



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANYELLE GURGEL

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS DE
POLIURETANO UTILIZANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS E ÓLEO DE MAMONA**

FLORIANÓPOLIS
2019

Danyelle Gurgel

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS DE
POLIURETANO UTILIZANDO RESÍDUOS INDUSTRIAIS E ÓLEO DE MAMONA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

Coorientadores: Prof. Dr^a. Claudia Sayer e Dr^a. Daniela Bresolin

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Gurgel, Danyelle Gurgel

Desenvolvimento de Materiais Poliméricos de Poliuretano Utilizando Resíduos Industriais e Óleo de Mamona / Danyelle Gurgel Gurgel ; orientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo, coorientadora, Cláudia Sayer, coorientadora, Daniela Bresolin, 2019.

106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Licor Negro. 3. Óleo de Mamona. 4. Glicerol. 5. Poliuretano. I. Hermes de Araújo, Pedro Henrique. II. Sayer, Cláudia. III. Bresolin, Daniela IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Danyelle Gurgel

Desenvolvimento de materiais poliméricos de poliuretano utilizando resíduos industriais e óleo de mamona

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Lúcio Cardozo Filho, Dr.
Universidade Estadual de Maringá

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Profa. Claudia Sayer, Dra.
Coorientadora

Daniela Bresolin, Dra.
Coorientadora

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Orientador

Prof. Dra. Cíntia Soares
Coordenadora do Programa

Florianópolis, 30 de agosto de 2019.

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Francisco e Valdirene, e
irmã Denise, meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela proteção e pela graça de ter me concedido tantas oportunidades.

À minha família, que sempre demonstrou muito amor e incentivo diante de todas as minhas escolhas. Em especial, meus pais e minha irmã Denise, por serem minha base e porto seguro.

À minha coorientadora Dra. Daniela Bresolin, que gentilmente me ajudou na construção deste trabalho, compartilhando o seu conhecimento com paciência e dedicação. Muito obrigada!

Ao meu querido orientador Dr. Pedro H. H. de Araújo pela disposição, apoio e dedicação durante toda a realização do trabalho. Te agradeço imensamente!

À professora Dra. Claudia Sayer, pela co-orientação e por sempre estar disposta a ajudar e contribuir para o crescimento do trabalho.

Ao professor Dr. Lúcio Cardozo Filho, que contribuiu grandiosamente para a realização do trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA), por fornecer todo o suporte e infraestrutura necessária à realização do trabalho.

Ao Laboratório de Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN-UFSC) e Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) pela utilização dos equipamentos e realização de análises, especialmente à Karina Cesca pelas análises de MEV. Agradeço também à Central de análises do departamento de química pelas análises de RMN e à Central de análises do EQA, especialmente ao Leandro Guarezi Nandi, pela disposição e prontidão na realização das análises solicitadas.

A todas as empresas que se dispuseram a fazer doações das matérias primas utilizadas na realização deste trabalho: KLABIN, pelo fornecimento do licor negro; Azevedo óleos, pelo óleo de mamona; ADM Joaçaba pela glicerina bruta, e The Dow Chemical Company, pelos diisocianatos poliméricos.

Aos meus amigos e colegas do Laboratório de Controle de Processos (LCP), que me ajudaram e me aconselharam de diversas formas, não só para a construção do trabalho, mas para crescimento pessoal. Agradeço especialmente a Lara Fogaça, Camila Senna, Micheli Bueno, Juliana Zanatta, Carlos Tolentino e Heloísa Madalosso pela amizade e companheirismo.

Ao meu namorado Alisson Lopes Freire, pelo amor, carinho e por todo suporte emocional durante essa jornada.

A todos aqueles que torceram e colocaram em suas orações a realização deste trabalho. Muito obrigada!

Por fim, gostaria de agradecer à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro durante todo o período do mestrado.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. E mesmo não atingindo o alvo, aquele que busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis. (José de Alencar)

RESUMO

Há uma preocupação crescente em tornar os processos industriais mais sustentáveis de forma a reduzir o impacto que possam causar no meio ambiente. Para isto, tem se buscado não apenas a utilização de matérias primas oriundas de fontes renováveis em detrimento de compostos oriundos de fontes petroquímicas, mas também um maior aproveitamento dos resíduos industriais, valorando os subprodutos gerados e evitando seu descarte. Tendo isto em vista, neste trabalho foi proposta a síntese de polióis utilizando dois resíduos ou subprodutos industriais: o licor negro (LN), principal resíduo das indústrias de papel e celulose; e o glicerol (GL), subproduto da produção de biodiesel. Para obtenção dos polióis, estes compostos foram reagidos com óleo de mamona (OM) mantendo a razão molar 5:1 GL/OM e variando a concentração de LN (0 e 15% em massa). A reação de glicerólise com LN foi realizada sem a necessidade de adição de catalisador devido a elevada basicidade do licor negro, que pôde ser utilizado sem purificação prévia, reduzindo o uso de insumos químicos. Após a síntese dos polióis, esses produtos foram submetidos à caracterização para avaliação da sua composição e características físico-químicas de forma a auxiliar na determinação da quantidade de diisocianato a ser utilizado para a síntese de espumas de poliuretano, PU, e de látex de poli(uréia-uretano), PUU, junto com estes polióis. O poliol obtido com GL comercial apresentou um maior índice de hidroxila (P-01, 593 mg KOH/g) quando comparado ao poliol obtido com GL recebido e mesma concentração de LN (15%). Este poliol (P-01) foi utilizado para a síntese de nanopartículas de PUU em miniemulsão contendo 15%, 30% e 45% de sólidos totais. As nanopartículas de PUU foram caracterizadas quanto à morfologia, fração de polímero insolúvel, propriedades térmicas e estabilidade coloidal através de análises de distribuição do tamanho de partículas, tempo de prateleira e potencial zeta. Os resultados mostraram a obtenção de nanopartículas de PUU estáveis com tamanho médio de partícula na faixa de 134 a 311 nm e excelente estabilidade quando submetidas à ensaios de sedimentação por centrifugação. Todos os polióis produzidos foram utilizados para a obtenção de espumas de PU utilizando água como agente de expansão químico. As espumas de PU foram caracterizadas pela sua densidade aparente, fração de polímero insolúvel, composição, morfologia, e propriedades térmicas e mecânicas. Nestes materiais foi possível observar que a quantidade de agente de expansão influenciou fortemente a morfologia dos polímeros produzidos, onde as espumas produzidas com apenas 1% em massa de água apresentaram células mais definidas e tamanho mais homogêneo, além de apresentarem maior resistência quando submetidas a forças externas. Além disso, a composição e características físico-químicas das espumas produzidas com todos os polióis e com 1% e 2% de água revelaram a obtenção de materiais de poliuretano que podem ser classificados como espumas flexíveis ou semiflexíveis. A partir destes resultados, pode-se dizer que o trabalho conseguiu definir uma rota verde para um melhor aproveitamento do licor negro e do glicerol, incorporando-os na produção de diferentes materiais poliméricos juntamente com outros recursos renováveis como o óleo de mamona.

