir da mistura física binária do líquido da casca da castanha de caju com glicerol bruto e óleo de mamona. Este processo de preparação é simples e barato e não necessita de etapas de pré tratamento dos reagentes. Espumas rígidas foram produzidas a partir dos polióis contendo glicerol bruto, um resíduo da indústria do biodiesel, e o LCC, resíduo da indústria da castanha de caju. A adição de óleo de mamona ao LCC produziu polióis que podem ser utilizados para sintetizar espumas flexíveis de alta resiliência.

As curvas termogravimétricas indicam que as espumas produzidas a partir do poliol contendo LCC e glicerol bruto (CG) apresentaram maior estabilidade térmica em comparação com as espumas sintetizadas com o poliol de LCC e óleo de mamona (CCo). As espumas flexíveis CCo apresentaram maior densidade e menor diâmetro médio de célula em comparação com as espumas rígidas CG devido ao empacotamento das longas cadeias do óleo de mamona, diminuindo o volume livre

no polímero. As imagens morfológicas confirmam os dados de densidade aparente, os quais mostram uma diminuição do tamanho de célula com o aumento do conteúdo de LCC nas formulações CG e um aumento no tamanho de célula com a adição de LCC nos polióis CCo. As propriedades mecânicas mostraram que os polióis produzidos a partir da mistura binária de LCC e glicerol bruto originaram espumas rígidas com resistência à compressão máxima na ordem de 100 kPa e o poliól de LCC e óleo de mamona deram origem a espumas elásticas e macias, com resistência à compressão máxima de 1,2 kPa.

Estas espumas renováveis apresentaram boas propriedades e possuem potencial aplicação industrial Além disto, agregam valor aos resíduos das indústrias do biodiesel e da castanha de caju, aumentando sua viabilidade econômica.

5 SÍNTESE DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DE BIOPOLIÓIS DE ÓLEO DE MAMONA E GLICEROL BRUTO PARA USO COMO ISOLANTE TÉRMICO

5.1 Introdução

Espumas rígidas de poliuretano são usualmente aplicadas em isolamento térmico na indústria civil, automotiva e aeroespacial e possuem grandes mercados. Para estas aplicações, a condutividade térmica é uma importante propriedade e as espumas são bastante eficientes quanto mais baixa for a condutividade térmica devido ao gás preso nas suas células fechadas (ZHANG et al., 2017). Com o uso de aditivos, como agentes de expansão, catalisadores e surfactantes, é possível controlar o crescimento das células e modular as propriedades finais das espumas, produzidas a partir da reação de poliadição do isocianato com o polioliol (ENGELS et al., 2013). No entanto, a maioria destes reagentes são derivados petroquímicos e, como consequência, causam problemas ambientais. Estes aspectos têm incentivado a produção de espumas rígidas a partir de materiais renováveis.

O óleo de mamona, que é produzido a partir da semente de *Ricinus communis*, é constituído majoritariamente pelo ácido ricinoleico. Por ser uma matéria-prima renovável de baixo custo, tem sido utilizado para a produção de diversos polímeros, que são inclusive biodegradáveis (NARINE et al., 2007). No entanto, a maioria destes materiais são produzidos a partir da modificação química da estrutura deste óleo de mamona, como reações de transesterificação (LI et al., 2016b; VERONESE et al., 2011; ZHANG et al., 2014a, 2014b), tiol-eno (IONESCU et al., 2016), amidação (STIRNA et al., 2012) e polimerização/condensação (HEJNA et al., 2017) para introduzir grupos OH reativos nas insaturações deste óleo vegetal. Estes pré-tratamentos do óleo envolvem reações com temperaturas em torno de 160 a 240°C, tempos de reação entre 2 a 6 horas, múltiplas etapas e alguns reagentes, e as espumas produzidas necessariamente precisam ser competitivas com aquelas de origem fóssil, uma vez que o mercado não está disposto a pagar mais por tecnologias verdes.

O glicerol é o coproduto da produção de biodiesel e o seu aproveitamento tem sido muito investigado em grandes volumes, já que representa cerca de 10% do volume do óleo processado na indústria do biodiesel (GONÇALVES et al., 2008). O mercado de polímeros parece ser compatível devido a grande demanda mundial, e em especial a produção de espumas de poliuretano.

A produção destes polímeros normalmente ocorre através de múltiplas etapas, entretanto, acreditamos que o método de preparação de polióis pela mistura física das matérias-primas seja um método alternativo bastante viável, simples, barato e que não requer o pré-tratamento das matérias primas. Neste capítulo, diferentes misturas binárias do óleo de mamona com glicerol bruto foram realizadas para produção dos polióis, utilizados como precursores na produção das espumas rígidas de poliuretano com potencial aplicação como isolante térmico. As propriedades físico químicas e a condutividade térmica destas espumas foram avaliadas, além do efeito do agente de expansão e catalisador nas formulações. Este capítulo foi aceito para publicação na revista *Molecules*.

5.2 Resultados e discussão

5.2.1 Estudos da melhor mistura binária para produção das espumas de PU

Um estudo preliminar para escolher a melhor mistura binária para obtenção do polioliol foi realizado. Para este fim, as espumas rígidas de poliuretano foram sintetizadas com os polióis binários contendo diferentes composições. Este estudo comparativo foi realizado com a mistura de glicerol P.A. (20, 40, 50, 60, 80% m/m) e óleo de mamona, e com glicerol bruto (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70% m/m) e óleo de mamona. O glicerol bruto utilizado para as formulações contém aproximadamente 91% de glicerol, 5% de compostos inorgânicos (catalisador da transesterificação, ácidos, etc), 1% de metanol e em torno de 3% de água, biodiesel, oleína, monoglicérides e outros.

A obtenção dos polióis foi feita primeiramente pela mistura física do glicerol puro (P.A.) com óleo de mamona, variando a quantidade do glicerol na formulação das espumas, conforme mostrado na Figura 34a-e . Algumas espumas produzidas utilizando o polioliol via mistura física com glicerol puro e óleo de mamona não

apresentaram boa estabilidade dimensional, mas aumentando-se o teor de glicerol foi observado que as espumas apresentaram estabilidade mais adequada. As formulações com 20 e 40% de glicerol puro (m/m) (Figura 34a e 34b, respectivamente) não apresentaram o crescimento como uma bioespuma típica, formando um polímero muito rígido. A espuma produzida com o polioli contendo 50% de glicerol puro (m/m) (Figura 34c) apresentou elevada homogeneidade, porém as espumas com mais de 50% de glicerol em sua formulação (Figura 34d-e) apresentaram-se bastante friáveis.

O glicerol puro foi substituído pelo glicerol bruto a fim de sintetizar novas espumas e os resultados foram surpreendentes por serem bastante diferentes, conforme ilustrado na Figura 34f-l. As espumas produzidas com polioli da mistura do glicerol bruto e óleo de mamona (denominadas GCo) ficaram mais homogêneas e com melhor estabilidade dimensional em comparação com aquelas sintetizadas com glicerol puro. Acredita-se que as impurezas presentes no glicerol bruto (catalisador alcalino, metanol, ésteres metílicos de ácidos graxos) são os responsáveis pelas melhores propriedades das espumas. Comportamentos similares já foram relatados na literatura, em que estudos avaliaram o efeito da substituição de glicerol puro por glicerol bruto na obtenção de polióis a partir da liquefação da biomassa. Estes estudos também relataram que as impurezas podem melhorar as propriedades dos polióis e dos poliuretanos (HU; LI, 2014a, 2014b; HU; WAN; LI, 2012).

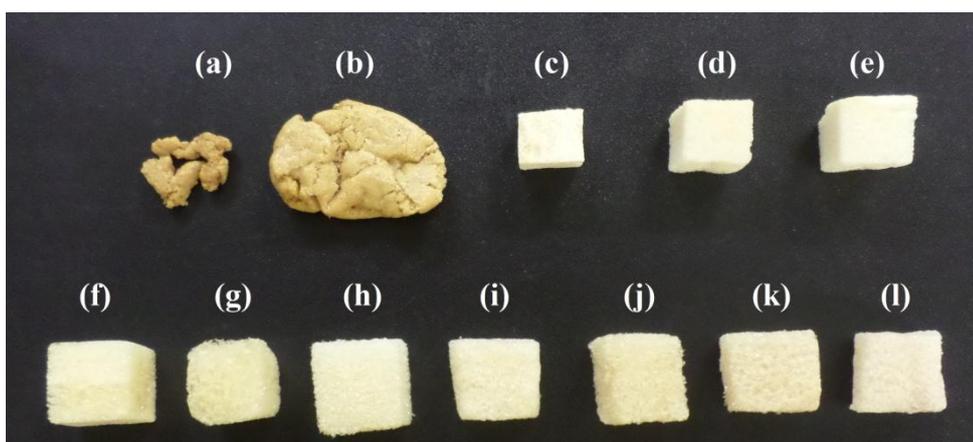


Figura 34. Espumas produzidas com diferentes porcentagens de glicerol P.A.: (a) 20%; (b) 40%; (c) 50%; (d) 60% e (e) 80% e glicerol bruto: (f) 10%; (g) 20%; (h) 30%; (i) 40%; (j) 50%; (k) 60% e (l) 70%.

Observou-se que com o aumento da quantidade de glicerol bruto, houve uma diminuição da rigidez das espumas e uma diminuição na estabilidade dimensional, o que sugere que a molécula pequena do glicerol não consegue formar ligações intercadeias muito estáveis. Por esta razão, o polioli contendo 10% de glicerol bruto e 90% de óleo de mamona (m/m) foi escolhido para estudos mais aprofundados na formulação das espumas, como quantidade de catalisador, e quantidade e tipo de agente de expansão. O número de hidroxilas ($240 \text{ mg KOH g}^{-1}$) e a viscosidade ($436.5 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$) deste polioli foram mensurados e indicam que este polioli é adequado para produção de espumas rígidas de poliuretano (VILAR, 2004). Resultados similares destas propriedades foram relatados na literatura para polióis produzidos a partir do óleo de mamona funcionalizado (IONESCU et al., 2016).

É importante destacar que o polioli que produziu esta melhor espuma foi aquele da mistura de 10% de glicerol bruto e 90% de óleo de mamona (m/m), e possui razão molar glicerol bruto/óleo de mamona aproximadamente igual a 1, considerando a massa molar do glicerol e do óleo de mamona $92,09$ e $895,33 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente. Observando a estrutura destas moléculas (Figura 35) pode-se perceber que existem três grupos hidroxila em cada molécula de glicerol e três insaturações do ácido ricinoleico na estrutura do triglicerídeo, e usualmente os pesquisadores tem inserido um grupo OH em cada insaturação através de etapas de pré tratamento do óleo para aumentar a sua funcionalização.

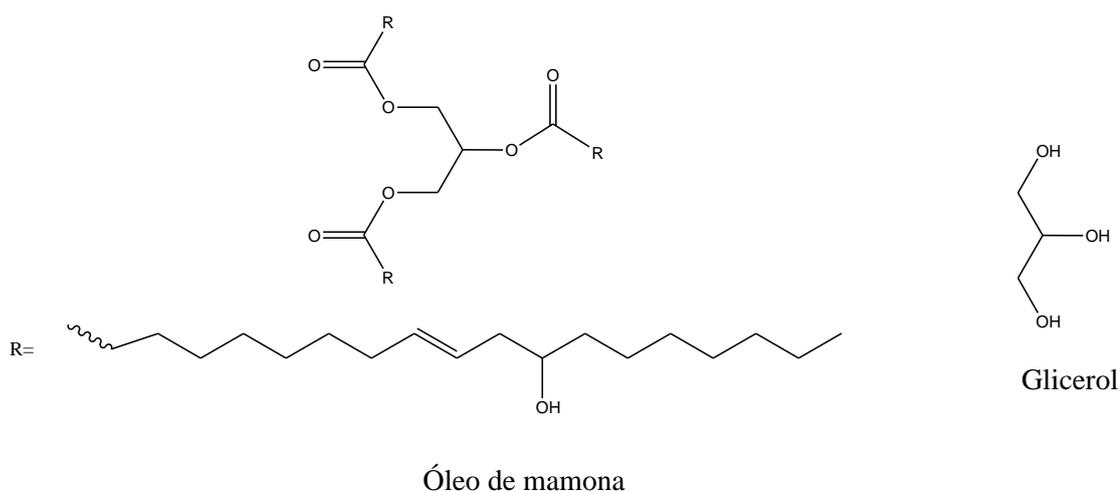


Figura 35. Estrutura das moléculas de glicerol e óleo de mamona.

Desta forma, podemos considerar que a mistura de 1 mol de glicerol com 1 mol de óleo de mamona sem pré-tratamento tem funcionalidade igual a 6, ou seja, possui o mesmo número de grupos OH que 1 mol do óleo de mamona pré-tratado (para inserção de grupos hidroxila na dupla ligação). Em nossa proposta, podemos obter o mesmo conteúdo de hidroxilas utilizando 10% de glicerol bruto (m/m) ao invés de procedermos reações de modificações químicas no óleo. Assim temos um processo mais simples e barato, em que o glicerol aumenta a funcionalidade da mistura binária usada como polioliol, atuando como agente de reticulação.

5.2.2 Efeito do catalisador e do agente de expansão nas propriedades das espumas de PU

Para um estudo do efeito da quantidade e tipo de agente de expansão e da quantidade de catalisador nas formulações das espumas, o polioliol GCo (10% glicerol bruto e 90% de óleo de mamona) foi utilizado e manteve-se a razão molar NCO/OH = 2,0 e 2% de surfactante (m/m polioliol), conforme esquematizado na Tabela 11.

Tabela 11. Formulações das espumas preparadas com polioliol GCo (10% de glicerol bruto e 90% de óleo de mamona, razão NCO/OH = 2,0 e 2% de surfactante)

Formulação	Agente de expansão (tipo)	Agente de expansão (%)	Catalisador (%)
I	Água	2	1
II	Água	2	2
III	Água	4	1
IV	Água	4	2
V	Água	6	1
VI	Água	6	2
VII	N-pentano	2	2
VIII	Ciclopentano	2	2
IX	Ciclopentano	4	2

Os espectros das matérias primas utilizadas para produzir os polióis GCo são mostrados na Figura 36. A banda correspondente a vibração dos grupos hidroxila é

observada em aproximadamente $3700-3000\text{ cm}^{-1}$. Os estiramentos das ligações duplas do óleo de mamona $C=C-H$ e $C=C$ são observadas em 2020 e 1740 cm^{-1} , respectivamente. As bandas em torno de 3018 e 2710 cm^{-1} são associadas aos estiramentos CH_2 e CH_3 das cadeias alifáticas, as quais são bastante pronunciadas no óleo de mamona devido a sua cadeia com 18 carbonos, como já mencionado anteriormente. A banda característica dos grupos carbonila e carboxila são observadas centradas em 1740 cm^{-1} no espectro do óleo de mamona e no poliól. A deformação dos grupos CH_2 dos alquenos, presentes na estrutura do óleo de mamona, são observadas em uma banda intensa em 1465 cm^{-1} . As bandas entre $1112 - 1000\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de grupos hidroxila primários e secundários. Estas bandas são bastante pronunciadas no espectro do glicerol, devido a sua estrutura com três grupos hidroxila (LI et al., 2016b; ZHANG et al., 2014a).

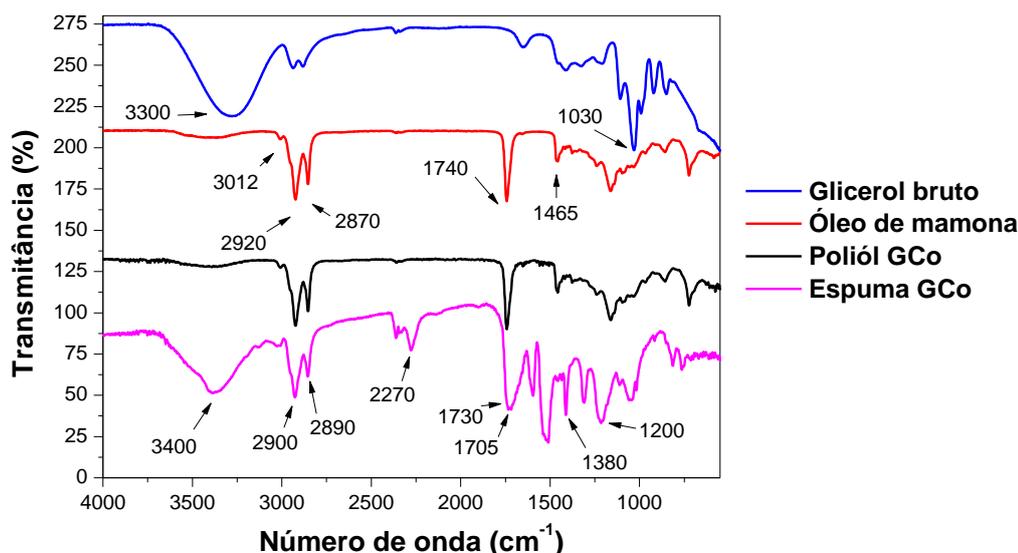


Figura 36. Espectros na região do infravermelho das matérias primas, poliól e espuma de óleo de mamona e glicerol bruto (formulação II da Tabela 11).