Palavras-chave: Licor Negro. Óleo de mamona. Glicerol. Espumas de Poliuretano. Nanopartículas Poliméricas.

ABSTRACT

There is a growing concern to make industrial processes more sustainable to reduce the impact they may have on the environment. To this end, it has been sought not only the use of raw materials from renewable sources to the detriment of compounds from petrochemical sources, but also a greater use of industrial waste, valuing the generated byproducts and avoiding their disposal. With this in mind, this work proposed the synthesis of polyols using two industrial waste or by-products: black liquor (BL), the main waste of the pulp and paper industries; and glycerol (GL), a byproduct of biodiesel production. To obtain the polyols, these compounds were reacted with castor oil (CO) maintaining the molar ratio 5:1 GL/CO and varying the BL concentration (0 and 15% by mass). The glycerolysis reaction with BL was performed without the need for catalyst addition due to the high basicity of the black liquor, which could be used without prior purification, reducing the use of chemical inputs. After the synthesis of the polyols, these products were subjected to characterization for evaluation of their composition and physicochemical characteristics to help determine the amount of diisocyanate to be used for the synthesis of polyurethane foams, PU, and poly(urea-urethane) latex, PUU, together with these polyols. The polyol obtained with commercial GL presented a higher hydroxyl index (P-01, 593 mgKOH / g) when compared to the polyol obtained with received GL and the same BL concentration (15%). This polyol (P-01) was used for the synthesis of miniemulsion PUU nanoparticles containing 15%, 30% and 45% total solids. PUU nanoparticles were characterized for morphology, insoluble polymer fraction, thermal properties and colloidal stability through particle size distribution, shelf time and zeta potential analyze. The results showed stable PUU nanoparticles with average particle size in the range 134 to 311 nm and excellent stability when subjected to centrifugation sedimentation tests. All polyols produced were used to obtain PU foams using water as a chemical blowing agent. PU foams were characterized by their apparent density, insoluble polymer fraction, composition, morphology, and thermal and mechanical properties. In these materials it was possible to observe that the amount of blowing agent strongly influenced the morphology of the polymers produced, where the foams produced with only 1% by mass of water presented more defined cells and more homogeneous size, besides presenting greater resistance when subjected to external forces. In addition, the composition and physicochemical characteristics of the foams produced with all polyols and with 1% and 2% water revealed that polyurethane materials can be classified as flexible or semi-flexible foams. From these results, it can be said that the work was able to define a green route for better use of black liquor and glycerol, incorporating them in the production of different polymeric materials along with other renewable resources such as castor oil.

Keywords: Black Liquor. Castor Oil. Glycerol. Polyurethane Foams. Polymeric Nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático para a estrutura do licor negro.....	23
Figura 2 – Processos de extração e suas respectivas ligninas.....	25
Figura 3 – Estruturas dos álcoois (a) <i>p</i> -cumaril, (b) coniferil e (c) sinapil precursores da lignina.....	26
Figura 4 – Estrutura representativa da lignina.....	27
Figura 5 – Modelo estrutural para ligninas kraft de madeira macia.....	28
Figura 6 – Esquema da glicerólise de TAG e glicerol. Os ácidos graxos estão representados por R', R'' e R'''.....	30
Figura 7 – Glicerólise entre ácido ricinoléico e glicerol, em presença de catalisador básico ..	31
Figura 8 – Transesterificação entre um álcool precursor da molécula de lignina e o ácido ricinoléico.....	32
Figura 9 – Esterificação entre ácido carboxílico da molécula de lignina e glicerol.....	32
Figura 10 – Estrutura molecular do glicerol.....	33
Figura 11 – Hidrólise (A), saponificação (B) e transesterificação (C) de triacilgliceróis.....	34
Figura 12 – Estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico.....	35
Figura 13 – Formas isoméricas da molécula de MAG, (a) α -monoacilglicerol e (b) β -monoacilglicerol.....	36
Figura 14 – Formas isoméricas da molécula de DAG, (a) 1,2(2,3) -diacilglicerol e (b) 1,3-diacilglicerol.....	37
Figura 15 – Estrutura do grupamento uretano.....	39
Figura 16 – Reação de formação do poliuretano.....	39
Figura 17 – Reação de expansão e formação de uréia.....	40
Figura 18 – Métodos de obtenção de nanopartículas.....	46
Figura 19 – Representação esquemática de preparação e reação (polimerização) em miniemulsões.....	47
Figura 20 – Fluxograma simplificado da metodologia do trabalho.....	48
Figura 21 – Esquema para a produção das espumas de PU.....	56
Figura 22 – Esquema utilizado nas polimerizações em miniemulsão.....	60
Figura 23 – Espectro FTIR do licor negro.....	65
Figura 24 – Espectro H^1 RMN do Óleo de mamona utilizado.....	66