Todos os espectros das espumas produzidas a partir dos polióis GCo são muito similares e um espectro típico destas espumas foi mostrado na Figura 36, no qual são observadas as bandas características de poliuretanos. Os estiramentos e vibrações dos grupos NH são observados entre $3808 - 3308\text{ cm}^{-1}$ e 1512 e 1510 cm^{-1} , respectivamente. A deformação das ligações CH_2 são observadas nas duas bandas finas em 2900 e 2890 cm^{-1} . As vibrações dos grupos $N=C=N$ e $N=C=O$ são

atribuídas as bandas entre 2390 e 2150 cm^{-1} . Outros modos de vibração da ligação C-H são observados em 1464, 1418, 1364 e 1294 cm^{-1} . A banda entre 1730 - 1720 cm^{-1} corresponde ao estiramento do CO livre da ligação uretânica, e em torno de 1200 cm^{-1} , a ligação de hidrogênio entre as carbonilas e os átomos de hidrogênio (dos grupos NH) do uretano também são observadas. Uma banda referente ao estiramento assimétrico das ligações OCONH é mostrada em 1380 cm^{-1} . As bandas entre 1100 - 1000 cm^{-1} são atribuídas aos grupos hidroxilas primários e secundários (LI et al., 2016b; RISTIĆ et al., 2013).

O comportamento térmico das espumas GCo contendo diferentes tipos e quantidades de agente expansão pode ser observado através das curvas TG e DTG, mostrados na Figura 37. As diferentes espumas mostraram estabilidades térmicas similares independente do tipo de agente de expansão utilizado e as curvas DTG mostraram três regiões de perda de massa. O primeiro evento (em torno de 280°C) corresponde a degradação térmica do uretano, isocianato livre e álcoois; o segundo evento está relacionado com a degradação dos segmentos rígidos, a 370°C; e o terceiro evento, em aproximadamente 480°C, é associada a degradação térmica dos segmentos flexíveis e outros segmentos remanescentes da estrutura (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016; CORCUERA et al., 2010).

O efeito de diferentes agentes de expansão na estabilidade térmica das espumas GCo foi avaliado, conforme mostrado nas Figuras 37a e 37b. Os resultados indicam que o tipo de agente de expansão não modifica significativamente o comportamento térmico das espumas, devido a similaridade das curvas TG e DTG das espumas sintetizadas com água, ciclopentano e n-pentano.

As curvas TG e DTG apresentadas nas Figuras 37c e 37d mostram o efeito da quantidade de agente de expansão (água) nas formulações. A quantidade de água como agente de expansão não afeta significativamente a estabilidade térmica destas espumas produzidas a partir do polioli binário GCo, levando em conta que todas as curvas TG e DTG apresentaram o mesmo perfil de degradação, indicando uma estabilidade térmica similar. Um maior teor de água normalmente proporciona a formação de maior quantidade de ureia e alofanato, que compõem os segmentos rígidos, mas não foi observado o deslocamento da curva TG par maiores temperaturas, apenas um ligeiro aumento na intensidade das bandas na DTG.

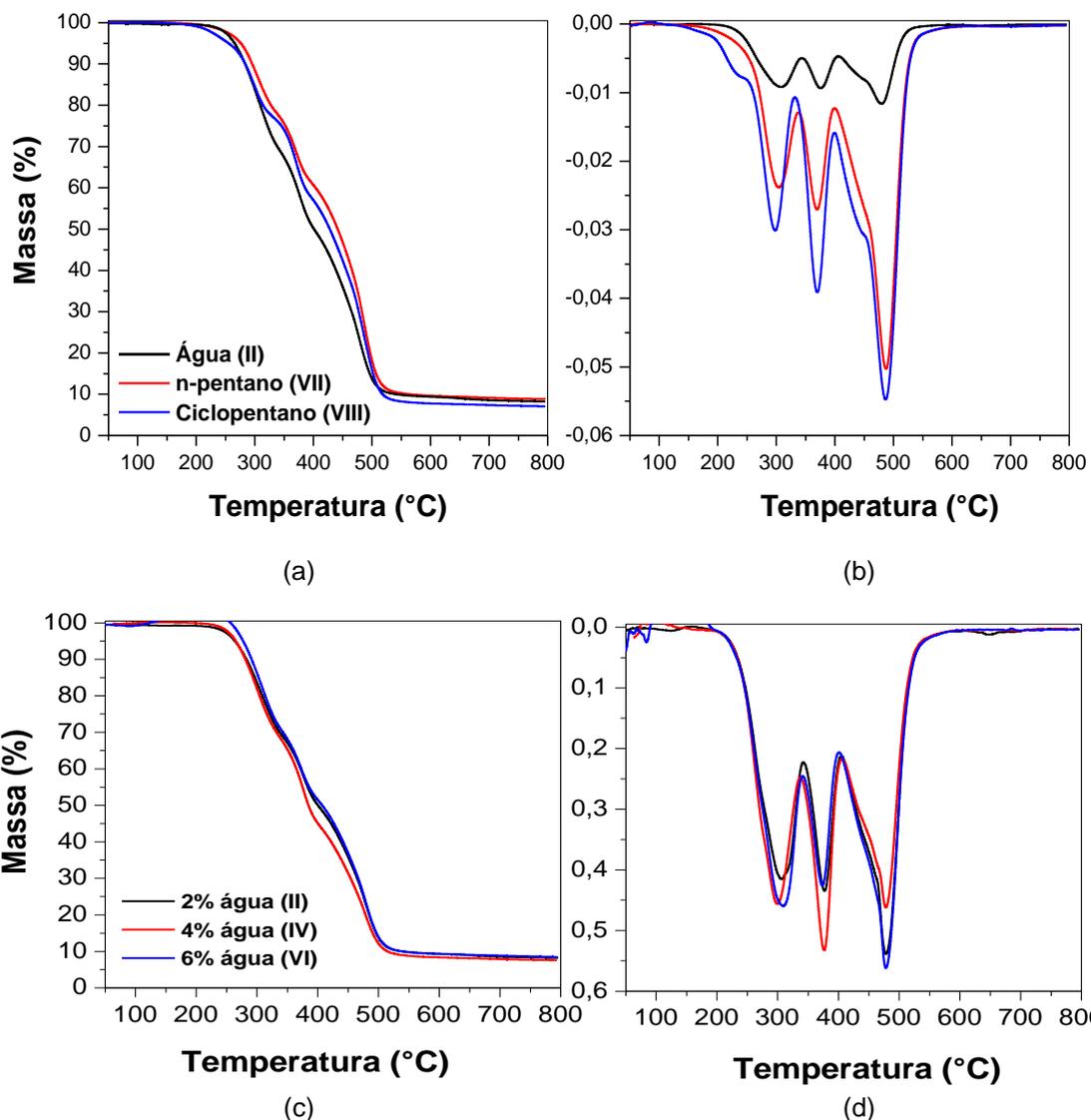


Figura 37. Curvas TG (a e c) e DTG (b e d) das espumas GCo com diferentes tipos (a e b) e quantidades (c e d) de agente de expansão. As formulações de cada espuma estão indicadas pelo número em algarismo romano (Tabela 11).

A densidade aparente é um importante parâmetro de polímeros celulares. Os valores de densidades aparentes obtidos para as espumas sintetizadas com diferentes agentes de expansão (Tabela 12) são bem distintos. Os resultados apresentados na Figura 38a mostraram que as formulações com agentes de expansão físicos (ciclopentano e n-pentano) apresentaram densidades maiores do que aquelas sintetizadas com agente de expansão químico (água). Resultados similares foram reportados na literatura e este comportamento indica que menores células são formadas devido a rápida volatilização dos agentes de expansão físicos, os quais possuem baixos pontos de ebulição, durante a etapa altamente exotérmica

de crescimento da espuma em comparação com CO₂, produzido pela reação da água com isocianato (CHOE et al., 2004).

Tabela 12. Densidade aparente das espumas com diferentes agentes de expansão.

Agente de expansão	Densidade (kg m ⁻³)
Água	37,4
n-pentano	61,3
Ciclopentano	99,3

O efeito da quantidade de agente de expansão (água) na densidade aparente das espumas também foi avaliado, conforme mostrado na Figura 38a. Aumentando a quantidade de água foi observado um decréscimo na densidade, o que sugere que maiores células são formadas com aumento da produção de CO₂ a partir da reação da água com isocianato (THIRUMAL et al., 2008), como esperado.

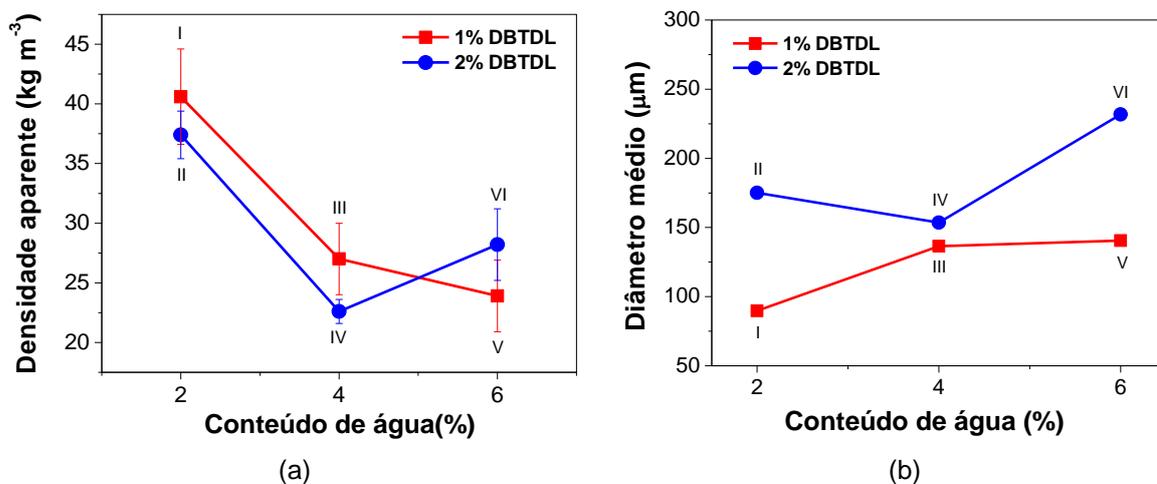


Figura 38. (a) Densidade aparente e (b) diâmetro médio das espumas com diferentes quantidades de catalisador e agente de expansão. As formulações de cada espuma estão indicadas pelo número em algarismo romano (Tabela 11).

A Figura 38a também mostra a influência do conteúdo de catalisador na densidade das espumas. Uma diminuição na densidade aparente foi observada com o aumento da quantidade de catalisador nas formulações. Este comportamento pode ser explicado pelo incremento na taxa de polimerização com o aumento do conteúdo de catalisador na formulação, evitando a liberação de CO₂ durante a etapa de

crescimento das espumas (VILAR, 2004). A medida que a reação ocorre com alta velocidade, o agente de expansão fica aprisionado na estrutura e as células apresentam um maior diâmetro e menores densidades (Figuras 38b e 38a, respectivamente) (MILLS, 2007). Os resultados obtidos de densidade aparente estão de acordo os valores encontrados na literatura de espumas rígidas sintetizadas utilizando óleo de mamona como poliol (IONESCU et al., 2016; ZHANG et al., 2014b).

O efeito de diferentes tipos de agente de expansão na estrutura celular das espumas pode ser observado na Figura 39d-h, as quais mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de espumas sintetizadas com água e ciclopentano. As espumas sintetizadas com água como agente de expansão mostraram maior tamanho de célula, confirmando os dados de densidade (Figura 37a), apresentados na Tabela 12. O pentano tem menor temperatura de ebulição (em torno de 50°C) e volatiliza muito rapidamente, como explicado anteriormente. A espuma com 6% de ciclopentano apresentou uma baixa estabilidade dimensional e os seus resultados não foram apresentados neste capítulo.

As espumas produzidas com água em sua formulação como agente de expansão apresentaram melhor estabilidade dimensional, menor densidade aparente e maior homogeneidade de células (Figura 39). Com base nestes resultados, esta formulação foi escolhida para avaliação da quantidade de catalisador nas propriedades mecânicas e condutividade térmica. Outro aspecto importante é que o uso de água como agente de expansão é considerado uma alternativa mais limpa e barata, conferindo maior sustentabilidade às bioespumas.

O efeito do conteúdo de água como agente de expansão também foi avaliado pelas imagens de microscopia na Figura 39. Observou-se que a concentração de água é diretamente proporcional ao tamanho de células, conforme já mostrado na Figura 37b. As espumas produzidas com 4% de água apresentaram maior homogeneidade de célula em comparação com aquelas contendo 2% de água. As espumas formuladas com 6% de água produziram espumas com células maiores e mais heterogêneas, indicando que 4% de água é a quantidade ótima para ser utilizada nas formulações, conforme mostrado na Figura 38b.

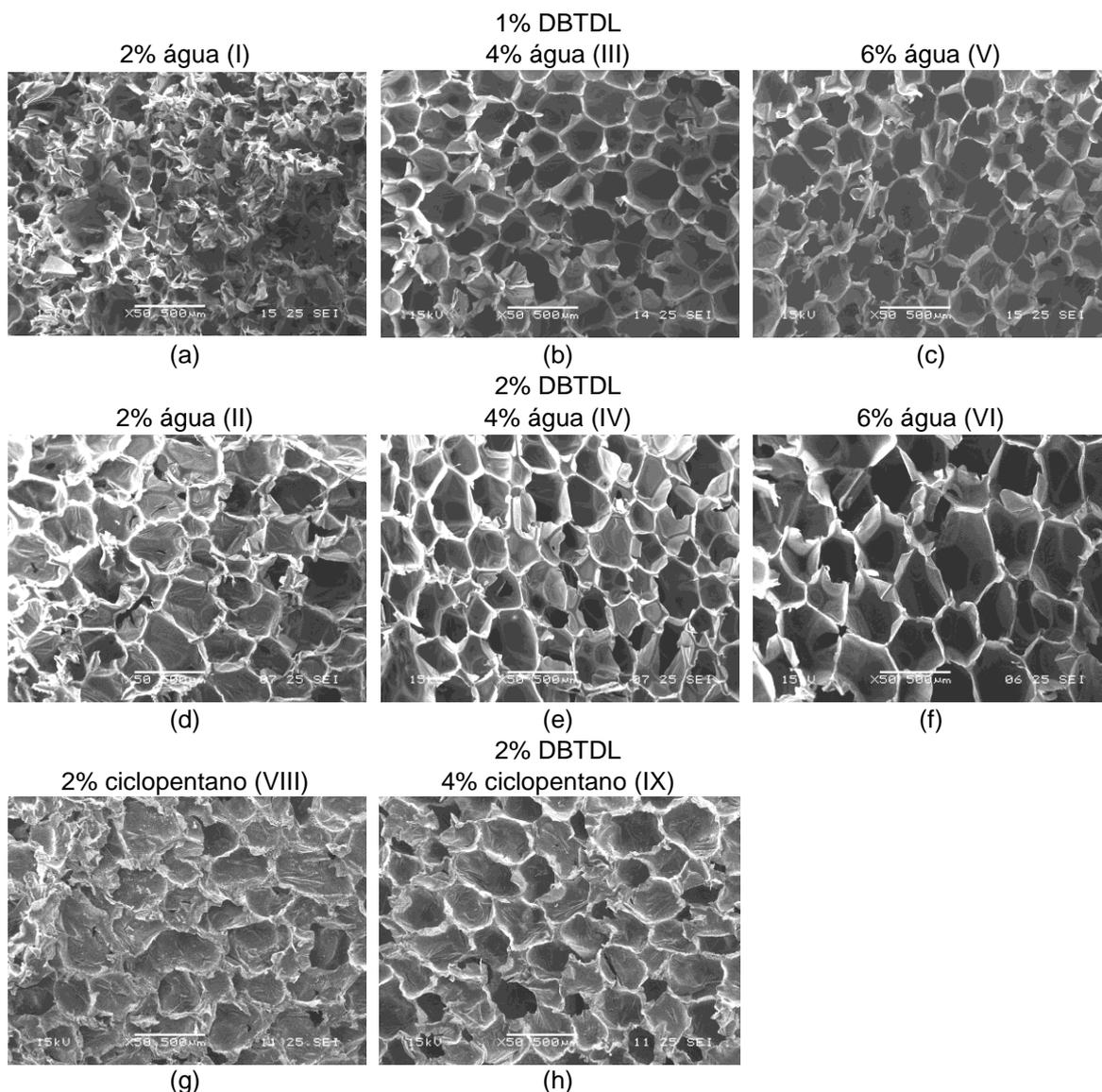


Figura 39. MEV das espumas GCo com diferentes tipos e quantidades de agente de expansão e catalisador. As formulações de cada espuma estão indicadas pelo número em algarismo romano (Tabela 11).

A comparação da quantidade de catalisador nas células das espumas formuladas com água mostrou que um aumento do conteúdo do catalisador rendeu materiais celulares com maiores diâmetros médio de célula, confirmando os valores de densidade na Figura 38a. As espumas sintetizadas com 2% de catalisador mostraram a melhor homogeneidade de células, além de maiores diâmetros de célula, conforme observado na Figura 38b. O diâmetro de células das espumas produzidas utilizando nosso processo é menor do que os dados reportados na literatura de espumas produzidas com polióis de óleo de mamona (HEJNA et al.,

2017), que é um resultado importante para aplicação das espumas para uso estrutural, pois com células menores pode-se observar uma maior resistência à compressão .

A principal propriedade para aplicação de espumas como isolante térmico é a condutividade térmica. Este parâmetro foi mensurado para as espumas rígidas que foram sintetizadas com água como agente de expansão e os resultados são apresentados na Figura 40. Observou-se que aumentando a quantidade de água nestas formulações houve um decréscimo na condutividade térmica. Estes resultados podem ser explicados pela diminuição da densidade e o aumento do diâmetro médio de célula nas espumas, (JARFELT; RAMNAS, 2006).