Figura 25 – Espectros H^1 RMN e estrutura correspondente aos polióis obtidos sem uso do licor negro, com a GL comercial, P-02 (a) e com a GL recebida, P-04 (b)	67
Figura 26 – Espectros H^1 RMN e estrutura correspondente aos polióis com o licor negro, utilizando GL comercial, P-01 (a) e utilizando a GL recebida, P-03 (b)	68
Figura 27 – Espectros FTIR dos polióis produzidos com utilização do licor negro com GL comercial (P-01) e com GL recebida (P-03)	70
Figura 28 – Espectros FTIR dos polióis produzidos sem a utilização do licor negro com GL comercial (P-02) e GL recebida (P-04)	71
Figura 29 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido com LN e GL comercial (P-01), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão	72
Figura 30 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido sem LN e GL comercial (P-02), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão	73
Figura 31 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido com LN e GL recebida (P-03), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão.....	73
Figura 32 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido sem LN e GL recebida (P-04), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão.....	74
Figura 33 – TG e DTG das espumas obtidas utilizando os polióis produzidos com o LN, com glicerina comercial (P-01) e com glicerina recebida (P-03).....	75
Figura 34 – TG e DTG das espumas obtidas com os polióis obtidos sem o licor negro, utilizando GL comercial (P-02) e GL recebida (P-04)	75
Figura 35 – Imagens de MEV das espumas com GL comercial: (a) EPU-01-1, (b) EPU-01-2, (c) EPU-02-1, (d) EPU-02-2, e com a GL recebida: (e) EPU-03-1, (f) EPU-03-2, (g) EPU-04-1 e (h) EPU-04-2.	77
Figura 36 – Curva tensão-deformação típica para espumas poliméricas	80
Figura 37 – Curvas tensão-deformação das espumas produzidas com os polióis produzidos com licor negro (EPU-01 e EPU-03) e sem utilização do licor negro (EPU-02 e EPU-04), com GL comercial (EPU-01 e EPU-02) ou GL recebida (EPU-03 e EPU-04), utilizando diferentes porcentagens de água (1% e 2%).....	81
Figura 38 – Espectro FTIR das dispersões com (a) 15%, (b) 30% e (c) 45% de sólidos.....	83
Figura 39 – Curvas de DSC obtidas para as nanopartículas de PUU.....	84
Figura 40 – Miniemulsão com 15% de sólidos, sem adição de surfactante	85
Figura 41 - Distribuição de tamanho de partícula para a miniemulsão com 30% de sólidos e 1% de SDS, da gota (a) e após polimerização (b)	86

Figura 42 – Distribuição de tamanho de partícula das nanopartículas de PUU produzidas com diferentes concentrações de sólidos totais	87
Figura 43 – Miniemulsões sintetizadas com (a) 15%, (b) 30% e (c) 45% de sólidos	88
Figura 44 – Imagens TEM das nanopartículas de PUU com (a) (d) 15%, (b) (e) 30% e (c) (f) 45% de sólidos.....	89
Figura 45 – Evolução dos perfis de sedimentação para as nanopartículas de PUU com (a) 15%, (b) 30% e (c) 45% de sólidos	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química elementar comumente encontrada no licor negro, e as frações mássicas das principais matérias orgânicas	22
Tabela 2 – Composição típica dos licores negros de processo kraft	23
Tabela 3 – Diisocianatos comumente utilizados na síntese de PU	42
Tabela 4 – Propriedades dos polióis para produção de PU	43
Tabela 5 – Relação de reagentes utilizados para a realização do trabalho	49
Tabela 6 – Formulações dos polióis produzidos	53
Tabela 7 – Formulações das espumas produzidas	57
Tabela 8 – Formulações das miniemulsões com 15%, 30% e 45% de sólidos.	59
Tabela 9 – Características das glicerinas comercial e da glicerina recebida	63
Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos do licor negro	64
Tabela 11 – Características do óleo de mamona utilizado	66
Tabela 12 – Características dos polióis produzidos.....	69
Tabela 13 – Características das espumas produzidas	79
Tabela 14 – Características das dispersões sintetizadas com (A) 15%, (B) 30% e (C) 45% de sólidos.....	87
Tabela 15 – Potencial zeta das dispersões com (A) 15%, (B) 30% e (C) 45% de sólidos	90
Tabela 16 – Tempo de prateleira das nanopartículas de PUU com (A) 15%, (B) 30% e (C) 45% de sólidos.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais

CDCl_3 – Clorofórmio Deuterado

cP – Centipoise

DAG – Diacilgliceróis

Dg – Diâmetro médio da gota

DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DTG – Termogravimetria Derivada

Dp – Diâmetro médio de partícula

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPU – Espuma de Poliuretano

EQA – Departamento de Engenharia Química e de Alimentos

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

GL – Glicerina

IA – Índice de Acidez

IH – Índice de Hidroxila

IPDI – Diisocianato de Isoforona

ISO – Organização Internacional para Padronização

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

KBr – Brometo de Potássio

kg – Quilograma

KOH – Hidróxido de Potássio

LAP – Procedimento Analítico Laboratorial

LCME – Laboratório Central de Microscopia

LINDEN – Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas

MAG – Monoacilgliceróis

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MDI - 4,4'-difenilmetano diisocianato

mg – Miligrama

min - Minuto

mL – Mililitro

mm – Milímetro
NCO – Grupamento Isocianato
nm – nanômetro
NaOH – Hidróxido de Sódio
NPs – Nanopartículas Poliméricas
NREL – Laboratório Nacional de Energias Renováveis
OH – Grupamento Hidroxila
OM – Óleo de Mamona
PDI – Toluenometil diisocianato
PdI – Índice de Polidispersão
pH – Potencial hidrogeniônico
PU – Poliuretano
PUU – Poli(uréia-uretano)
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
rpm – Rotação por minuto
SDS – Dodecil Sulfato de Sódio
TAG – Triacilgliceróis
TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão
Tg – Temperatura de transição vítrea
TG – Termogravimetria
TGA – Análise Termogravimétrica
THF – Tetrahidrofurano
UEM – Universidade Estadual de Maringá
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
 μL – Microlitro
 μm – Micrômetro

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I	15
1.1	INTRODUÇÃO.....	15
1.2	OBJETIVOS.....	18
1.2.1	Objetivo Geral	18
1.2.2	Objetivos Específicos	18
2	CAPÍTULO II	20
2.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1.1	Licor Negro	20
2.1.1.1	Processo Kraft	20
2.1.1.2	Composição e Propriedades do Licor Negro.....	21
2.1.2	Lignina	24
2.1.2.1	Composição e Estrutura da Lignina	26
2.1.2.2	Aplicações da Lignina	28
2.1.3	Glicerólise	29
2.1.4	Glicerol	33
2.1.5	Óleo de Mamona	34
2.1.6	Monoacilgliceróis e Diacilgliceróis	36
2.1.7	Poliuretano	38
2.1.7.1	Breve Histórico.....	38
2.1.7.2	Síntese de PU.....	38
2.1.7.3	Principais Aplicações	40
2.1.7.4	Reagentes para a Síntese de PU	41
2.1.7.4.1	<i>Isocianatos</i>	41
2.1.7.4.2	<i>Polióis</i>	42
2.1.8	Técnicas de Polimerização	43
2.1.8.1	Polimerização em Massa	44

2.1.8.1.1	<i>Espumas Poliméricas</i>	44
2.1.8.2	Nanopartículas Poliméricas	45
2.1.8.3	Polimerização Em Miniemulsão	46
3	CAPÍTULO III	48
3.1	EXPERIMENTAL	48
3.1.1	Materiais Utilizados	48
3.1.2	Caracterização das Matérias Primas	49
3.1.2.1	Licor Negro	50
3.1.2.1.1	<i>pH</i>	50
3.1.2.1.2	<i>Teor de Sólidos</i>	50
3.1.2.1.3	<i>Teor de Lignina</i>	50
3.1.2.1.4	<i>Teor de Umidade</i>	51
3.1.2.1.5	<i>Teor de Cinzas</i>	51
3.1.2.1.6	<i>FTIR</i>	51
3.1.2.2	Óleo de Mamona	51
3.1.2.2.1	<i>Índice de Acidez</i>	51
3.1.2.2.2	<i>Índice de Hidroxila</i>	51
3.1.2.2.3	<i>RMN</i>	52
3.1.2.3	Glicerina Recebida	52
3.1.3	Síntese e Caracterização dos Polióis	53
3.1.3.1	Polióis P-01 e P-03	53
3.1.3.2	Polióis P-02 e P-04.....	54
3.1.3.3	Métodos de Caracterização dos Polióis.....	54
3.1.3.3.1	<i>Índice de Hidroxila</i>	54
3.1.3.3.2	<i>Conversão em MAG e DAG</i>	54
3.1.3.3.3	<i>Viscosidade</i>	55
3.1.3.3.4	<i>FTIR</i>	55

3.1.4	Síntese e Caracterização das Espumas de PU.....	55
3.1.4.1	Polimerização em Massa	55
3.1.4.2	Métodos de Caracterização da Espuma de PU	57
3.1.4.2.1	<i>FTIR</i>	57
3.1.4.2.2	<i>MEV</i>	57
3.1.4.2.3	<i>TGA</i>	58
3.1.4.2.4	<i>Densidade Aparente</i>	58
3.1.4.2.5	<i>Resistência à compressão</i>	58
3.1.4.2.6	<i>Fração de Polímero Insolúvel</i>	58
3.1.5	Síntese e Caracterização das Nanopartículas de PUU	59
3.1.5.1	Polimerização em miniemulsão.....	59
3.1.5.2	Métodos de Caracterização das Nanopartículas de PUU	60
3.1.5.2.1	<i>FTIR</i>	60
3.1.5.2.2	<i>Diâmetro de Partícula</i>	61
3.1.5.2.3	<i>Fração de Polímero Insolúvel</i>	61
3.1.5.2.4	<i>Morfologia</i>	61
3.1.5.2.5	<i>Potencial Zeta</i>	61
3.1.5.2.6	<i>Tempo de prateleira</i>	62
3.1.5.2.7	<i>DSC</i>	62
4	CAPÍTULO IV	63
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO: MATÉRIAS PRIMAS E BIOPOLIÓIS	63
4.1.1	Caracterização das Matérias Primas.....	63
4.1.1.1	Glicerinas.....	63
4.1.1.2	Licor Negro	64
4.1.1.3	Óleo de Mamona	65
4.1.2	Caracterização dos Biopolióis	67
5	CAPÍTULO V	72

5.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESPUMAS DE PU	72
5.1.1	FTIR	72
5.1.2	Análise Termogravimétrica	74
5.1.3	Morfologia	76
5.1.4	Densidade Aparente e Fração de Polímero Insolúvel	78
5.1.5	Resistência à Compressão	80
6	CAPÍTULO VI	83
6.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO: NANOPARTÍCULAS DE PUU.....	83
6.1.1	FTIR	83
6.1.2	DSC	84
6.1.3	Diâmetro Médio e Fração de Polímero Insolúvel	85
6.1.4	Morfologia	88
6.1.5	Potencial Zeta	89
6.1.6	Tempo de Prateleira	90
7	CAPÍTULO VII.....	93
7.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
7.1.1	Conclusões	93
7.1.2	Sugestões para trabalhos futuros	94
	REFERÊNCIAS	95

1 CAPÍTULO I

1.1 INTRODUÇÃO

Devido à crescente degradação ambiental causada pela ação direta do homem, faz-se premente a redução do seu impacto na natureza tornando o nosso meio de vida mais sustentável. Neste contexto, há uma preocupação crescente em tornar os processos industriais mais sustentáveis de forma a reduzir o impacto que possam causar no meio ambiente. Para isto, tem se buscado não apenas a utilização de matérias primas oriundas de fontes renováveis em detrimento de compostos oriundos de fontes petroquímicas, mas também um maior aproveitamento dos resíduos industriais, valorando os subprodutos gerados e evitando seu descarte.

Na indústria de papel e celulose, o licor negro é o principal resíduo produzido na fabricação de celulose. O licor negro consiste em uma solução aquosa alcalina e viscosa, composta de resíduos de lignina, hemicelulose e produtos químicos inorgânicos utilizados durante o processo kraft (BLASIO *et al.*, 2019). Atualmente, a maior parte do licor negro é concentrado em evaporadores para eventual recuperação de algumas substâncias químicas inorgânicas usadas durante o processo de cozimento da madeira e incinerado para geração de calor e energia, acarretando em diversas desvantagens, como a geração de gases poluentes e problemas de armazenamento nas fábricas quando há pico de produção e a quantidade de licor negro produzido excede o volume do forno de recuperação, forçando uma pausa na produção (OLIVEIRA; MATEUS; SANTOS, 2018). Ou seja, a destinação do licor negro para queima tem um forte caráter poluente e é um problema econômico para indústria, o que torna ainda mais necessário o aproveitamento deste resíduo na síntese de produtos com maior valor agregado. Dentre os compostos presentes no licor negro, a lignina se encontra em maior quantidade. A lignina é um biopolímero com uma estrutura química complexa, que desperta atenção para sua utilização como biopoliol devido à presença de grupos hidroxila em sua estrutura (MAHMOOD *et al.*, 2016).