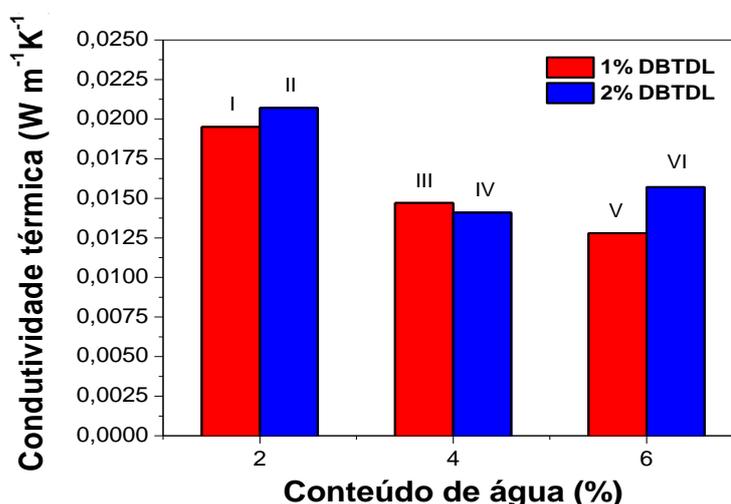


Figura 40. Condutividade térmica das espumas com diferentes conteúdos de agente de expansão (água) e catalisador. As formulações de cada espuma estão indicadas pelo número em algarismo romano (Tabela 11).

O efeito da quantidade de catalisador na condutividade térmica também é apresentado na Figura 40. O uso de maiores conteúdos de catalisador nas formulações não causou mudanças significativas nos valores de condutividade térmica, com diferenças menores que 10%. Esperava-se que esta propriedade fosse maior para amostras mais densas, ou seja, aquelas com menores teores de catalisador, segundo a Figura 38a. As espumas sintetizadas neste estudo apresentaram valores melhores em comparação com aqueles reportados na literatura para espumas derivadas de matérias primas renováveis, cujos valores variam entre 0,0233 - 0,0505 W m⁻¹K⁻¹, sugerindo que estes materiais têm potencial

uso em isolamento térmico (GAMA et al., 2015; RIBEIRO DA SILVA et al., 2013; TAN et al., 2011). Estes valores de condutividade térmica também são melhores do que aqueles encontrados para espumas produzidas a partir do pré-tratamento do óleo de mamona, que foram em torno de $0,0218 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (HEJNA et al., 2017; ZHANG et al., 2014c). Destaca-se que o processo usado em nosso estudo é um método de produção muito simples, barato e bastante viável.

As propriedades mecânicas das espumas sintetizadas com diferentes conteúdos de agente de expansão e catalisador foram avaliadas e os resultados foram mostrados na Figura 41. Os resultados destas propriedades apresentaram valores similares aos apresentados na literatura para espumas produzidas a partir de polióis de óleo de mamona modificados, que foram entre 120 e 220 kPa (IONESCU et al., 2016; LI et al., 2016b; VERONESE et al., 2011; ZHANG et al., 2014b).

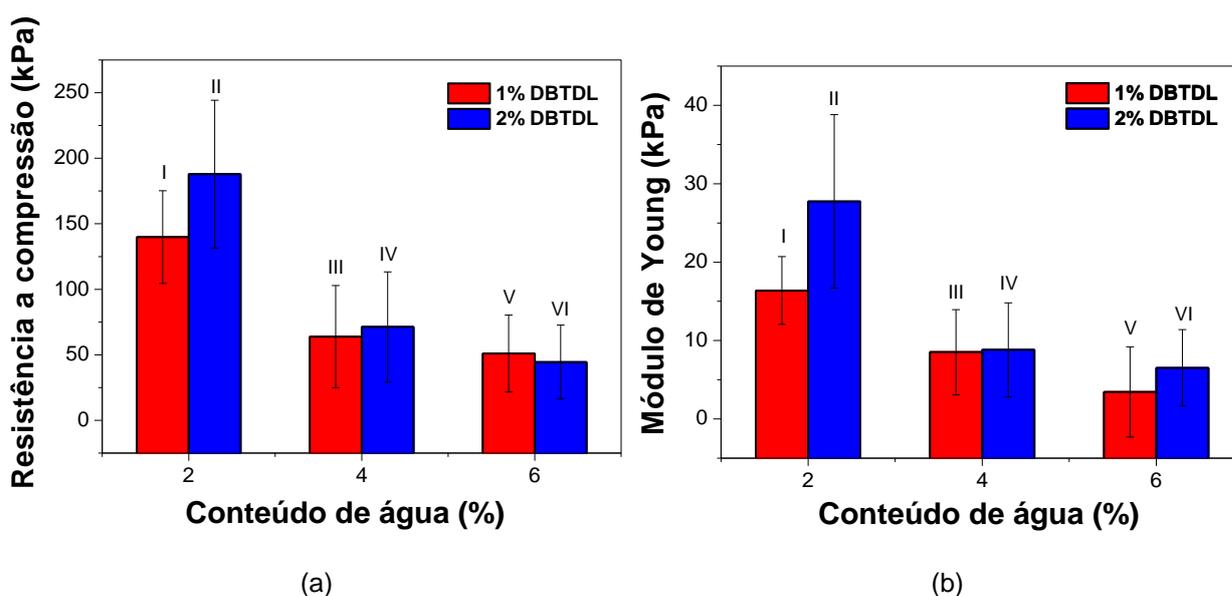


Figura 41. (a) Resistência à compressão e (b) módulo de elasticidade as espumas com diferentes conteúdos de agente de expansão (água) e catalisador (DBTDL). As formulações de cada espuma estão indicadas pelo número em algarismo romano (Tabela 11).

Um decréscimo significativo na resistência à compressão e no módulo de elasticidade foi observado nas espumas com adição de maiores quantidades de agente de expansão, o que pode ser relacionado com a diminuição da densidade e aumento do tamanho de célula. A medida que a estrutura fica maior, menos força é

necessária para causar deformação nestas espumas (THIRUMAL et al., 2008). Além disto, um aumento na quantidade de água também favorece a produção de grupos ureia, gerada pela reação da água com isocianato, responsáveis pelos segmentos rígidos nas espumas.

Os resultados de resistência à compressão e do módulo de elasticidade das espumas com diferentes quantidades de catalisador na formulação (Figuras 41a e 41b, respectivamente) mostraram que não ocorreram mudanças significativas destas propriedades com o aumento do teor de DBTDL, especialmente para as amostras com 4 e 6% de água, cujas variações estão dentro do erro experimental.

Comparando todas as formulações, observou-se que a espuma com melhor condutividade térmica foi formulada com 1% de DBTDL e 6% de água (Figura 40). Esta também apresentou uma baixa densidade aparente (Figura 387). No entanto, esta amostra apresentou uma baixa resistência à compressão e módulo de elasticidade, sugerindo que sua aplicação fique restrita ao isolamento de lugares que não receberão altas cargas. A espuma contendo 2% de DBTDL e 2% de água apresentou maior resistência à compressão e módulo de elasticidade (Figura 41), além de uma baixa densidade aparente de 37 kg m^{-3} . Por outro lado, a condutividade térmica deste material apresentou o maior valor ($0,021 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$), no entanto, a propriedade de isolamento deste material ainda esta na faixa de espumas de isolamento (ZHANG et al., 2014b).

Nanoestruturas também foram adicionadas às espumas com o poliols GCo como material de reforço em matrizes poliméricas, e têm potencial para melhorar as propriedades mecânicas, ópticas, dielétricas, dentre outras (PATRÍCIO et al., 2012; WU et al., 2007). A fim de incrementar as propriedades mecânicas, estas cargas foram adicionadas à formulação das espumas que apresentou maior valor de resistência a compressão (formulação II da Tabela 11) na primeira etapa da síntese das espumas, juntamente com o poliols, o surfactante, o catalisador e o agente de expansão, e homogeneizados sob vigorosa agitação. Em seguida, o isocianato foi adicionado, homogeneizado e as espumas com nanoestruturas foram obtidas. Os resultados das propriedades mecânicas das espumas GCo com adição de nanocristais de celulose (NCC), argila/nanocerâmica (NCE) e nanotubos de carbono (NTC) são mostrados na Tabela 13.

Observou-se que a adição das nanoestruturas aumentou a resistência à compressão das espumas com polioli GCo, em especial a adição de nanocristais de celulose. Estes resultados podem ser explicados devido a ação das nanoestruturas como um agente de nucleação no processo de crescimento da espuma, as quais também podem atuar como uma barreira a gases, melhorando as propriedades mecânicas das mesmas (CHUAYJULJIT; MAUNGCHAREON; SARAVARI, 2010)

Tabela 13. Propriedades mecânicas das espumas com polióis GCO com diferentes nanoestruturas.

Espuma	Resistência à compressão (kPa)	Módulo de elasticidade (kPa)
GCo	71,24 ± 42,13	8,81 ± 5,99
GCo (1% NCC)	126,72 ± 1,0	260,81 ± 39,1
GCo (1% NCE)	122,97 ± 29,8	209,17 ± 4,7
GCo (1% NTC)	75,12 ± 27,5	108,98 ± 27,2

5.3 Conclusões

Espumas rígidas de poliuretano foram sintetizadas a partir de um polioli produzido pela mistura física de óleo de mamona e glicerol bruto. O método de preparação do polioli é simples e não requer qualquer pré-tratamento das matérias primas. A melhor formulação foi obtida utilizando o polioli contendo 10% de glicerol bruto e 90% de óleo de mamona (m/m). A adição de 10% de glicerol ao óleo de mamona aumentou o conteúdo de hidroxilas do biopolioli na mesma extensão do que se o óleo tivesse sido pré-tratado para inserção de grupos OH em cada insaturação (C=C) do ácido ricinoleico.

O efeito do agente de expansão na síntese das espumas foi avaliado e os resultados mostraram que o aumento da quantidade de água causa uma diminuição da densidade, condutividade térmica, resistência à compressão e módulo de elasticidade. Estes comportamentos são devidos ao aumento do tamanho de célula.

A avaliação do efeito da quantidade de catalisador mostrou que com o aumento do conteúdo de DBTDL, observou-se uma diminuição na densidade e um

aumento na condutividade térmica, mas apenas uma pequena influencia na resistência à compressão e módulo de elasticidade.

A condutividade térmica das espumas ficaram entre 0,013 e 0,021 $\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, a resistência à compressão entre 50 e 170 kPa e o módulo de elasticidade entre 5 e 30 kPa. A densidade aparente variou entre 22 e 40 kg m^{-3} , que são propriedades adequadas para uso como isolantes térmicos.

A adição de nanoestruturas promoveu um acréscimo nas propriedades mecânicas das espumas formuladas com poliol GCo, em especial os nanocristais de celulose, que atuam como agente de nucleação.

6 PRODUÇÃO DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANO A PARTIR DE POLÓIS CONTENDO FIBRAS DE CURAUÁ LIQUEFEITAS

6.1 Introdução

As fibras vegetais são matérias primas bastante conhecidas na produção de fios, corda, sacos, tapetes, artefatos decorativos, etc e apresentam diversas vantagens como baixo custo, biodegradabilidade, reciclabilidade e atoxicidade. Nos últimos anos, devido ao grande interesse na síntese de biomateriais e diminuição da dependência de derivados do petróleo, os compósitos poliméricos utilizando fibras vegetais associados às resinas termofixas ou termoplásticas tem sido amplamente investigados (MOTHÉ; DE ARAUJO; WANG, 2009; SILVA; AQUINO, 2008). Estas fibras normalmente são usadas como agentes de reforço de diferentes matrizes poliméricas;

O curauá (*Ananas erectifolius*) é uma planta da família do abacaxi, que possui uma fibra altamente atrativa do ponto de vista econômico e tecnológico devido a fácil obtenção, à baixa densidade e elevada resistência mecânica. Esta bromélia é uma planta da Amazônia, cujas fibras são retiradas de suas folhas e possuem aspecto similar ao do sisal, porém são muito mais resistentes e mais macias. Atualmente, as fibras do curauá tem sido de grande interesse na indústria automobilística como potencial substituto da fibra de vidro, no reforço em materiais plásticos e em forros internos de alguns modelos de veículos (DE SOUZA JR. et al., 2010), destacando-se a Volkswagen que tem usado o curauá nos carros Fox e Polo para substituir as fibras de vidro, produzindo compósitos mais leves, resistentes e sustentáveis.

Alguns estudos estão relatados na literatura e utilizam a fibra de curauá na produção de compósitos de poliuretano, polietileno e poliéster para aplicações em que são requeridos materiais com alto módulo de armazenamento, em especial para as indústrias automotivas (CASTRO; RUVOLO-FILHO; FROLLINI, 2012; MONTEIRO et al., 2013; MOTHÉ; DE ARAUJO; WANG, 2009). A inserção das fibras de curauá nestes materiais promovem melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas devido à interação da sua estrutura, composta de microfibrilas, com as

matrizes poliméricas. Entretanto, os compósitos sempre apresentam defeitos especialmente na interface fibra-matriz em decorrência de serem multifásicos. Essa heterogeneidade causa uma redução no desempenho dos materiais, o que é indesejável. Trabalhar com fibras liquefeitas, quimicamente ligadas à matriz, é uma nova tendência da área.

Ressalta-se que a produção de espumas de poliuretano utilizando a fibra de curauá, no entanto, nunca foi investigada, e com base em suas excelentes propriedades um novo material com propriedades singulares pode ser sintetizado. Neste capítulo, espumas de poliuretano com diferentes formulações foram produzidas utilizando de polióis obtidos a partir do processo de liquefação das fibras de curauá. Portanto, o uso da fibra de curauá liquefeita e utilizada como biopoliol para síntese de espumas de poliuretano é um estudo inovador, capaz de valorizar esta fibra amazônica e obter materiais diferenciados.

6.2 Resultados e discussão

As fibras de curauá foram gentilmente cedida pela instituição CEAPAC (Centro de Apoio a Projetos de Ação Comunitária). Estas fibras foram cortadas com uma tesoura, para redução do tamanho ao máximo, e serem posteriormente liquefeitas utilizando glicerol como solvente de liquefação. Dois sistemas foram utilizados para fins comparativos: os sistemas de refluxo e da autoclave, sob as mesmas condições reacionais (temperatura de 120°C, 2% de ácido sulfúrico como catalisador durante 1 hora de reação e razão solvente/biomassa = 10:1). Após a reação, o produto foi filtrado e lavado com etanol, sendo que o filtrado e o resíduo foram secos na autoclave à 85°C, para obtenção do poliol e o cálculo do rendimento, respectivamente, conforme detalhado no procedimento experimental desta tese, capítulo 2.

Os resultados dos rendimentos destes experimentos são mostrados na Tabela 14. O emprego do sistema da autoclave aumentou significativamente o rendimento da liquefação, o que pode ser explicado pelo aumento da pressão (1,96 bar \approx 1,94 atm) quando comparado com o sistema de refluxo (1 atm). No entanto, apesar da grande melhoria no rendimento, ainda obteve-se uma baixa taxa de

liquefação da fibra (35,5%). Esta fibra tem uma resistência mecânica similar à resistência das fibras inorgânicas, tem elevada cristalinidade (66%) e elevado teor de holocelulose e α -celulose, além do baixo teor de lignina, o que lhe confere propriedades tão excepcionais. A baixa taxa de liquefação, portanto, pode ser explicada devido a alta resistência desta fibra aliada ao seu alto teor de celulose e cristalinidade, considerando que a liquefação da celulose cristalina é a etapa limitante no processo de liquefação da biomassa (HU; LUO; LI, 2014).

Tabela 14. Rendimento da liquefação da fibra de curauá utilizando diferentes sistemas.

Sistema	Rendimento (%)
Refluxo	19,02
Autoclave	35,51

O polioliol obtido através do sistema da autoclave foi então o escolhido para as etapas de caracterização do polioliol e para a produção das espumas de poliuretano.

6.2.1 Caracterização do polioliol

Os espectros na região do infravermelho da fibra de curauá, do glicerol e do polioliol obtido através de sua liquefação são mostrados na Figura 42, a fim de permitir uma avaliação comparativa destes precursores das espumas poliuretânicas. Observam-se as bandas majoritárias da estrutura celulósica e da lignina presentes na biomassa. A banda em 3436 cm^{-1} corresponde às ligações dos grupos OH aromáticos e alifáticos. Estas devem ser tanto da parte solúvel da fibra, quanto do glicerol. Em 2923 e 2854 cm^{-1} , referente ao estiramento dos grupos metila e metileno, bem menos intensos na fibra de curauá do que no polioliol, o que pode ser explicado devido ao processo de liquefação, o qual decompõe as macromoléculas da fibra em moléculas menores, aumentando-se a quantidade destes grupos. No caso do glicerol, estes sinais são menos intensos do que o sinal do OH em 3500 cm^{-1} , diferentemente do polioliol liquefeito. O estiramento e vibração C=O dos grupos carbonila e acetila da hemicelulose são observados em uma banda centrada em 1729 cm^{-1} , mais intensa no espectro da fibra. A banda em 1631 cm^{-1} refere-se ao anel aromático de lignina e entre 1596 e 1506 vibração do esqueleto aromático. A

deformação dos grupos C-H, CH₂ e metileno da celulose são observadas em 1454, 1348 e 1320 cm⁻¹, respectivamente. Em 1247 cm⁻¹ pode ser observada a banda atribuída aos grupos metoxila da lignina. Uma banda intensa em 1089 cm⁻¹ é correspondente ao estiramento dos grupos C-O da celulose e também do glicerol, por isto é a banda mais intensa no espectro da fibra liquefeita. A vibração dos grupos C-H no anel aromático é observada em torno de 889 cm⁻¹ (HASSAN; SHUKRY, 2008; XIE et al., 2014).