Tendo em vista a utilização de resíduos ou subprodutos industriais, o glicerol se destaca por ser o principal subproduto gerado na produção industrial do biodiesel. Por se tratar de uma molécula simples contendo 3 grupos hidroxila passíveis de reação em sua

estrutura química, uma grande quantidade de produtos químicos com maior valor agregado pode ser produzida a partir do glicerol através de diferentes tipos de reações químicas (TAN; AZIZ; AROUA, 2013). A glicerólise, que se trata de uma reação de transesterificação entre o glicerol e um óleo vegetal (triacilglicerol) na presença de um catalisador químico, é utilizada para obtenção de monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) (BRESOLIN *et al.*, 2018b), sendo uma das reações que se destacam para utilização do glicerol. Os produtos deste tipo de reação são ésteres com caráter anfifílico, que podem ser utilizados para a produção de poliuretanos, uma vez que possuem mais de um grupo hidroxila por molécula disponível para reação com diisocianatos.

Poliuretanos (PUs) são uma classe de polímeros que se caracterizam pela presença de ligações uretânicas, formadas pela reação entre um grupo isocianato e uma hidroxila, em sua cadeia principal e abrangem diversas aplicações dentro do mercado de materiais para revestimento, fibras, adesivos, borrachas, espumas e plásticos. A grande versatilidade dos poliuretanos se deve as diferentes propriedades físicas e químicas, que estes materiais podem apresentar ao utilizar diferentes monômeros, polióis e diisocianatos, em sua síntese. Os PUs são sintetizados a partir da reação de polimerização em etapas entre uma molécula contendo dois grupos isocianatos (NCO) e outras moléculas contendo ao menos dois grupos hidroxilas (polióis), sendo ambos os compostos, usualmente, derivados do petróleo. O grupo isocianato é extremamente reativo com diversos grupos funcionais, tais como aminas, hidroxilas, ácidos carboxílicos e água, presentes em abundância na natureza, sendo sintetizado por rota petroquímica. Por outro lado, moléculas contendo hidroxilas são abundantes em matérias primas naturais, podendo estas serem utilizadas como biopolióis para a produção de poliuretanas. Visando a substituição de polióis oriundos de fontes petroquímicas, diversos trabalhos avaliaram o uso de biopolióis na síntese de poliuretanos (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016; KLOSS, 2007). Dentre estes trabalhos, avaliou-se a utilização de resíduos e subprodutos de indústrias de transformação, como a lignina (TRINSOUTROT; MERLE; BIROT, 2016), e o glicerol, e também alguns óleos vegetais, como o óleo de mamona, que é uma matéria prima renovável e amplamente disponível no Brasil (BRESOLIN *et al.*, 2018a). Apesar da abundância do resíduo de licor negro gerado pela indústria de papel e celulose, não foi relatado nenhum trabalho que tenha abordado a utilização direta deste resíduo para obtenção de biopoliol a ser utilizado na síntese de materiais poliméricos, o que poderia ser uma excelente alternativa para evitar ou diminuir a queima deste rejeito pela indústria.

Materiais poliméricos podem ser considerados como produtos do processo, pois mesmo utilizando praticamente os mesmos reagentes, diferentes materiais são obtidos em função da técnica de polimerização utilizada e das condições de operação da reação, tais como concentração e velocidades de alimentação de reagentes, temperatura de reação, etc. O mesmo ocorre com os poliuretanos, que a depender da técnica de polimerização utilizada pode-se obter dispersões aquosas ou espumas de PU. As espumas de poliuretano são materiais que podem ser produzidos a partir de polimerização em massa, que é a técnica mais simples para a síntese de polímeros, utilizando apenas monômeros e um agente de expansão físico ou químico (MORAES, 2017). Dependendo das matérias primas utilizadas e suas concentrações, além das condições de polimerização, diferentes tipos de espuma podem ser obtidos, tais como espumas flexíveis, semiflexíveis ou rígidas, com diferentes graus de resistência mecânica e densidade que afetam sua aplicação final.

Já dispersões aquosas de poliuretano, que encontram grande utilização na indústria de revestimento e adesivos, podem ser obtidas pelo método do pré-polímero utilizando acetona como solvente. No entanto, esta técnica implica na necessidade de recuperação da acetona ao dispersar o pré-polímero na fase aquosa. Um processo alternativo para obtenção de dispersões aquosas de PU é através da técnica de polimerização em miniemulsão, em que ao invés de se utilizar um solvente orgânico para facilitar a dispersão do pré-polímero em água, utiliza-se um equipamento que promova um alto cisalhamento das gotas de monômero na fase aquosa, tal como um homogeneizador de alta pressão, ponteira de ultrassom ou ultraturrax. As gotas geradas são devidamente estabilizadas pela presença de compostos tensoativos que reduzem a tensão interfacial com a água e ao mesmo tempo evitam a coalescência das gotas. O processo de cisalhamento deve ser forte o suficiente para que todas as gotas de monômero tenham um diâmetro menor que 500 nm evitando a perda de estabilidade da dispersão coloidal por floculação e/ou degradação difusional, que poderia ser causada pela presença de gotas com tamanhos muito diferentes no meio reacional. A degradação difusional também é minimizada pela presença de compostos altamente hidrofóbicos nas gotas, que faz com que a pressão de Laplace seja contrabalançada pelo aumento da pressão osmótica. Estas gotas de monômero dispersas em água funcionam como nanorreatores resultando em dispersões aquosas de nanopartículas poliméricas coloidalmente estáveis (MUÑOZ-ESPÍ; WEISS; LANDFESTER, 2012).

Em um trabalho anterior do grupo (BRESOLIN *et al.*, 2018a), mostrou-se que é possível obter dispersões aquosas de poli(uréia-uretano) com elevada estabilidade coloidal utilizando a técnica de polimerização em miniemulsão e um biopoliol derivado da glicerólise do óleo de mamona. Utilizando as mesmas matérias-primas, só que com diferentes graus de pureza do glicerol, foram sintetizadas diversas espumas de PU pelos mesmos autores (BRESOLIN *et al.*, 2018b). No entanto, não foi relatado na literatura nenhum trabalho que tenha utilizado o licor negro concomitantemente com o óleo de mamona e o glicerol para obtenção de biopoliol via glicerólise visando sua utilização na síntese de dispersões aquosas de poli(uréia-uretano) e na obtenção de espumas de poliuretano.

Diante disso, o presente trabalho teve o desafio de avaliar a incorporação do licor negro em sua forma bruta na produção de biopolióis a partir de reações de glicerólise química utilizando óleo de mamona, objetivando aplicar os polióis produzidos como monômeros na síntese de materiais poliméricos de poliuretano.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi a incorporação de um resíduo bruto da indústria de papel e celulose, o licor negro, durante a glicerólise do óleo de mamona visando a síntese de biopolióis e sua posterior utilização na síntese de diferentes materiais poliméricos, tais como espumas de poliuretano e dispersões aquosas de poli(uréia-uretano) via polimerização em miniemulsão.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do estudo estão descritos a seguir.

- a) Caracterizar os resíduos industriais utilizados, licor negro e glicerol;
- b) Sintetizar e caracterizar os biopolióis obtidos pela glicerólise química utilizando resíduos industriais e óleo de mamona;
- c) Sintetizar e caracterizar as espumas de PU obtidas utilizando diferentes biopolióis e diferentes concentrações de agente expensor químico;

d) Sintetizar e caracterizar as nanopartículas de poli(uréia-uretano) obtidas por polimerização em miniemulsão utilizando o biopoliol obtido anteriormente com diferentes concentrações de sólidos.

2 CAPÍTULO II

Neste capítulo serão abordados temas de relevância para o trabalho, necessários para uma completa compreensão sobre o desenvolvimento da pesquisa. Dessa forma, serão discutidos assuntos referentes aos poliuretanos, incluindo o seu histórico e as reações envolvidas em sua síntese, com foco na formação de espumas, nanopartículas e sua versatilidade. Em seguida serão abordados temas referentes aos materiais utilizados, assim como a função destes na produção dos polímeros, com foco nas reações usadas para formação do polioli e o interesse na incorporação do licor negro nessas formulações.

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Licor Negro

O licor negro é uma solução aquosa alcalina e viscosa, altamente complexa, composta de vários componentes orgânicos e inorgânicos, variando a composição de acordo com as diferentes fábricas de papel, condições de cozimento e o tipo de madeira utilizada (PRAKASH; MANIK; KUMAR, 2019).

A madeira é a principal fonte de fibra de celulose para os produtos de papel (BAJPAI, 2017a). Com isso, as indústrias de papel e celulose necessitam separar as fibras de celulose dos outros componentes presentes da madeira, o que envolve a remoção da lignina, polímero orgânico que atua como cola entre celulose e hemicelulose na madeira (OLIVEIRA; MATEUS; SANTOS, 2018). O tratamento normalmente aplicado para remoção da lignina da biomassa lignocelulósica é um tratamento alcalino denominado de processo Kraft, o qual gera uma grande quantidade de licor negro contendo a lignina como o principal componente (ZHU *et al.*, 2017).

2.1.1.1 Processo Kraft

O processo Kraft é o principal método para a produção de polpa química da madeira (ONG *et al.*, 2018). Segundo Bajpai (2017a), as principais razões para este ser considerado o melhor modo de polpação química são as seguintes:

- Melhor resistência das fibras quando comparado a outros métodos;

- Sua aplicabilidade abrange todas as espécies de madeira;
- Capacidade de recuperar as matérias-primas químicas com maior eficiência.

No processo Kraft, as lascas de madeira são colocadas em solução aquosa composta principalmente de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, que decompõe a lignina e a hemicelulose em condições elevadas de temperatura e pressão, liberando então as fibras de celulose (BAJPAI, 2017a). Com isso, a lignina é retirada da madeira na forma de um licor negro, rico em compostos fenólicos, sendo ele o efluente do processo (FERNANDES; MUSSATTO; ROBERTO, 2000). Ao final do processo ocorre ainda uma evaporação do resíduo para produzir um licor negro com concentração suficientemente alta e com mínimas perdas dos compostos químicos (BAJPAI, 2017a).

2.1.1.2 Composição e Propriedades do Licor Negro

O licor negro é uma solução aquosa com resíduos de lignina, hemicelulose e produtos químicos inorgânicos utilizados durante o processo kraft (BLASIO *et al.*, 2019), apresentando cerca de 25-30% de conteúdo sólido, que consiste na faixa de 25 a 45% de lignina (SATHAWONG; SRIDACH, 2018). Na Tabela 1 pode ser observada a composição química elementar comumente encontrada no licor negro, bem como as frações mássicas das principais matérias orgânicas presentes. Existe também um grande número de outros elementos em concentrações mais baixas (inferiores a 1 g/kg de licor negro seco), por exemplo, o magnésio, ferro, manganês, fósforo, silício, alumínio, etc.

Tabela 1 – Composição química elementar comumente encontrada no licor negro, e as frações mássicas das principais matérias orgânicas

Elemento	Composição (%)	Material Orgânico	Fração mássica (%)
Oxigênio	33-38	--	--
Hidrogênio	3-5	Hidroxiácido	~6
Carbono	34-39	Lignina	29-45
Sódio	17-25	Extrativos	25-35
Potássio	0,1-2	Ácido acético	~5
Enxofre	3-7	Ácido fórmico	3-5
Cloro	0,2-2	Metanol	~3
Nitrogênio	0,05-0,2	--	~1

Fonte: adaptado de Bajpai (2017b).

Os sólidos orgânicos presentes nos licores negros de madeira kraft são majoritariamente compostos de lignina degradada (basicamente fragmento de massa molecular elevada), extrativos orgânicos da madeira e de ácidos carboxílicos alifáticos. Já o material inorgânico é constituído de produtos químicos residuais do processo de cozimento e outros compostos, como o carbonato de sódio, sulfato de sódio, tiosulfato de sódio, sulfito de sódio e polissulfuretos de sódio (ALLEN, 2004 apud BAJPAI, 2017). Esta composição deve variar com relação ao tipo de madeira que é processada. Na Tabela 2 são apresentadas composições típicas dos licores negros extraídos de dois tipos diferentes de madeira (HERNANDÉZ, 2007).