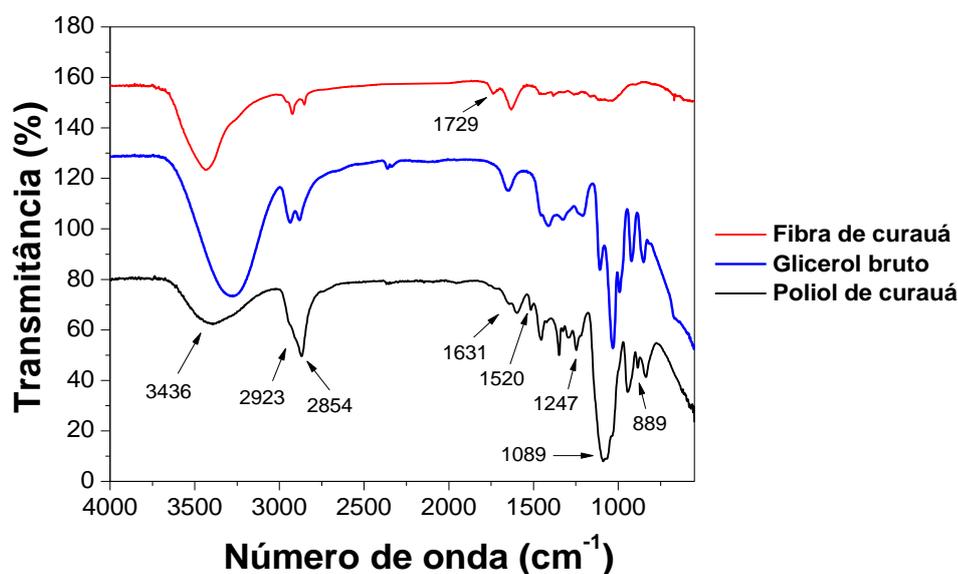


Figura 42. Espectros na região do infravermelho da fibra de curauá e do polioli obtido a partir da liquefação da fibra de curauá.

Os resultados da análise termogravimétrica do polioli obtido a partir da liquefação da fibra de curauá e do glicerol bruto são apresentados na Figura 43, cujos perfis térmicos são bastante similares, o que pode ser atribuído a alta quantidade de solvente (glicerol) utilizado na reação. As curvas mostram dois principais eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorre entre 35 e 100°C, refere-se a perda de água e de voláteis, provenientes do solvente utilizado na produção do glicerol (metanol) e do solvente de lavagem do polioli (etanol). O segundo evento, observado entre 120 e 220°C, é atribuído a degradação das moléculas de celulose do curauá e à decomposição do glicerol e ésteres metílicos de ácidos graxos, presentes no glicerol por este ser um coproduto da produção de biodiesel (LUO et al., 2013). Um pequeno evento, centrado em 350°C na curva DTG

do polioliol, corresponde a cerca de 15% de material extraído da fibra de curauá, conforme mostrado pelo pico no DTG.

O teor de hidroxila e viscosidade do polioliol obtido a partir da liquefação das fibras de curauá foram mensurados, e os resultados foram de 205 mg KOH g⁻¹ e 509 mPa s⁻¹, respectivamente. Devido a metodologia empregada, da solubilização da biomassa através da fragmentação das macromoléculas da fibra de curauá, e com bases nestes valores indicam que este polioliol poderá produzir espumas flexíveis e de alta resiliência (VILAR, 2004).

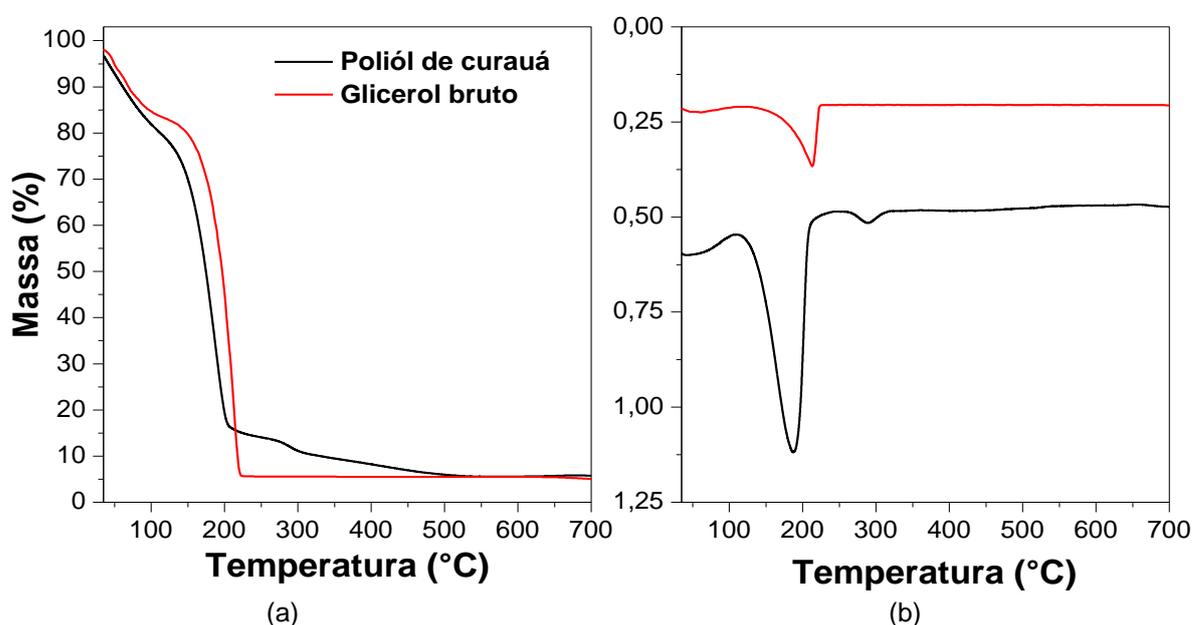


Figura 43. (a) TG e (b) DTG do glicerol e do polioliol obtido a partir da liquefação da fibra de curauá.

6.2.2 Caracterização das espumas

As espumas foram sintetizadas com base na formulação padrão, que é aquela contendo razão NCO/OH=1,1, 2% de catalisador (DBTDL), 2% de agente de expansão (água) e 2% de surfactante. O efeito da razão molar NCO/OH (NCO/OH = 1,1 e 1,5) e da quantidade de catalisador (2 e 6% massa polioliol/massa catalisador) nas propriedades das espumas foi estudado e os resultados serão discutidos a seguir.

Os espectros na região do infravermelho das espumas são mostrados na Figura 44 e as bandas características dos uretanos foram identificadas. A banda de alta intensidade em 3402 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento N-H dos uretanos. As duas

bandas em 2925 e 2854 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C-H e vibração dos grupos O-CH₂. A banda referente à presença do hidrogênio ligados aos grupos N-H e C=O do uretano é observada em 1720 cm^{-1} . A banda em 1512 cm^{-1} é atribuída a deformação N-H. A deformação dos grupos CH₃ e as deformações da ligação C-O-C são observadas em 1411, 1213 e 1068 cm^{-1} , respectivamente. Em torno de 2270 cm^{-1} foi observada a presença a banda correspondente à presença de isocianato livre, o que pode ser explicado pelo excesso deste reagente na formulação das espumas (ABDEL HAKIM et al., 2011; DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, 2010).

Não foram observadas mudanças significativas nos espectros das espumas com aumento da razão molar NCO/OH nem com aumento da quantidade de catalisador.

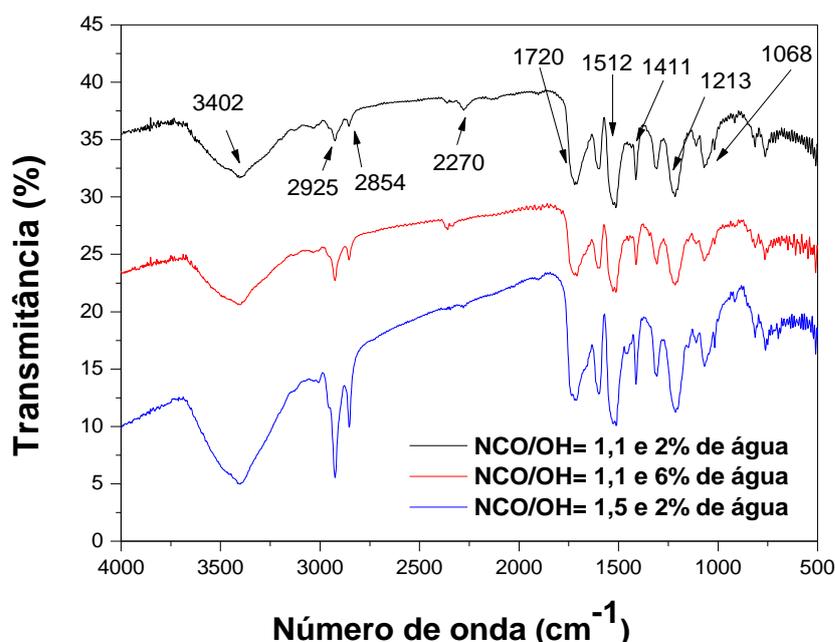


Figura 44. Espectros na região do infravermelho das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações.

A densidade aparente e as propriedades mecânicas das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações são mostradas na Tabela 15. Na Figura 45 são apresentadas as curvas de tensão *versus* deformação das espumas com diferentes quantidades de catalisador e isocianato, as quais apresentaram curvas típicas de materiais macios e elásticos (VILAR, 2004).

Observou-se uma diminuição da densidade e aumento do módulo de elasticidade com o aumento o teor de água, o que pode ser explicado pelo aumento da liberação de CO₂ resultante da reação da água (agente de expansão) com isocianato, conseqüentemente, propiciando a formação de células maiores na etapa de crescimento da espuma (THIRUMAL et al., 2008). Além disto, a formação de ureia, coproduto da reação do isocianato com a água, também é favorecida pelo aumento da teor de agente de expansão, e conseqüentemente, a espuma com maior teor de agente de expansão na sua composição é menos densa e mais rígida.

Tabela 15. Propriedades das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações.

Formulação	Densidade (kg m³)	Resistência a 10% compressão (kPa)	Módulo de Young (kPa)
NCO/OH = 1,1 e 2% água	103,1 ± 2	0,01	0,15
NCO/OH = 1,1 e 6% água	97,9 ± 3	0,05	0,45
NCO/OH = 1,5 e 2% água	88,5 ± 2	0,76	2,35

A influência da razão molar NCO/OH também foi avaliada, conforme mostrado na Tabela 15. Observou-se uma diminuição da densidade e um aumento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade com o aumento da razão NCO/OH. Estes resultados podem ser explicados pela maior produção de ureia e conseqüentemente dos segmentos rígidos (ligações cruzadas), com ao aumento da quantidade de isocianato, favorecendo a diminuição do tamanho das células e o aumento da rigidez (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016).

A partir da análise dos perfis destas curvas pode-se perceber que com o aumento da razão NCO/OH de 1,1 para 1,5 (linha preta e linha azul, respectivamente) na formulação, a espuma se tornou mais rígida, evidenciado pelo aumento da tensão para os valores iniciais da deformação. Já o aumento na quantidade de água na formulação como agente de expansão, de 2 para 6% (linha preta e linha vermelha, respectivamente), aumentou-se a flexibilidade da espuma, conforme observado no gráfico, pois houve grande deformação com pequenas tensões. Estes comportamentos podem ser explicados devido ao incremento dos grupos ureia e biureto, formados a partir da reação do isocianato com a água, que

são responsáveis pelos segmentos rígidos nas espumas (SZYCHER, 2012; VILAR, 2004).

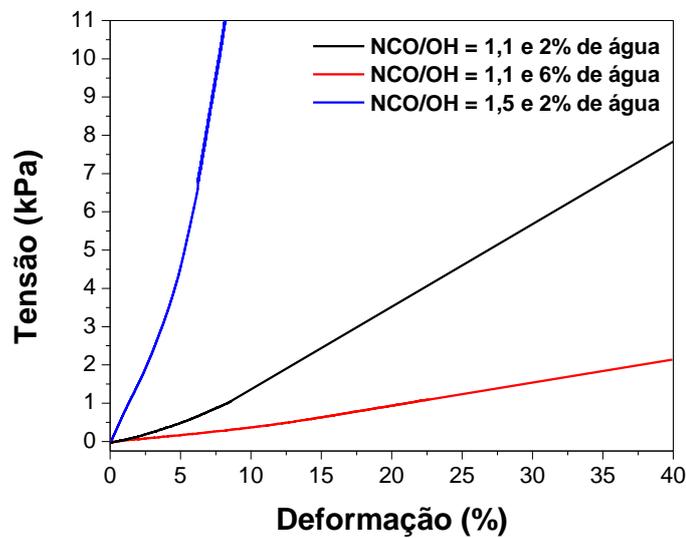


Figura 45. Gráficos de tensão versus deformação das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações.

As imagens obtidas por microscopia óptica de espumas produzidas a partir dos polióis de curauá com diferentes razões molares NCO/OH e teores de agente de expansão são mostrados na Figura 46. As espumas apresentaram células de formato elíptico. Observou-se que as células se tornaram maiores e heterogêneas com o aumento da quantidade de agente de expansão. Estes resultados estão de acordo com os dados de densidade, uma vez que o maior conteúdo de água causa um aumento na produção de gás, formando células maiores e menos densas, conforme discutido anteriormente.

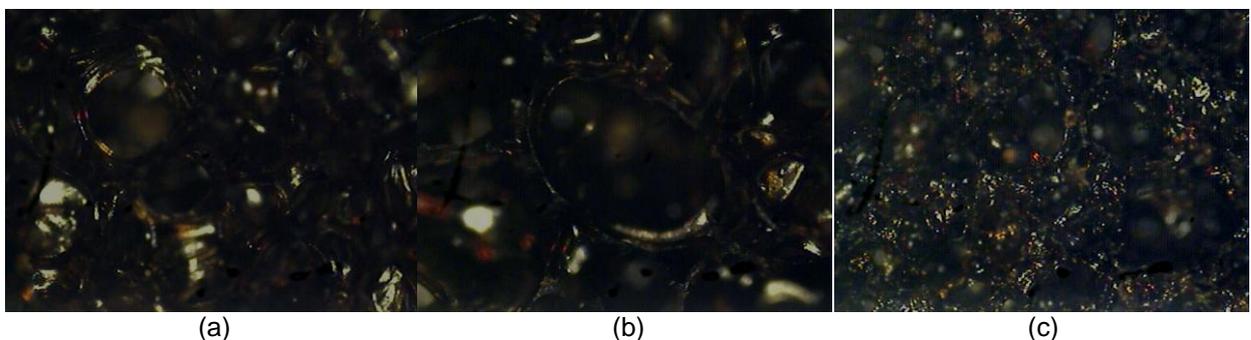


Figura 46. Imagens obtidas por microscopia óptica das espumas obtidas com polioli de curauá com diferentes formulações: (a) NCO/OH = 1,1 e 2% de água; (b) NCO/OH = 1,1 e 6% de água; (c) NCO/OH = 1,5 e 2% de água

Com o aumento da quantidade de isocianato, o tamanho das células diminuiu, o que indica que ocorreu o aumento das ligações cruzadas devido a maior reticulação e formação de maior teor de segmentos rígidos, formados a partir da reação do isocianato com a água.

6.3 Conclusões

Devido a composição e resistência da fibra de curauá, o processo de liquefação desta fibra não apresentou rendimentos elevados. O rendimento máximo foi de 36 e 19% utilizando o sistema da autoclave e refluxo, respectivamente. A liquefação da fibra de curauá é uma metodologia inédita, a qual possibilitou a solubilização parcial das fibras para obtenção de uma espuma homogênea.

Espumas flexíveis foram preparadas utilizando o poliálcool obtido pelo sistema da autoclave, a fim de avaliar o efeito da razão molar NCO/OH e quantidade do agente de expansão (água). Com incremento da quantidade de isocianato na formulação, observou-se uma diminuição na densidade e um aumento na resistência à compressão devido a maior reticulação da estrutura polimérica. Aumentando-se a quantidade de água, houve uma diminuição da densidade e um aumento da resistência à compressão e do módulo de elasticidade. Estes resultados podem ser explicados pela maior quantidade de ligações cruzadas devido ao aumento da formação de ureia, que é responsável pelos segmentos rígidos da espuma.

Acredita-se que estudos mais aprofundados possam permitir uma maior eficiência na liquefação das fibras de curauá e a formação de espumas de qualidades superiores.

7 PRODUÇÃO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A PARTIR DA LIQUEFAÇÃO DA POLPA DE MACAÚBA

7.1 Introdução

A preocupação com a exaustão das reservas de petróleo, além dos problemas ambientais gerados por seu uso, tem impulsionado a busca de tecnologias verdes como o uso de polióis de origem renovável que possam substituir parcial ou totalmente os derivados petroquímicos em formulações de poliuretanos. A biomassa lignocelulósica é considerada a fonte renovável mais abundante do mundo, pois pode ser produzida a partir de resíduos de plantações, florestais, gramíneas, etc e tem sido amplamente estudada como matéria prima para produção de biopolióis (HU; LUO; LI, 2014).

O processo de conversão da biomassa sólida em um poliól líquido a pressão atmosférica, denominado liquefação, tem sido relatado um método bastante eficiente e geralmente conduzido a elevadas temperaturas (150 - 250°C) utilizando diversos solventes orgânicos na presença de um catalisador. Dentre os solventes utilizados, o glicerol bruto, um coproduto de biodiesel, é um solvente renovável e sustentável que possui grande potencial para reduzir o custo de produção dos biopolióis e das espumas (HU; WAN; LI, 2012; LEE et al., 2016).