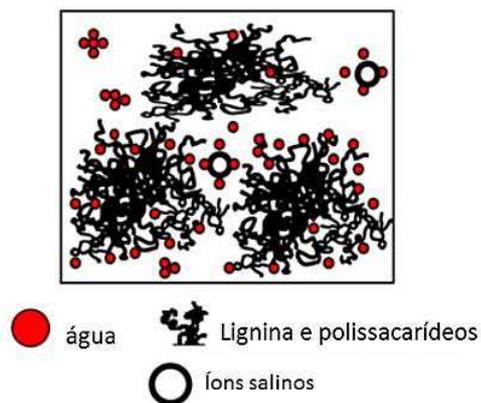
Tabela 2 – Composição típica dos licores negros de processo kraft

Componente	Composição (%)	
	Madeira de conífera	Madeira de folhosa
Lignina	45	38
Ácidos Xilososacárico	1	5
Ácidos Glucosacárico	14	4
Hidroxiácidos	7	15
Ácido Fórmico	6	6
Ácido Acético	4	14
Resinas e Ácidos Graxos	7	6
Terebintina	1	---
Outros	15	12

Fonte: LIN e LIN, 1990 apud HERNÁNDEZ (2007).

Cardoso; Oliveira; Passos (2009) propuseram um diagrama esquemático ilustrativo para a estrutura do licor negro, compreendendo aglomerados de lignina e polissacarídeos, assim como íons salinos e água, para mostrar representativamente como a lignina fica dissolvida juntamente com os polissacarídeos dentro da solução aquosa alcalina. O diagrama está representado na Figura 1 abaixo.

Figura 1 – Diagrama esquemático para a estrutura do licor negro



Fonte: CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS (2009).

É relatado ainda que a forma como a macromolécula de lignina e os polissacarídeos estão estruturados depende diretamente do ambiente do pH do licor. Para valores de pH acima

de 12,5, os grupos fenólicos são ionizados e as moléculas de lignina se tornam solúveis, formando estruturas compactas e esféricas (CARDOSO; OLIVEIRA; PASSOS, 2009).

Atualmente, a maior parte do licor negro produzido dentro das indústrias de papel e celulose é concentrado em um evaporador, para recuperar substâncias químicas inorgânicas e produzir energia e calor. Mesmo sendo amplamente utilizado, esse processo apresenta uma série de desvantagens, como a geração de gases poluentes que são prejudiciais tanto à saúde humana, quanto ao meio ambiente. Além disso, as fábricas enfrentam problemas de capacidade, devido aos picos de produção, em que a quantidade de licor negro produzido excede a capacidade do forno de recuperação, sendo necessário uma pausa na produção. Dessa forma, é de extrema relevância o desenvolvimento de processos alternativos ao tratamento do licor negro (OLIVEIRA; MATEUS; SANTOS, 2018).

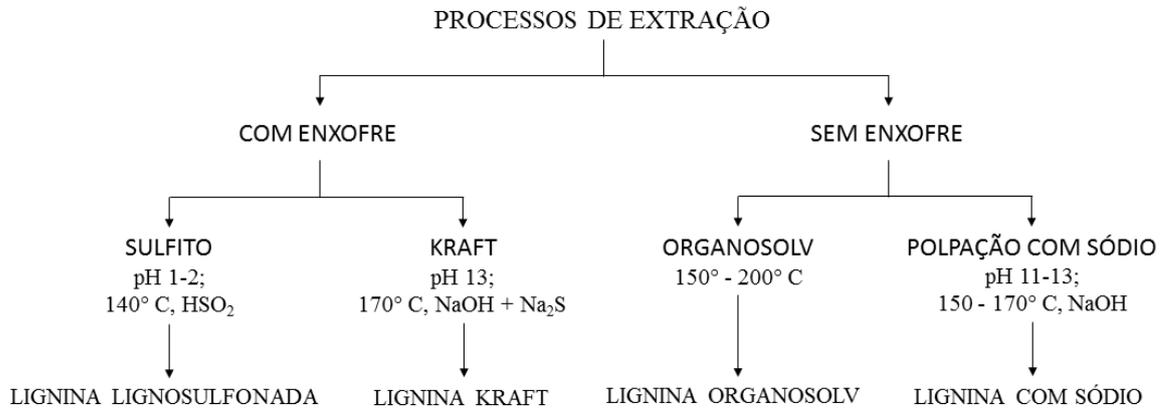
2.1.2 Lignina

A lignina é o segundo polímero mais abundante na natureza, perdendo apenas para a celulose (MAHMOOD *et al.*, 2016). É formada na parede celular de todas as plantas vasculares após a deposição dos polissacarídeos, celulose e hemiceluloses (GELLERSTEDT, 2015). Na parede celular da biomassa lignocelulósica, a lignina preenche o espaço entre a celulose e hemicelulose, promovendo defesa patogênica e transporte de água na planta (ZHU; LI; CHEN, 2019). Constitui cerca de 25% da madeira, representando assim uma fonte rica de matéria-prima renovável (KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

Uma das principais fontes de lignina é a indústria de papel e celulose, que produz em torno de 50 milhões de toneladas de lignina por ano, sendo que apenas 2% são recuperados para uso como produto químico. Ao se fazer a comparação entre o valor quando é usada para queima e o quanto pode valer quando convertida em produtos químicos úteis, a diferença pode chegar até 0,90 dólares/kg de lignina (SUN *et al.*, 2018).

A lignina pode ser isolada da madeira, plantas e resíduos agrícolas por diferentes tipos de processos de extração, como os processos utilizados nas indústrias de papel e celulose que fazem a recuperação da lignina através do uso com enxofre (processos sulfito e kraft) ou sem enxofre (processos organosolv e soda) (LOURENÇON *et al.*, 2015). Na Figura 2, são mostrados os processos de extração e suas respectivas condições.

Figura 2 – Processos de extração e suas respectivas ligninas



Fonte: adaptado de LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014 apud BES (2015).