A liquefação de diversas biomassas utilizando glicerol bruto como solvente, como madeira, palha de milho, palha de soja, bagaço, etc, produz polióis que exibem propriedades promissoras para produção de espumas de poliuretano, comparáveis às dos análogos petroquímicos. Este comportamento pode ser justificado devido às impurezas contidas neste glicerol, que auxilia na solubilização e são importantes na obtenção de polióis com números de hidroxilas e massa molar apropriados para aplicações em sínteses de espumas (HU; LI, 2014b).

Dentre as biomassas de interesse no Brasil, a macaúba tem-se destacado bastante promissora para produção de biocombustíveis. A macaúba (*Acrocomia aculeata*), é uma palmeira nativa, da família botânica *Palmae* e pode ser encontrada em quase todas as regiões do território brasileiro. Nos últimos anos, o óleo de

macaúba, extraído da polpa (mesocarpo) e da amêndoa, tem chamado bastante atenção devido a sua alta produtividade e qualidade, e por esta razão vem sendo estudado no processo de obtenção do biodiesel e bioquerosene de aviação (HIANE et al., 2005; SILVA et al., 2016). Com a extração do óleo são geradas toneladas de resíduo da polpa de macaúba, que compõe a maior parte do fruto, e atualmente não há uma aplicação industrial específica para este co produto, o que despertou interesse no nosso grupo de pesquisa (AZEVEDO FILHO; COLOMBO; BERTON, 2012).

Apesar de diversos estudos sobre aplicação dos componentes do fruto da macaúba, não há relatos na literatura sobre a utilização dos derivados do fruto da macaúba (polpa e endocarpo) para produção de espumas e/ou biopolióis. Neste capítulo, o processo de liquefação da polpa de macaúba para obtenção de polióis para síntese de espumas de poliuretano é avaliado a fim de adicionar valor a este resíduo, agregando receita e reduzindo então os custos dos biocombustíveis (SILVA et al., 2016). Ressalta-se que a questão de preço é um dos principais gargalos para a produção dos biocombustíveis, especialmente o bioquerosene de aviação e biodiesel, e por esta razão a importância de se agregar valor aos coprodutos e resíduos gerados nestes processos.

Neste trabalho, diferentes condições reacionais (quantidade e tipo de catalisador, tempo de reação e razão molar biomassa/solvente de liquefação) foram avaliadas para produção dos polióis a serem usados para síntese das espumas de poliuretano, que foram formuladas. Investigou-se também o efeito dos tipos e quantidades de agente de expansão, razão molar NCO/OH e do tipo e quantidade de catalisador na produção das espumas a partir deste biopoliol. As propriedades de espumas de poliuretano produzidas a partir de uma blenda do poliol da polpa da macaúba (contendo o resíduo de macaúba insolúvel) com um poliol derivado do óleo de mamona também foram avaliadas. Estes materiais produzidos a partir da liquefação da polpa de macaúba são inéditos na literatura e os estudos realizados deverão ser reportados em periódico internacional.

7.2 Resultados e discussão

Inicialmente foi feito o estudo para escolher o melhor sistema a ser utilizado na liquefação da polpa da macaúba: refluxo ou autoclave, conforme detalhado no capítulo 2 desta tese. A biomassa (polpa de macaúba), o solvente de liquefação (glicerol bruto) e o catalisador (ácido sulfúrico) foram submetidos às mesmas condições reacionais (120°C utilizando 2% de catalisador durante 1 hora de reação e razão solvente/biomassa = 10:1). O poliol produzido utilizando o sistema de refluxo apresentou rendimento de 40%, enquanto o poliol produzido na autoclave, obteve em torno de 65% de rendimento. O aumento do rendimento observado pelo uso do sistema da autoclave na produção do poliol pode ser explicado pelo aumento da pressão do sistema (1,96 bar \approx 1,94 atm) quando comparado com o sistema de refluxo (1 atm), acarretando maior degradação da biomassa. Por esta razão, o sistema da autoclave foi escolhido para os testes de liquefação da polpa da macaúba.

Devido ao grande número de variáveis a serem estudadas, foi utilizado o planejamento fatorial para o planejamento dos experimentos. Esta metodologia se baseia na estatística e possibilita a investigação das influências de todas as variáveis experimentais relevantes e os efeitos de interação nas respostas (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Portanto, a avaliação dos parâmetros que influenciam no rendimento da reação de liquefação de biomassa foi realizada utilizando um planejamento fatorial completo com ponto central com duas variáveis e três níveis (2^3), com três repetições no ponto central, conforme mostrado na Tabela 16.

Tabela 16. Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central utilizado nos experimentos de liquefação da macaúba.

Variáveis		Níveis		
		-1	0	+1
C	Quantidade de catalisador (%)	2	5	7
t	Tempo de reação (h)	0.5	1	1.5
R	Razão biomassa/solvente (m/m)	2:1	3.5:1	5:1

As variáveis estudadas foram a quantidade de catalisador (2; 4,5 e 7% w/w), o tempo de reação (0,5; 1 e 1,5 h) e a razão biomassa/solvente de liquefação (2:1, 3,5:1 e 5:1), referida nas Figuras como razão bio:solv, cujos valores foram escolhidos com base em testes preliminares e são similares aos encontrados na literatura

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos a partir dos experimentos do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central utilizando ácido sulfúrico como catalisador na reação de liquefação da polpa de macaúba. O rendimento, que consiste na porcentagem mássica da biomassa sólida que foi liquefeita, é o fator de resposta que retrata a eficiência do processo de liquefação.

Tabela 17. Planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central utilizando catalisador ácido para seleção das variáveis.

Experimento	C (%)	t (h)	R (m/m)	Rendimento (%)
1	2	0,5	2:1	48,3
2	7	0,5	2:1	52,9
3	2	1,5	2:1	54,4
4	7	1,5	2:1	55,1
5	2	0,5	5:1	32,1
6	7	0,5	5:1	50,6
7	2	1,5	5:1	51,6
8	7	1,5	5:1	59,6
9	4,5	1,0	3.5:1	69,1
10	4,5	1,0	3.5:1	67,2
11	4,5	1,0	3.5:1	68,8

Os rendimentos da liquefação variaram entre 32 e 69% e observou-se que o maior valor foi obtido nas condições do ponto central, ou seja, com as condições do nível zero (Tabela 16). Já o menor valor foi observado com menor quantidade de catalisador (2%), menor tempo reacional e maior razão molar solvente de liquefação/biomassa.

O diagrama de Pareto foi plotado a partir dos resultados destes experimentos a fim de verificar a influência das variáveis e de suas interações na liquefação da polpa de macaúba (Figura 4). O nível de significância (α) considerado foi de 0,05 (nível de confiança de 95%) e pode-se observar que todos os fatores foram estatisticamente significativos para a referida reação. Com base na análise dos resultados do diagrama de Pareto, foi observado que a quantidade de catalisador e tempo de reação foram os fatores mais significativos na liquefação da polpa de macaúba. As interações entre as variáveis também se mostraram significativas. As variáveis com sinal positivo no diagrama (catalisador e tempo) indicam a necessidade do aumento destas quantidades na etapa de otimização, e aquela com sinal negativo (razão biomassa/solvente) indica a sua diminuição.

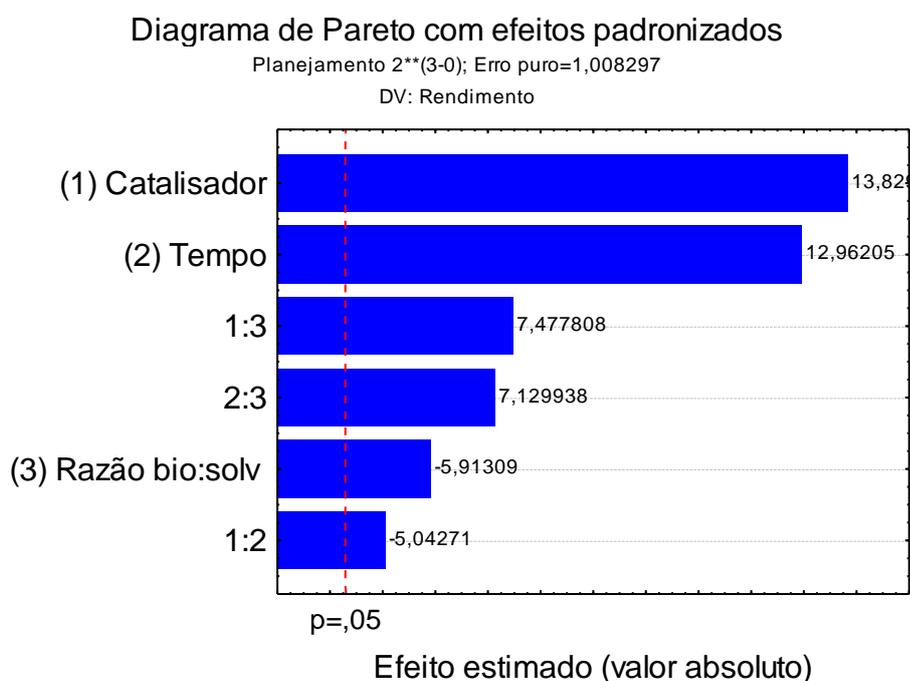


Figura 47. Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2³ com ponto central utilizando catalisador ácido.

O uso de um catalisador básico (hidróxido de sódio) também foi avaliado na reação de liquefação da polpa de macaúba utilizando as mesmas condições dos experimentos realizados na liquefação com catalisador ácido. Os valores de rendimentos obtidos a partir destes experimentos de liquefação a partir do planejamento fatorial completo 2³ com ponto central são mostrados na Tabela 18.

Os resultados de rendimentos variaram entre 10 e 50%. O menor valor foi obtido no experimento com maior quantidade de catalisador (7%), menor razão solvente de liquefação/biomassa (2:1) e maior tempo reacional (1,5 horas). Já a melhor condição foi observada para menor quantidade de catalisador (7%), menor razão solvente de liquefação/biomassa (2:1) e maior tempo reacional (1,5 horas).

Tabela 18. Planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central utilizando catalisador básico para seleção das variáveis.

Experimento	C (%)	t (h)	R	Rendimento (%)
1	2	0,5	2:1	17,7
2	7	0,5	2:1	18,8
3	2	1,5	2:1	49,7
4	7	1,5	2:1	10,5
5	2	0,5	5:1	22,2
6	7	0,5	5:1	36,5
7	2	1,5	5:1	45,2
8	7	1,5	5:1	27,5
9	4,5	1,0	3.5:1	44,1
10	4,5	1,0	3.5:1	23,1
11	4,5	1,0	3.5:1	43,3

Os resultados destes experimentos foram plotados no diagrama de Pareto (Figura 48) com nível de significância de 0,05 (nível de confiança de 95%) e observou-se que todos os fatores foram estatisticamente significativos para a reação de liquefação utilizado hidróxido de sódio como catalisador, assim como observado utilizando catalisador ácido. Observou-se que a interação entre a quantidade de catalisador com o tempo de reação foi o efeito mais significativo, o qual apresentou maior valor absoluto quando comparado com as demais variáveis.

Diagrama de Pareto com efeitos padronizados

Planejamento 2**(3-0); Erro puro =,1339221

DV: Rendimento

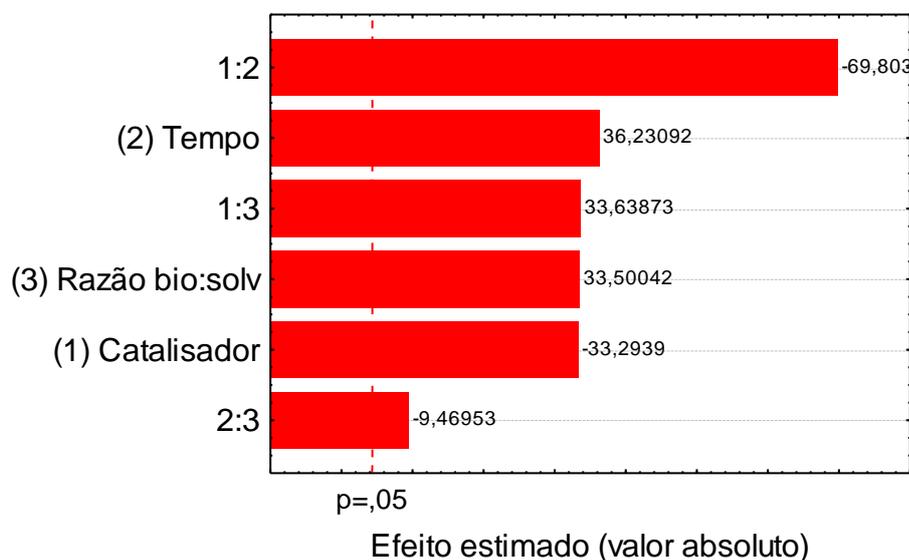


Figura 48. Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central utilizando catalisador básico.

A partir dos resultados de rendimento obtidos nos experimentos utilizando o planejamento fatorial (Tabelas 17 e 18), foi possível observar resultados de rendimentos menores na liquefação básica quando comparado com os dados obtidos na liquefação da biomassa utilizando catálise ácida. Por esta razão, o catalisador ácido foi escolhido para etapa de otimização e construção da superfície de resposta, a fim de aumentar a eficiência da liquefação da polpa da macaúba e obter-se poliois para síntese das espumas.

A metodologia de superfície de resposta é construída a partir de modelos matemáticos empíricos que empregam funções que descrevem o sistema visando atingir uma região ótima (máximo e mínimo), e assim, permitindo encontrar as condições experimentais que maximizam o fator de resposta, no caso o rendimento da liquefação (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Os níveis e as variáveis estudadas nesta etapa são mostradas na Tabela 19, em que conforme indicado pelos dados da Figura 46, aumentou-se a quantidade de catalisador e o tempo de reação e diminuiu-se a razão solvente/biomassa.

Tabela 19. Variáveis e níveis utilizados no planejamento composto central modelo quadrático esférico nos experimentos de otimização da liquefação da macaúba.

Variáveis		Níveis				
		-1,68	-1	0	1	1,68
C	Quantidade de catalisador (%)	3,64	5	7	9	10,36
t	Tempo de reação (h)	0,66	1	1,5	2	2,34
R	Razão biomassa/solvente (m/m)	0,66	1	1,5	2	2,34

A Tabela 20 mostra os resultados de liquefação da polpa de macaúba obtidos a partir dos experimentos do planejamento composto central. O rendimento da liquefação com melhores resultados manteve-se em torno de 75%, o que indica que para maiores valores de rendimentos serem obtidos, é necessário o estudo de outras variáveis, como temperatura, por exemplo. Este parâmetro não foi estudado neste trabalho uma vez que utilizamos a autoclave em sua condição máxima de temperatura e pressão (120°C e 1,94 atm). Deve-se lembrar que este sistema de liquefação mostrou ser muito mais eficiente do que o sistema de refluxo, conforme discutido anteriormente.

A influência de cada variável (quantidade de catalisador, tempo de reação e razão molar solvente/biomassa) em relação ao rendimento da liquefação da polpa de macaúba foi avaliada através dos gráficos de superfície de resposta, conforme mostrado nas Figura 49. A partir da análise destes dados, foi possível observar que há uma condição ótima para maiores rendimentos de liquefação da polpa da macaúba, que correspondem aos polióis do ponto central (15, P16 e P17), cujas condições são 7% de catalisador, 90 minutos de reação e razão solvente/biomassa = 1,5, que apresentou 75% de rendimento de liquefação. Este poliol, denominado LMP, foi escolhido para os estudos de otimização da formulação da espuma, que será discutida detalhadamente no tópico 7.2.2.

Tabela 20. Planejamento composto central esférico para construção da superfície de resposta.

Experimento	C (%)	t (h)	R (m/m)	Rendimento (%)
1	5	1	1	60,0
2	9	1	1	58,0
3	5	2	1	68,5
4	9	2	1	63,6
5	5	1	2	51,1
6	9	1	2	49,1
7	5	2	2	50,4
8	9	2	2	64,5
9	3,64	1,5	1,5	73,0
10	10,36	1,5	1,5	62,8
11	7	0,66	1,5	63,7
12	7	2,34	1,5	73,5
13	7	1,5	0,66	58,1
14	7	1,5	2,34	67,7
15	7	1,5	1,5	70,4
16	7	1,5	1,5	74,9
17	7	1,5	1,5	73,1

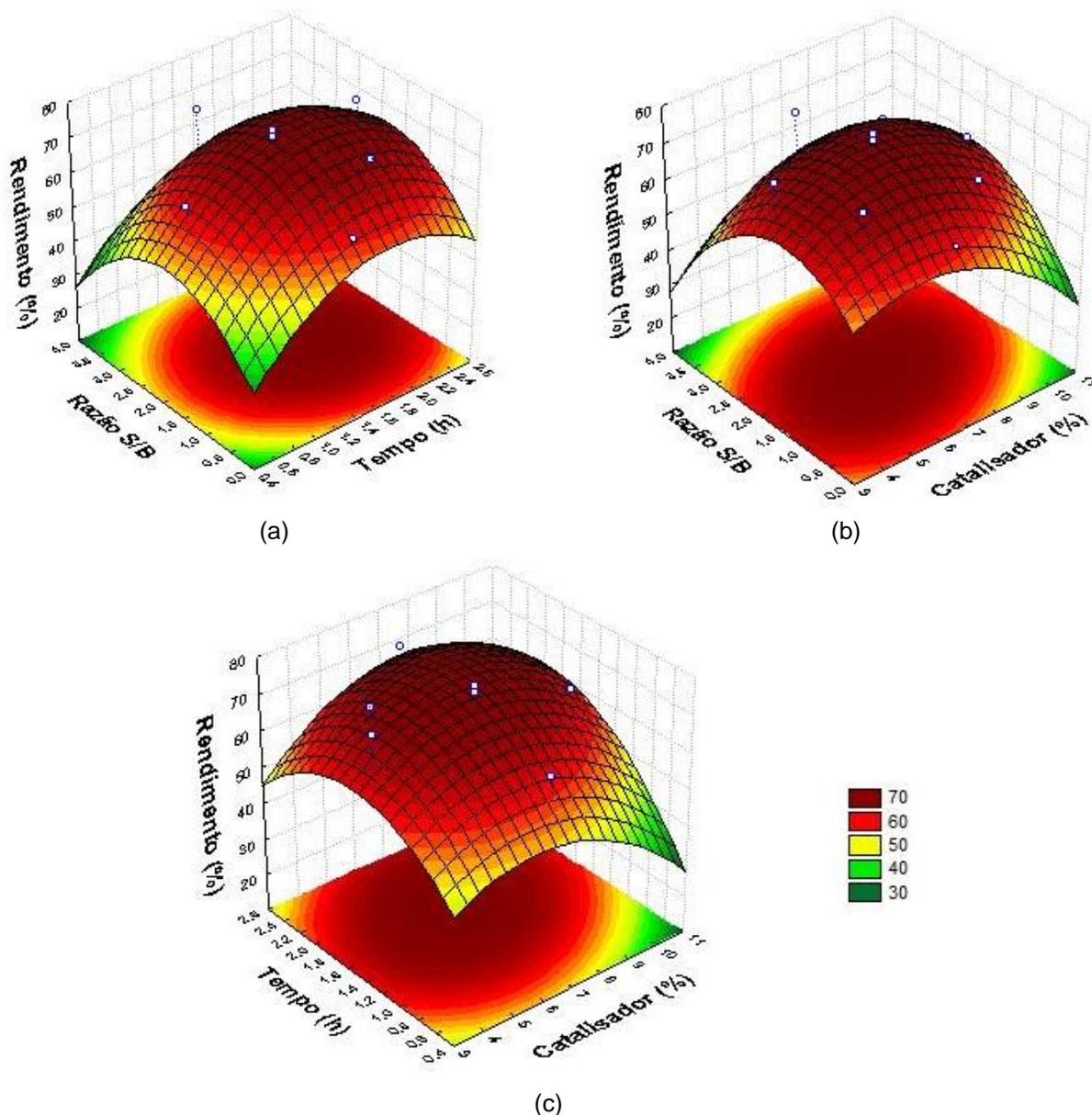


Figura 49. Superfície de resposta para liquefação da polpa de macaúba.

7.2.1 Caracterização dos polióis

Os espectros obtidos na região do infravermelho dos polióis do experimento 1 (P1) ao experimento 15 (P15), conforme dados da Tabela 20, são apresentados na Figura 50. Bandas de média intensidade são observadas entre 3400 e 3200 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento dos grupos OH. A presença de grupos C-H é atribuída às bandas em torno de $3000 - 2760\text{ cm}^{-1}$, que indicam a presença de hidrocarbonetos alifáticos e aos estiramentos da ligação C-H, e entre 1090 e 950 cm^{-1} são

observadas bandas correspondentes às ligações C-H fora do plano. Os estiramentos dos grupos C=O em aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos derivados da estrutura da hemicelulose são evidenciados nas bandas centradas entre 1840 e 1550 cm^{-1} . Estas bandas centradas em aproximadamente 1730 cm^{-1} apresentaram diferentes intensidades nos espectros, confirmando que as condições de liquefação modificam a estrutura dos polióis, que podem se fragmentar e repolimerizar, formando polióis com diferentes composições. As bandas entre 1580 e 1280 cm^{-1} são atribuídas a vibração do esqueleto aromático, a deformação dos grupos C-H combinado com a vibração do anel aromático e a presença dos grupos metoxila da lignina. As bandas em 1458 e 1400 cm^{-1} também são atribuídas aos grupos metileno e vibração CH_2 da celulose, e algumas mudanças no formato destas bandas no espectro dos polióis variando as condições reacionais. Entre 890 a 820 cm^{-1} são observadas as bandas correspondentes a presença dos anéis aromáticos (WANG et al., 2009; XIE et al., 2014).

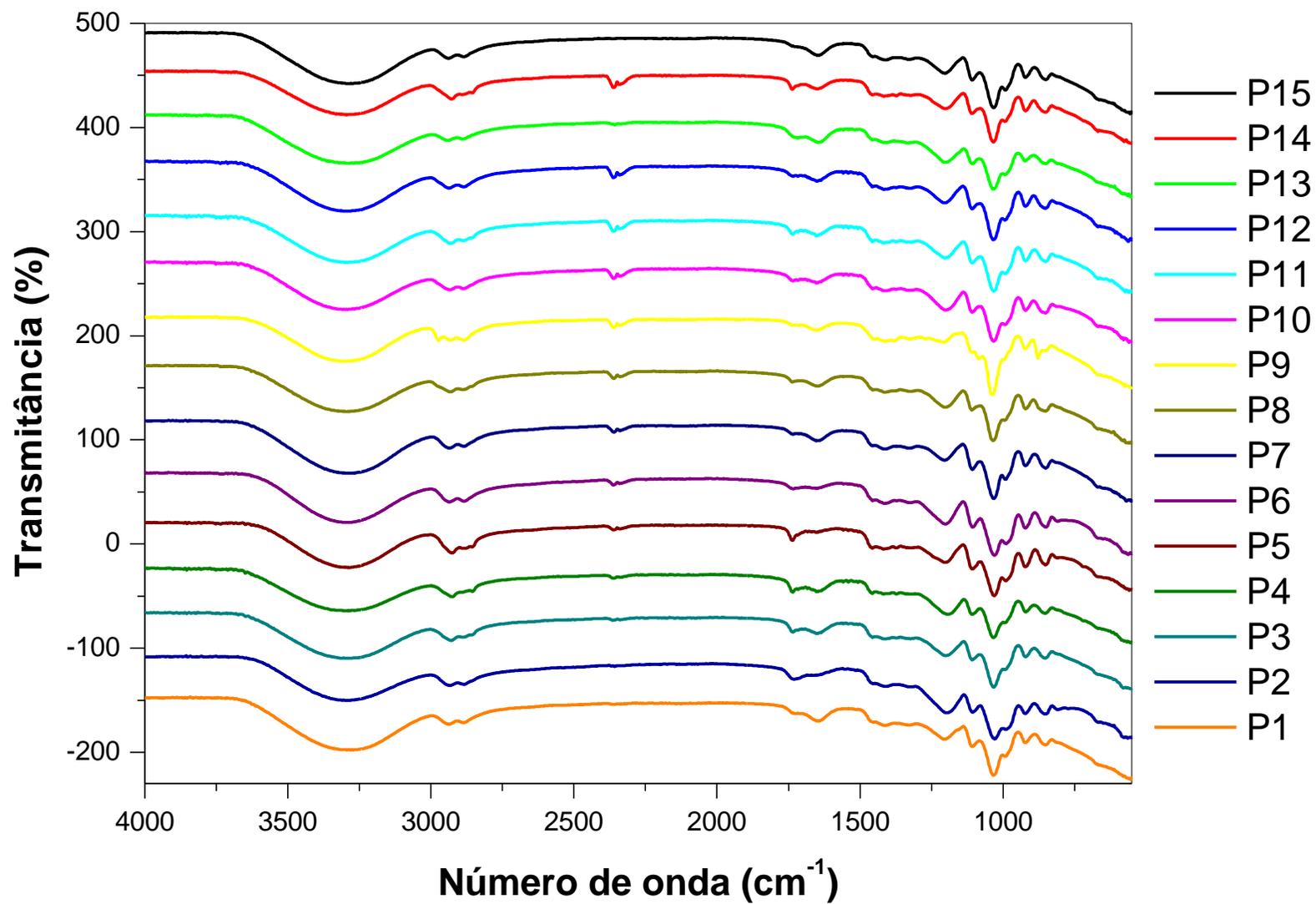


Figura 50. Espectros dos polióis obtidos pelo método da superfície de resposta

O número de hidroxila dos polióis produzidos foi mensurado e o resultado desta dosagem é mostrado na Figura 51. A média dos valores de número de hidroxila dos polióis foi de 561 mg KOH g⁻¹, cujo menor e maior valor obtidos foram de 435 e 732 mg KOH g⁻¹, respectivamente. Observando-se a relação entre o número de hidroxila com as variáveis avaliadas, pode-se perceber que há uma tendência em se obter números de hidroxila maiores com menores quantidades de catalisador, menores tempos de reação e maiores razões molares solvente/biomassa. Este comportamento pode ser explicado pelas interações entre as variáveis, favorecendo as reações de recondensação dos fragmentos que são favorecidas para reações com quantidades muito altas de catalisador (maiores que 4% massa), tempos de reação maiores que 90 minutos e razão molar solvente/biomassa < 3:1 (HU; LUO; LI, 2014).

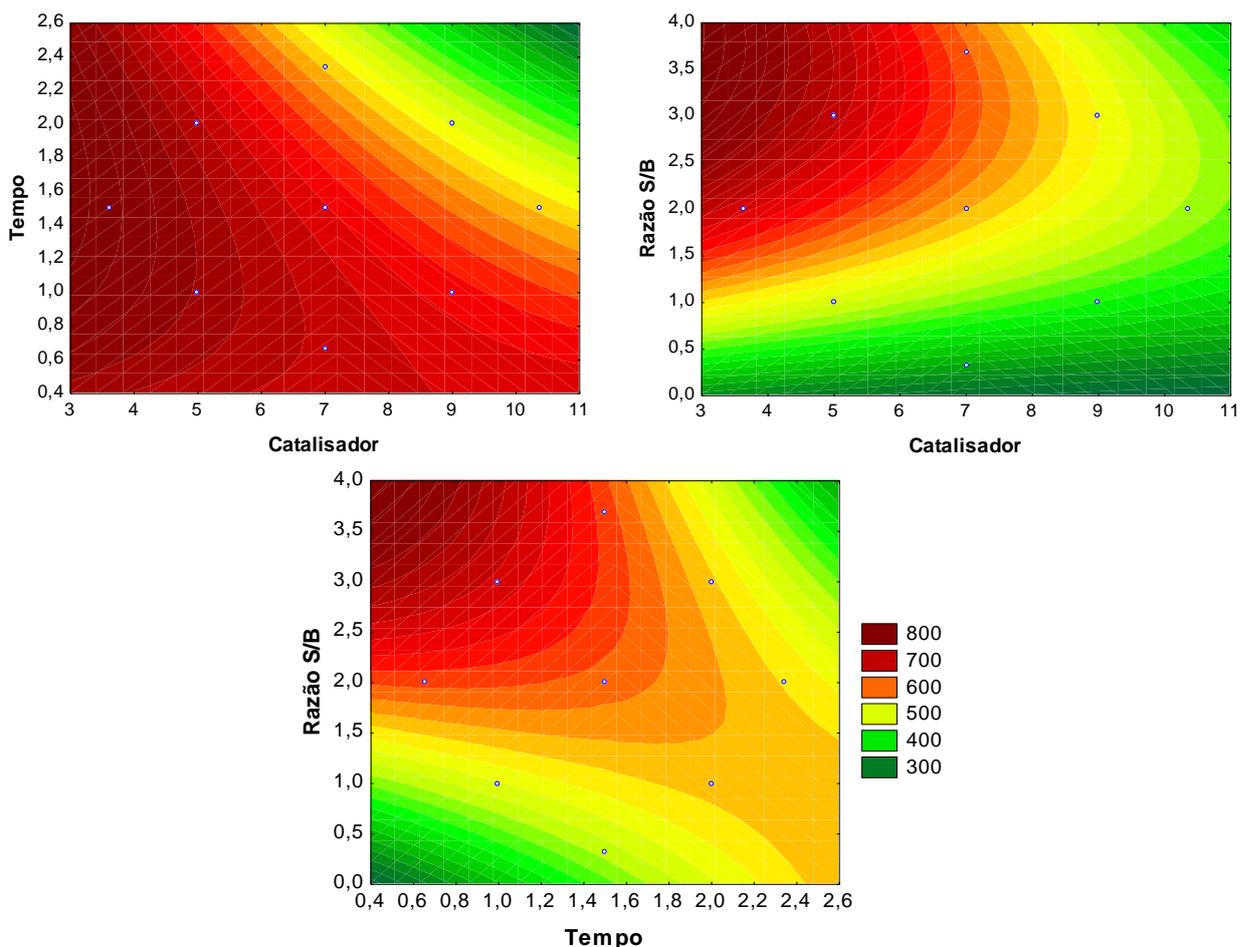


Figura 51. Influência do número de hidroxila com as variáveis do sistema de liquefação.

Os valores de número de hidroxila dos polióis obtidos via liquefação da polpa de macaúba indicam que as espumas produzidas com estes polióis serão rígidas.

7.2.2 Caracterização das espumas

As espumas foram sintetizadas conforme o procedimento experimental descrito no capítulo 2 desta tese. A otimização da formulação foi feita a partir do poliol com maior rendimento na liquefação da polpa de macaúba (poliols 15, 16 e 17 = 75% rendimento). O efeito da razão molar NCO/OH (1,1, 1,5 e 2,0), da quantidade (2 e 4%) e tipo de catalisador (água e ciclopentano), da quantidade (1 e 2%) e tipo (DBTDL e DABCO) de catalisador e da quantidade de surfactante (2 e 4%) foram avaliados. A espuma considerada padrão foi sintetizada com razão molar NCO/OH=1,1, 2% de catalisador (DBTDL), 2% de agente de expansão (água) e 2% de surfactante, conforme sumarizado na Tabela 21.

Tabela 21. Formulações das espumas preparadas com poliols LMP.

Formulação	A	B	C	D	E	F	G	H
Razão NCO/OH	1,1	1,5	2	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Surfactante (%)	2	2	2	4	2	2	2	2
Agente de expansão (tipo)	a*	a*	a*	a*	cp†	a*	a*	a*
Agente de expansão (%)	2	2	2	2	2	4	2	2
Catalisador (tipo)	‡ T	‡ T	‡ T	‡ T	‡ T	‡ T	DABCO	‡ T
Catalisador (%)	2	2	2	2	2	2	2	1

*a = água

†cp=ciclopentano

‡ T = DBTDL

Todas as espumas apresentaram boa estabilidade dimensional, exceto a espuma produzida com o catalisador DABCO, a qual não apresentou um crescimento típico de espumas de poliuretano, formando um material elastomérico. Por esta razão, este material não foi caracterizado como os demais. As caracterizações destas espumas serão mostradas e discutidas a seguir.

Os espectros na região de infravermelho de todas as espumas produzidas a

partir do polioli liquefeito da macaúba são similares. Um espectro típico é representado na Figura 52, no qual pode-se observar a presença das bandas características dos derivados de poliuretano.

As bandas de alta intensidade centrada em 3360 cm^{-1} correspondem ao estiramento dos grupos N-H do uretano. As bandas entre $2921\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas à presença das cadeias alifáticas, correspondentes as vibrações dos grupos CH_2 nos segmentos flexíveis nas espumas. O isocianato não reagido nas formulações é evidenciado na banda centrada em 2270 cm^{-1} , o que já era esperado uma vez que as razões molares NCO/OH utilizadas nas formulações das espumas foram de 1,1, 1,5 e 2,0. A banda em 1726 cm^{-1} representa o estiramento da vibração das ligações dos grupos carbonila ligados aos grupos N-H e indicam a formação das ligações de hidrogênio inter uretanicas. As bandas centrada em 1600 e 1520 cm^{-1} correspondem às vibrações dos anéis aromáticos da lignina. A formação das ligações uretanicas entre os grupos hidroxila do polioli e os grupos isocianatos é confirmada pela presença das bandas em 1531 e 1222 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à deformação das ligações N-H, estiramento das ligações C-N e estiramento das ligações C-O (ABDEL HAKIM et al., 2011).

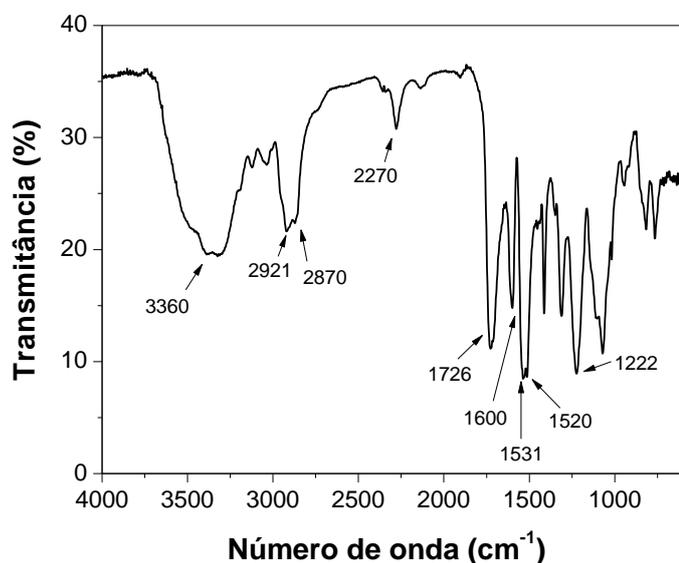


Figura 52. Espectro na região do infravermelho típico das espumas produzidas através do polioli LMP.

Os valores de densidade aparente das espumas produzidas a partir do polioli

LMP, com diferentes formulações, são mostrados na Tabela 22. A formulação padrão foi aquela sintetizada com razão molar NCO/OH = 1,1, 2% de catalisador (DBTDL), 2% de agente de expansão (água) e 2% de surfactante.

Os parâmetros estudados nas formulações não variaram significativamente os valores de densidade aparente das espumas produzidas a partir do polioli LMP. O efeito mais pronunciado foi observado com o aumento da quantidade do agente de expansão (água) ocasionou uma diminuição na densidade aparente das espumas. Este comportamento pode ser explicado devido ao aumento da quantidade de CO₂, proveniente da reação do isocianato com a água, produzindo células maiores, e conseqüentemente, diminuindo a densidade da espuma.

As propriedades mecânicas das espumas produzidas a partir do polioli LMP também foram mostradas na Tabela 22. Assim como nos valores de densidade aparente, a resistência à compressão não foi afetada significativamente com os efeitos estudados nas formulações.

Tabela 22. Densidade aparente e propriedades mecânicas das espumas obtidas com polióis LMP.

Amostra	Densidade aparente (kg.m⁻³)	Resistência à compressão (kPa)
NCO/OH = 1,1	19,9 ± 2	26,40 ± 4,22
NCO/OH = 1,5	16,3 ± 3	49,51 ± 12,91
NCO/OH = 2,0	13,8 ± 3	111,09 ± 24,55
2% ciclopentano	17,8 ± 3	29,84 ± 6,34
2% água	19,9 ± 2	26,40 ± 4,22
4% água	13,1 ± 2	5,40 ± 17,39
1% DBTDL	18,0 ± 2	21,46 ± 11,43
2% DBTDL	19,9 ± 2	26,40 ± 4,22
2% surfactante	19,9 ± 2	26,40 ± 4,22
4% surfactante	18,5 ± 2	28,15 ± 9,75

No entanto, aumentando-se a razão NCO/OH nas espumas, observou-se que houve uma aumento na resistência à compressão , o que pode ser explicado pela

maior reticulação das células devido ao aumento de segmentos rígidos provenientes do incremento na produção de ureia com o excesso de isocianato. Já o incremento de agente de expansão nas formulações das espumas (água) também ocasionou uma significativa diminuição a resistência à compressão, o que sugere a formação de células maiores e com paredes mais finas.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das espumas produzidas a partir do polioli LMP são mostradas nas Figura 53, 54 e 55. Todas as espumas apresentaram um formato elíptico e anisotropia.

Nas imagens da Figura 53 é possível observar que com o aumento da razão molar NCO/OH nas formulações houve um aumento na uniformidade das células e um aumento no conteúdo de células fechadas e conseqüentemente a rigidez, conforme os resultados obtidos pela resistência a compressão.

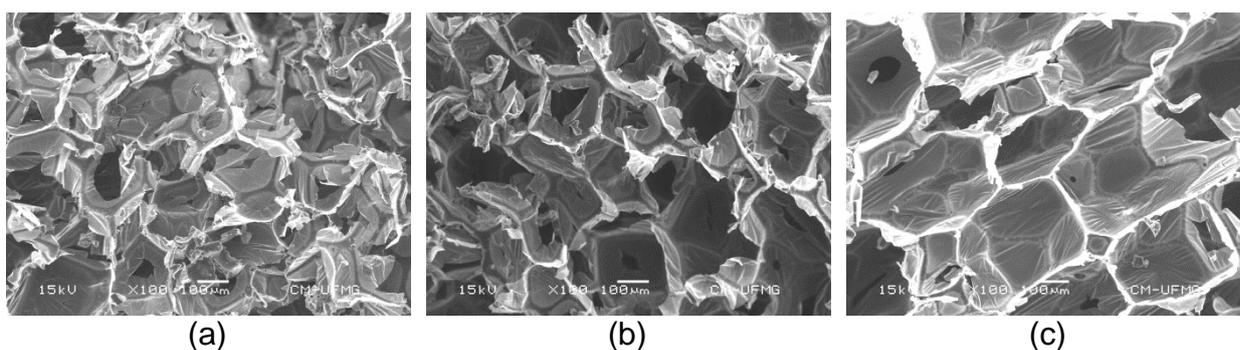


Figura 53. MEV das espumas produzidas a partir do polioli LMP com diferentes razões molares NCO/OH (a) 1,1; (b) 1,5 e (c) 2,0.

O efeito dos diferentes tipos e quantidades de agentes de expansão na morfologia das espumas pode ser observado na Figura 54. A espuma contendo ciclopentano (Figura 54a) em sua composição apresentaram uma maior homogeneidade de células quando comparadas com a espuma contendo água (Figura 54b) em sua formulação. O aumento da quantidade de água na formulação ocasionou um aumento do diâmetro médio de célula, além do aumento da quantidade de células abertas, retificando os resultados de densidade e resistência a compressão (Tabela 22).

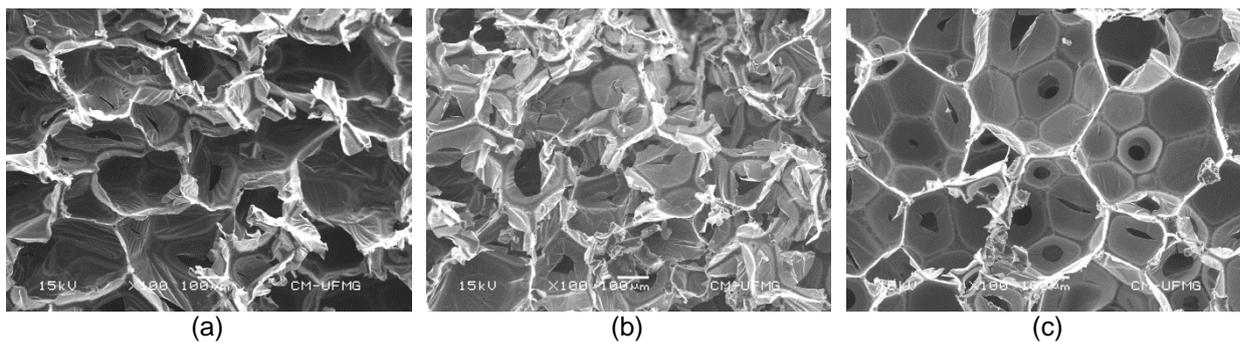


Figura 54. MEV das espumas produzidas a partir do polioli LMP com diferentes quantidades e tipos de agente de expansão (a) 2% de ciclopentano; (b) 2% de água e (c) 4% de água.

Pequenas mudanças na morfologia das espumas foram observadas com o aumento na quantidade de catalisador nas formulações (Figura 55). Houve uma diminuição na homogeneidade das células na espuma com maior conteúdo de catalisador, o que pode ser atribuído ao crescimento acelerado das espumas, dificultando o processo de nucleação.

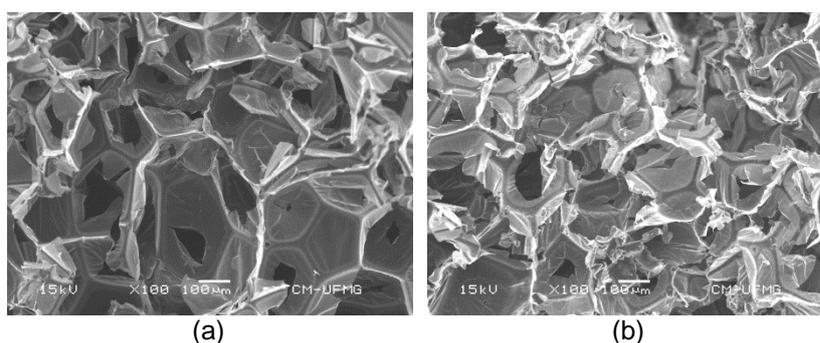


Figura 55. MEV das espumas produzidas a partir do polioli LMP com diferentes quantidades de catalisador (a) 1% DBTDL e (b) 2% DBTDL.

Visando aproveitar integralmente a polpa de macaúba para preparação de bioespumas, a adição do polioli LMP não filtrado também foi avaliada na formulação de espumas. Um polioli quaternário então foi preparado com o polioli LMP (parte solúvel da polpa, parte insolúvel da polpa - resíduo e glicerol) e o Biopol 411[®], um biopolioli de ésteres de óleo de mamona, comercializado pela empresa PolyUrethane. Diferentes porcentagens do polioli LMP foi adicionado ao Biopol 441. As formulações foram feitas com razão molar NCO/OH=1,1, 2% de catalisador (DBTDL), 2% de agente de expansão (água) e 2% de surfactante. Uma espuma contendo 100% do polioli LMP foi sintetizada, no entanto, esta não apresentou boa

estabilidade dimensional devido a alta viscosidade deste polioliol não filtrado, o que não permitiu o crescimento da estrutura celular típica das espumas.

Observou-se que um aumento na densidade aparente (Tabela 23) das espumas com o aumento da quantidade do LMP não filtrado na formulação, o que pode ser explicado pelo aumento na quantidade de resíduo sólido contido (parte insolúvel da polpa). Além disso, observou-se o aumento da viscosidade do sistema, contribuindo para formação de células menores e mais densas.

Tabela 23. Densidade aparente e propriedades mecânicas dos compósitos com blendas dos polióis LMP não filtrados com Biopol 411[®].

Poliol	Densidade aparente (kg.m⁻³)	Resistência a 10% de compressão (kPa)
LMP filtrado	19,9 ± 2	26,40 ± 4,22
25% LMP/ 75% Biopol	26,2 ± 3	77,11 ± 26,82
50% LMP/ 50% Biopol	34,2 ± 4	32,99 ± 11,98
75% LMP/ 25% Biopol	40,5 ± 6	25,02 ± 3,64

Com aumento da quantidade do polioliol LMP não filtrado nas formulações das espumas blendadas com Biopol 411[®] observou-se um aumento na resistência à compressão das espumas, o que sugere que o resíduo da polpa de macaúba atua como uma carga, aumentando a rigidez do material.

Todas as espumas obtidas a partir da blenda do polioliol LMP não filtrados com Biopol 411[®] apresentaram maiores densidades aparentes quando comparadas com as espumas obtidas com o polioliol LMP filtrado devido a contribuição da parte insolúvel (resíduo). Comparando as propriedades da espuma obtida com polioliol LMP filtrado pode-se observar que houve um aumento da resistência a compressão com adição de 50% e 75% do Biopol 411[®], considerando a espuma com formulação similar (razão molar NCO/OH=1,1, 2% de (DBTDL, 2% de água e 2% de surfactante). Portanto, é possível concluir que pode-se obter espumas com diferentes propriedades utilizando integral e/ou parcialmente o polioliol produzido pela liquefação da polpa de macaúba.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos

com blendas dos polióis LMP não filtrados com Biopol 411[®] e da espuma produzida com polioliol LMP são mostradas na Figura 56. Observou-se um aumento na heterogeneidade de células com a diminuição da quantidade do Biopol 411[®], o que pode ser explicado pelo aumento da viscosidade do sistema, o que dificulta na etapa de nucleação das espumas. Observou-se um aumento da quantidade de células fechadas comparando a morfologia das espumas com polioliol não filtrado com a do polioliol filtrado, confirmando os resultados das propriedades mecânicas.

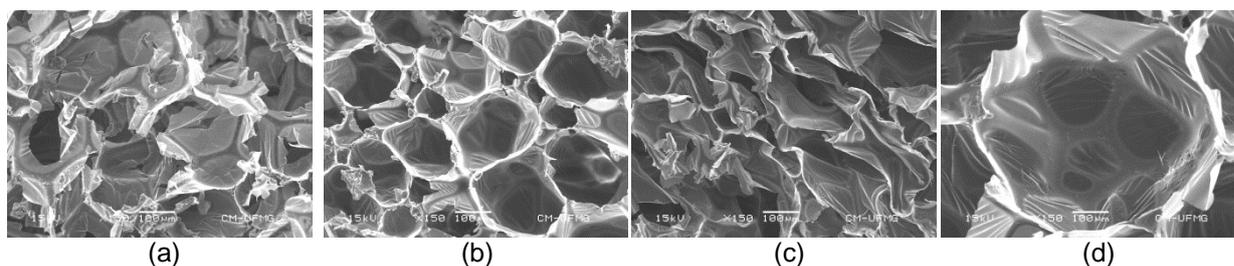


Figura 56. MEV das espumas produzidas a partir do polioliol LMP catalisador (a) polioliol LMP filtrado e blendas dos polióis LMP não filtrados com Biopol 411[®] com (b) 75% Biopol 411[®], (c) 50% Biopol 411[®] e (d) 35% Biopol 411[®].

7.3 Conclusões

A liquefação da polpa da macaúba utilizando glicerol bruto como solvente de liquefação originou polióis com diferentes propriedades a partir da escolha das condições reacionais. Foi possível obter polióis utilizando catalisadores ácido (com ácido sulfúrico) e básico (com hidróxido de sódio) com rendimentos satisfatórios (entre 75 e 50% respectivamente). A otimização da metodologia da superfície de resposta através do planejamento fatorial apontou uma condição com maior rendimento utilizando 7% de catalisador, 90 minutos de reação e razão solvente/biomassa = 2, ou seja, 75% de rendimento.

A partir deste polioliol otimizado, foi possível avaliar o efeito da razão NCO/OH, quantidade e tipo de agente e expansão, quantidade de catalisador e quantidade e surfactante na formulação das espumas. Os polímeros produzidos apresentaram valores de densidades aparentes entre 13 e 20 kg m⁻³ e resistência à compressão entre 5,4 e 111 kPa.

Também foi possível avaliar a utilização do polioliol LMP não filtrado com uma blenda com polioliol comercial Biopol 411[®], obtido a partir do óleo de mamona,

gerando um material compósito, e as espumas produzidas apresentaram maiores valores de densidade aparente (26 - 41 kg m⁻³) quando comparadas com as espumas produzidas com polioli LMP filtrado. Observou-se um aumento nos resultados de resistência à compressão com o aumento da quantidade do polioli LMP não filtrado na blenda, de 25 para 77 kPa, o que indica que os resíduos da polpa atuam como carga neste polímero.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do aproveitamento de matérias primas renováveis (óleo de mamona e fibra de curauá), coprodutos da cadeia dos biocombustíveis (glicerol bruto e polpa de macaúba) e resíduos agroindustriais (lignina e líquido da casca da castanha de caju) foi possível obter diferentes polióis para produção de espumas de poliuretano. As propriedades dos polióis e poliuretanos podem ser moduladas pelas proporções entre as matérias primas hidroxiladas utilizadas.

Os dois métodos propostos nesta tese para produção de polióis foram a mistura física e a liquefação. Ambos são simples, baratos e apresentam boa viabilidade econômica, o que sugere uma potencial aplicação industrial. Neste sentido, os polióis produzidos possibilitam a integração de plantas industriais com o desenvolvimento de processos de conversão da biomassa para produção de biopoliuretanos.

Espumas flexíveis, semi rígidas e rígidas foram obtidas a partir destes polióis. Diferentes propriedades foram observadas através do ajuste das formulações das espumas, como tipo de polioliol, teor de hidroxilas do polioliol, razão molar NCO/OH, quantidade de catalisador e quantidade e tipo de agente de expansão. As espumas produzidas apresentaram propriedades similares às das espumas comerciais, como densidade, tamanho de célula, morfologia, resistência à compressão, módulo de elasticidade e condutividade térmica. Portanto, os materiais produzidos são mais verdes, renováveis, sustentáveis, ecoeficientes e competitivos, se comparadas com seus análogos fósseis. Suas propriedades poderão ser semelhantes, ainda mais com o uso de aditivos, o que deverá ser feito em trabalhos posteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL HAKIM, A. A. et al. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1–2, p. 301–307, 2011.
- AMARASEKERA, J. et al. The curauá challenge: optimizing natural fibres. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 11, p. 12–17, 2009.
- ARAÚJO, R. C. S.; PASA, V. M. D.; MELO, B. N. Effects of biopitch on the properties of flexible polyurethane foams. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 6, p. 1420–1428, 2005.
- AZEVEDO FILHO, J. A.; COLOMBO, C. A.; BERTON, L. H. C. Macaúba: palmeira nativa como opção bioenergética. **Pesquisa & Tecnologia**, v. 9, n. 2, 2012.
- BADRI, K. H. Biobased Polyurethane from Palm Kernel Oil-Based Polyol: Polyurethane. In: ZAFAR, F.; SHARMIN, E. (Eds.). **Polyurethanes**. [s.l.] InTech, 2012. p. 447–470.
- BALACHANDRAN, V. S. et al. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 2, p. 427–438, 2013.
- BEHR, A. et al. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 13–30, 2008.
- BERNAL, M. M. et al. Effect of hard segment content and carbon-based nanostructures on the kinetics of flexible polyurethane nanocomposite foams. **Polymer**, v. 53, n. 19, p. 4025–4032, 2012.
- BERNARDINI, J. et al. Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 147–156, 2015.
- BORUGADDA, V. B.; GOUD, V. V. Comparative studies of thermal, oxidative and low temperature properties of waste cooking oil and castor oil. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 6, 2013.
- BRIONES, R. et al. Polyols obtained from solvolysis liquefaction of biodiesel production solid residues. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, n. 1, p. 169–175, 2011.
- CARNEIRO, A. L. **Perfil do setor**. Disponível em: <<http://sindicaju.org.br/perfil-do-setor/perfil-do-setor/>>. Acesso em: 27 abr. 2017.
- CARRIÇO, C. S. **Desidratação de glicerol a acroleína, em fase gasosa, sobre catalisadores derivados do precursor lamelar de estrutura MWW**. [s.l.]

Universidade Federal da Bahia: Salvador, Bahia - Brasil, 2012.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 53–61, dez. 2016.

CARVALHO, V. E. **Construção de um Comparador Térmico de Leitura Direta**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte, Minas Gerais - Brasil, 1978.

CASTRO, D. O.; RUVOLO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. **Polymer Testing**, v. 31, n. 7, p. 880–888, 2012.

CATETO, C. A. et al. Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation. **Journal of Cellular Plastics**, v. 50, n. 1, p. 81–95, 2013.

CHEN, F.; LU, Z. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, n. 1, p. 508–516, 5 jan. 2009.

CHIAN, K. S.; GAN, L. H. Development of a rigid polyurethane foam from palm oil. **Journal of applied polymer science**, v. 68, p. 509–515, 1998.

CHOE, K. H. et al. Properties of Rigid Polyurethane Foams with Blowing Agents and Catalysts. **Polymer Journal**, v. 36, n. 5, p. 368–373, 2004.

CHUAYJULJIT, S.; MAUNGCHAREON, A.; SARAVARI, O. Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 2, p. 218–225, 2010.

CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1174–1184, 2013.

CORCUERA, M. A. et al. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2175–2184, 2010.

CORDER, L. M. **Conjuntura Mensal da Mamona - Janeiro 2016**. [s.l.: s.n.].

Disponível em:

<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_19_14_21_38_mamonajaneiro2016.pdf>. Acesso em: 12 maio. 2017.

DE AZEVEDO, D. M. P. **O agronegócio da mamona no Brasil**. 2. ed. Brasília-DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2001.

DE SOUZA, V. H. R. et al. Synthesis and Characterization of Polyols Derived from Corn Oil by Epoxidation and Ozonolysis. **Journal of the American Oil Chemists'**

Society, v. 89, n. 9, p. 1723–1731, 4 set. 2012.

DE SOUZA JR., F. G. et al. Study on mechanical and electrical properties of curaua fibers modified with polianiline | Estudo das propriedades mecânicas e elétricas de fibras de curauá modificada com polianilina. **Polimeros**, v. 20, n. 5, p. 377–382, 2010.

DEMIRBAŞ, A.; DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 41, n. 6, p. 633–646, abr. 2000.

DONALD L. PAVIA, GARY M. LAMPMAN, G. S. K. E J. R. V. **Introdução À Espectroscopia - Tradução da 4ª Edição Norte-americana**. 4ª edição ed. [s.l.] Cengage Learning, 2010.

DUMONT, M.-J.; KHARRAZ, E.; QI, H. Production of polyols and mono-ols from 10 North-American vegetable oils by ozonolysis and hydrogenation: A characterization study. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 830–836, 2013.

ENGELS, H. W. et al. Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 36, p. 9422–9441, 2013.

ERGOFLEX. **Introducing Ergoflex™ 5G**. Disponível em: <<https://www.ergoflex.co.uk/>>. Acesso em: 28 nov. 2016.

EUROFOAM. **Technical purpose foams**. Disponível em: <<http://www.eurofoam.hu/habtipusok-en/technical-purpose-foams/1/>>. Acesso em: 20 jun. 2016.

FAN, H. et al. Rigid polyurethane foams made from high viscosity soy-polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 3, p. 1623–1629, 2013.

FINK, J. K. **Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers**. 1. ed. [s.l.] William Andrew, 2005.

FIRESTONE, R. **Open Cell Spray Foam Now Recognized By California's Energy Code | Green Compliance Plus - Mark English Architects**. Disponível em: <<http://greencomplianceplus.markenglisharchitects.com/blog/2011/12/19/qii-hers-credit-now-allows-open-cell-spray-foam/>>. Acesso em: 24 abr. 2017.

FOELKEL, C. As Biorrefinarias Integradas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, p. 1–270, 2012.

GAMA, N. V et al. Bio-based polyurethane foams toward applications beyond thermal insulation. **Materials & Design**, v. 76, n. 0, p. 77–85, 2015.

GAO, L. et al. Improved mechanical property, thermal performance, flame retardancy and fire behavior of lignin-based rigid polyurethane foam nanocomposite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 2, p. 1311–1325, 17 maio 2015.

GONÇALVES, V. L. C. et al. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. **Catalysis Today**, v. 133, p. 673–677, 2008.

GRAND VIEW RESEARCH. **Bio-Based Polyurethane (PU) Market Analysis By Product (Rigid Foams, Flexible Foams, CASE), By End-Use (Furniture & Interiors, Construction, Automotive, Footwear) And Segment Forecasts To 2020**. [s.l: s.n.].

GU, R.; SAIN, M. M. Effects of Wood Fiber and Microclay on the Performance of Soy Based Polyurethane Foams. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 30–38, 2013.

HASSAN, E. M.; SHUKRY, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 33–38, 2008.

HATAKEYAMA, H. et al. Water absorbent polyurethane composites derived from molasses and lignin filled with microcrystalline cellulose. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 20, p. 7254–7261, 2012.

HATAKEYAMA, H.; KOSUGI, R.; HATAKEYAMA, T. Thermal Properties of Lignin- and Molasses-Based Polyurethane Foams. **Journal Of Thermal Analysis**, v. 92, p. 419–424, 2008.

HATAKEYAMA, H.; MATSUMURA, H.; HATAKEYAMA, T. Glass transition and thermal degradation of rigid polyurethane foams derived from castor oil-molasses polyols. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 2, p. 1545–1552, 2013.

HE, Y.; XIE, D.; ZHANG, X. The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 21, p. 7339–7352, 2014.

HEJNA, A. et al. The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 113–125, 2017.

HIANE, P. A et al. Óleo da polpa e amêndoa de bocaiúva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Caracterização e composição em ácido graxos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 8, p. 256–259, 2005.

HU, S.; LI, Y. Polyols and polyurethane foams from acid-catalyzed biomass liquefaction by crude glycerol: Effects of crude glycerol impurities. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 18, p. 9054–9062, 2014a.

HU, S.; LI, Y. Polyols and polyurethane foams from base-catalyzed liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol: Effects of crude glycerol impurities. **Industrial Crops & Products**, v. 57, p. 188–194, 2014b.

HU, S.; LI, Y. Two-step sequential liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol for the production of polyols and polyurethane foams. **Bioresource Technology**, v. 161, p. 410–415, 2014c.

HU, S.; LUO, X.; LI, Y. Polyols and polyurethanes from the liquefaction of lignocellulosic biomass. **ChemSusChem**, v. 7, n. 1, p. 66–72, 2014.

HU, S.; WAN, C.; LI, Y. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 227–233, 2012.

HUO, S. et al. Constructing polyurethane foams of strong mechanical property and thermostability by two novel environment friendly bio-based polyols. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 3, p. 1088–1094, 2016.

IONESCU, M. et al. Polyols and Rigid Polyurethane Foams from Cashew Nut Shell Liquid. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 3, p. 647–658, 2012.

IONESCU, M. et al. Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 84, p. 736–749, 2016.

JARFELT, U.; RAMNAS, O. **Thermal conductivity of polyurethane foam - Best performance**. 10th International Symposium on District Heating and Cooling. **Anais...2006**

JEONG, H. et al. Compressive viscoelastic properties of softwood kraft lignin-based flexible polyurethane foams. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 8, p. 1301–1310, 2013.

JIN, Y. et al. Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3581–3583, 2011.

KARAK, N. **Vegetable Oil-Based Polymers: Properties, Processing and Applications**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2012.

KATHALEWAR, M.; SABNIS, A.; D'MELO, D. Polyurethane coatings prepared from CNSL based polyols: Synthesis, characterization and properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 3, p. 616–626, 2014.

KIM, D. et al. Structural, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane Foams Prepared with Starch as the Main Component of Polyols. **Fibers and Polymers**, v. 8, n. 2, p. 155–162, 2007.

KLOCK, U. et al. Química da madeira. **Ufpr**, v. 3, p. 86, 2005.

KURANSKA, M.; PROCIAK, A. Porous polyurethane composites with natural fibres. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 299–304, 2012.

LEAO, A. L.; ROWELL, R. M.; TAVARES, N. Applications of Natural Fibers in Automotive Industry in Brazil thermoforming Process. **Science and Technology of Polymers and Advanced Materials**, p. 755–761, 1998.

LEE, C. S. et al. Rigid polyurethane foam production from palm oil-based epoxidized diethanolamides. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 12, p. 1161–1167, 2007.

LEE, J. H. J. H. et al. Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 157–164, 2016.

LI, H.-Q. et al. Polyurethane foams from alkaline lignin-based polyether polyol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 14, p. n/a-n/a, 2016a.

LI, Q. F. et al. Preparation and properties of rigid polyurethane foam based on modified castor oil. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 45, n. 1, p. 16–21, 2016b.

LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers. **RSC Advances**, v. 2, p. 3347, 2012a.

LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Kraft Lignin-Based Rigid Polyurethane Foam. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 32, n. 3, p. 210–224, 2012b.

LIM, H. et al. Polyurethane foams blown with various types of environmentally friendly blowing agents Polyurethane foams blown with various types of environmentally friendly blowing agents. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 39, n. 8, p. 364–369, 2016.

LUO, X. et al. Thermochemical conversion of crude glycerol to biopolyols for the production of polyurethane foams. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 323–329, 2013.

LUO, X.; MOHANTY, A.; MISRA, M. Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane. **Industrial Crops and Products**, v. 47, p. 13–19, 2013.

MAHMOOD, N. et al. Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 13–20, 2013.

MAHMOOD, N. et al. Preparation of bio-based rigid polyurethane foam using hydrolytically depolymerized Kraft lignin via direct replacement or oxypropylation. **European Polymer Journal**, v. 68, p. 1–9, 2015.

MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Oleo da castanha de caju:

Oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Quimica Nova**, v. 32, n. 3, p. 732–741, 2009.

MELO, B. N.; PASA, V. M. D. Thermal and morphological study of polyurethanes based on eucalyptus tar pitch and castor oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, n. 5, p. 3287–3291, 2004.

MILLS, N. J. **Polymer foams handbook : engineering and biomechanics applications and design guide**. [s.l.] Butterworth Heinemann, 2007.

MODESTI, M.; ADRIANI, V.; SIMIONI, F. Chemical and physical blowing agents in structural polyurethane foams: Simulation and characterization. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 9, p. 2046–2057, 2000.

MONTEIRO, S. N. et al. Processing and properties of continuous and aligned curaua fibers incorporated polyester composites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 2, n. 1, p. 2–9, 2013.

MOSIEWICKI, M. A. et al. Rapeseed oil-based polyurethane foams modified with glycerol and cellulose micro/nanocrystals. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 10, p. 9–12, 2015.

MOTHÉ, C. G.; DE ARAUJO, C. R.; WANG, S. H. Thermal and mechanical characteristics of polyurethane/curaua fiber composites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 95, n. 1, p. 181–185, 11 jan. 2009.

NADJI, H. et al. Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 290, n. 10, p. 1009–1016, 2005.

NARINE, S. S. et al. Physical properties of polyurethanes produced from polyols from seed oils: I. Elastomers. **JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 1, p. 55–63, 2007.

OERTEL, G.; ABELE, L. **Polyurethane handbook : chemistry, raw materials, processing, application, properties**. [s.l.] Hanser, 1994.

PAN, H.; ZHENG, Z.; HSE, C. Y. Microwave-assisted liquefaction of wood with polyhydric alcohols and its application in preparation of polyurethane (PU) foams. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 4, p. 461–470, 2012.

PARADIGMA. **Macaúba: Paradigma Óleos Vegetais**. Disponível em: <www.paradigma.ind.br/%0A>.

PATRÍCIO, P. S. O. et al. Increasing the Elongation at Break of Polyhydroxybutyrate Biopolymer: Effect of Cellulose Nanowhiskers on Mechanical and Thermal Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, p. 3613–3621, 2012.

PRISMATEC. **Autoclave Vertical Linha CS - Com Pedal**. Disponível em: <<http://www.prismatec.com.br/autoclave/autoclave-vertical-linha-cs---com-pedal->>.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. [s.l.: s.n.].

RIBEIRO DA SILVA, V. et al. Polyurethane foams based on modified tung oil and reinforced with rice husk ash I: Synthesis and physical chemical characterization. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 665–672, 2013.

RISTIĆ, I. S. et al. Thermal stability of polyurethane materials based on castor oil as polyol component. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 111, n. 2, p. 1083–1091, 2013.

ROJEK, P.; PROCIAK, A. Effect of different rapeseed-oil-based polyols on mechanical properties of flexible polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 4, p. 2936–2945, 2012.

SALIBA, E. D. O. S. et al. Ligninas – Métodos De Obtenção E Caracterização Química Lignins. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.

SILVA, L. N. et al. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, v. 164, p. 329–338, 2016.

SILVA, R. V.; AQUINO, E. M. F. Curaua Fiber: A New Alternative to Polymeric Composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 27, n. 1, p. 103–112, 2008.

STIRNA, U. et al. Structure and properties of the polyurethane and polyurethane foam synthesized from castor oil polyols. **Journal of Cellular Plastics**, v. 48, n. 6, p. 476–488, 2012.

SUPRUN, W. et al. Acidic catalysts for the dehydration of glycerol: Activity and deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, n. 1, p. 71–78, 2009.

SURESH, K. I. Rigid polyurethane foams from cardanol: Synthesis, structural characterization, and evaluation of polyol and foam properties. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 1, n. 2, p. 232–242, 2013.

SZYCHER, M. **Handbook of Polyurethanes**. [s.l.] CRC Press, 2012.

TAN, S. et al. Rigid polyurethane foams from a soybean oil-based Polyol. **Polymer**, v. 52, n. 13, p. 2840–2846, 2011.

TANAKA, R.; HIROSE, S.; HATAKEYAMA, H. Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3810–3816, 2008.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

THIRUMAL, M. et al. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 3, p. 1810–1817, 2008.

TU, Y. C. et al. Physical properties of water-blown rigid polyurethane foams from vegetable oil-based polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 2, p. 453–459, 2007.

VALENTE JUNIOR, A. S.; GUANZIROLI, C. E.; DE SOUZA FILHO, H. M. **Cadeia produtiva do caju: estudo das relações de mercado**. 3. ed. Fortaleza, Ceará - Brasil: Instituto Interamericano de Cooperação para a Agricultura, 2009.

VASAPOLLO, G.; MELE, G.; DEL SOLE, R. Cardanol-based materials as natural precursors for olefin metathesis. **Molecules**, v. 16, n. 8, p. 6871–6882, 2011.

VERONESE, V. B. et al. Rigid polyurethane foam based on modified vegetable oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, p. 530–537, 2011.

VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3^a ed. Rio de Janeiro, Brasil: Vilar Consultoria, 2004.

WANG, Y. et al. Liquefaction of corn stover using industrial biodiesel glycerol. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 2, n. 2, p. 32–40, 2009.

WU, D. et al. Preparation and properties of flame retardant rigid polyurethane foam with phosphorus-nitrogen intumescent flame retardant. **High Performance Polymers**, v. 25, n. 7, p. 868–875, 2013.

WU, Q. . Q. et al. High Strength Nanocomposite Based on Microcrystalline Cellulose and Polyurethane. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 12, p. 3687–3692, 2007.

XIE, J. et al. Liquefaction behaviors of bamboo residues in a glycerol-based solvent using microwave energy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 9, p. 1–8, 2014.

XING, W. et al. Functionalized lignin for halogen-free flame retardant rigid polyurethane foam: Preparation, thermal stability, fire performance and mechanical properties. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 9, p. 1–12, 2013.

YANG, W. P.; MACOSKO, C. W.; WELLINGHOFF, S. T. Thermal degradation of urethanes based on 4,4-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol (MDI/BDO). **Polymer**, v. 27, n. 8, p. 1235–1240, 1986.

ZHANG, H. et al. Investigation of liquefied wood residues based on cellulose, hemicellulose, and lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 2, p. 850–856, 2012.

ZHANG, H. et al. Acid-catalyzed liquefaction of bagasse in the presence of polyhydric alcohol. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 170, n. 7, p. 1780–1791, 2013.

ZHANG, H. et al. Experimental study of the thermal conductivity of polyurethane foams. **Applied Thermal Engineering**, v. 115, p. 528–538, 2017.

ZHANG, L. et al. Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 380–388, 2014a.

ZHANG, M. et al. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 135–143, 2014b.

APENDICE A - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigo publicado

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. *European Polymer Journal JCR*, v. 85, p. 53-61, 2016.

Artigos submetidos

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Rigid and flexible polyurethane foams from biopolyols containing simple binary mixtures of cashew nut shell liquid (CNLS) with crude glycerol and castor oil. *Industrial Crops and Products*, 2017.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; CARVALHO, V. E.; PASA, V. M. D. Polyurethane foams for thermal insulation uses produced from castor oil and crude glycerol biopolyols. *Molecules*, 2017.

Participações em congressos

Apresentação oral

CARRIÇO, C. S.; LACERDA, M.; LEITE, B. S.; PASA, V. M. D. Comparative study of bio based polyols from macaúba pulp and curauá fiber liquefaction to synthesize polyurethane foams. In: Fifth International Conference on Natural Polymers, Bio-Polymers, Bio-Materials, their Composites, Nanocomposites, Blends, IPNs, Polyelectrolytes and Gels: Macro to Nano Scales, 2017, Rio de Janeiro-RJ. ICNP Rio 2017.

Apresentação de pôsteres

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Síntese e caracterização de espumas de poliuretano a partir de polióis renováveis. In: 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2015, Natal-RN. Anais do 13º CBPol, 2015

CARRIÇO, CAMILA S.; LACERDA, M.; LEITE, B. S.; PASA, V. M. D. Synthesis and characterization of renewable polyurethane foams from liquefied macaúba pulp. In: XV Brazilian Materials Research Society, 2016, Campinas-SP. 15° SBPMat, 2016.

CARRIÇO, CAMILA S.; PASA, V. M. D. Production of polyurethane foams from curauá polyol. In: XV Brazilian Materials Research Society, 2016, Campinas-SP. 15° SBPMat, 2016.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Espumas flexíveis e rígidas de poliuretano produzidas a partir de polióis contendo líquido da casca da castanha de caju. In: XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - MG, 2015, Belo Horizonte. XXIX ERSBQ-MG, 2015.