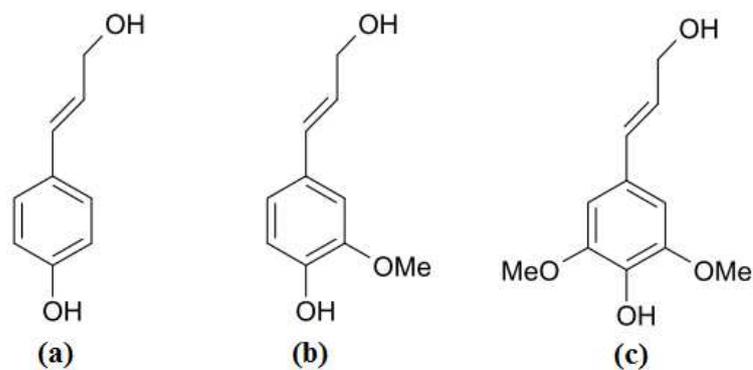
O processo kraft é o principal método utilizado nas indústrias de papel e celulose e a partir dele é obtido o licor negro como resíduo, onde está dissolvida a lignina kraft (LOURENÇON *et al.*, 2015). Quando se pretende fazer um isolamento deste tipo de lignina do licor negro, normalmente é feita uma precipitação ácida, que se trata de um método simples e comumente utilizado para a recuperação da lignina do licor negro de polpa alcalina. Neste método, a lignina é extraída da solução a partir da diminuição do pH (WANG; CHEN, 2013).

A lignina presente no licor negro possui uma pequena parte dissolvida como moléculas pequenas (cerca de 10 a 20%), e a outra parte é solubilizada como grandes macromoléculas reticuladas e condensadas, o que envolve grupos aromáticos fenóis, catecóis, quininas, etc (BAJPAI, 2017b). Durante o processo de polpação da madeira, alguns grupos metoxílicos são removidos e substituídos por grupos hidroxila, o que ajuda na solubilização da lignina. Além disso, a presença de grupos hidrofílicos ionizados (como grupos fenólicos e carboxílicos) também contribuem para a estabilização e solubilização da lignina, pois previnem a aglomeração e precipitação das macromoléculas devido à carga elétrica. Como o estado de ionização destes grupos depende do pH, ao reduzir o pH do licor negro, ocorre precipitação e isolamento da lignina (BAJPAI, 2017b).

2.1.2.1 Composição e Estrutura da Lignina

A lignina é um polímero aromático, amorfo e tridimensional formado pela polimerização desidrogenativa enzimática em plantas, na qual as unidades de repetição são os álcoois aromáticos: o ρ -cumaril, coniferil e sinapil. Esses podem estar ligados uns aos outros através de várias ligações covalentes (KUN; PUKÁNSZKY, 2017; MELRO *et al.*, 2018). As estruturas dos álcoois estão representadas na Figura 3.

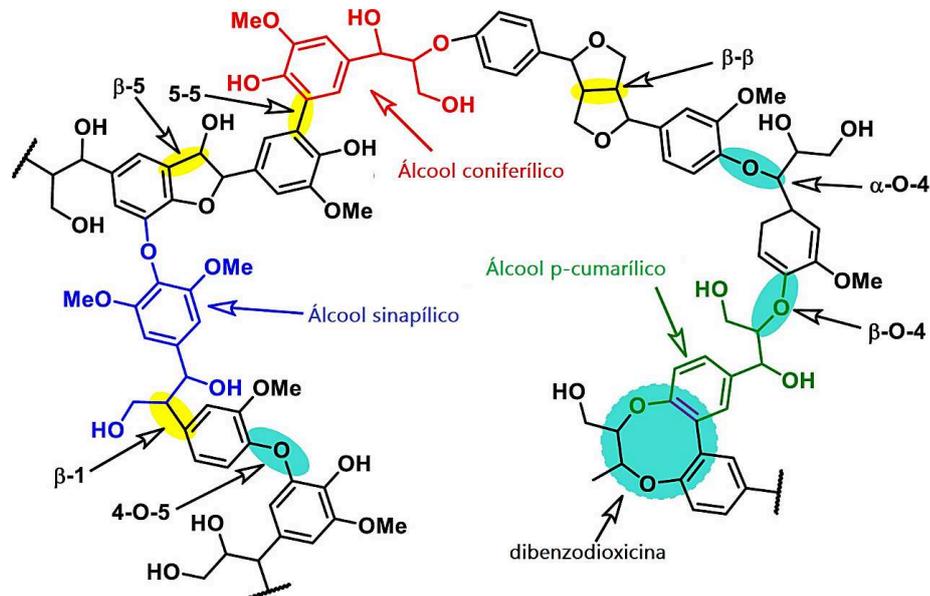
Figura 3 – Estruturas dos álcoois (a) ρ -cumaril, (b) coniferil e (c) sinapil precursores da lignina



Fonte: adaptado de FENGEL; WEGENER (1989).

Essas unidades podem estar ligadas através de ligações éter, ou através de ligações diretas carbono-carbono (FERNANDES, 2016). Estas ligações podem ser do tipo β -1, β -5, 5-5, β - β e aril éter, incluindo as ligações β -O-4, α -O-4, 4-O-5 e dibenzodioxicina (Figura 4). Dentre estas, a ligação predominante é a ligação β -O-4, dominando cerca de 45-50% de todas as ligações presentes na macromolécula de lignina (ZHU; LI; CHEN, 2019).

Figura 4 – Estrutura representativa da lignina

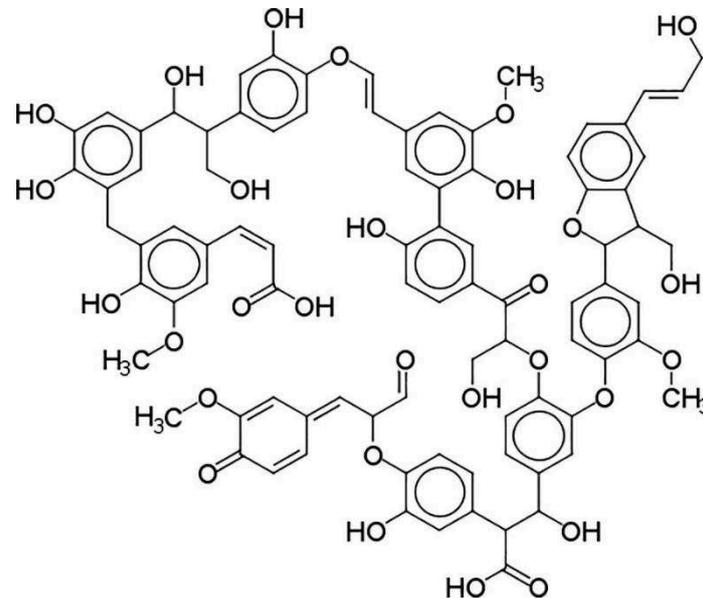


Fonte: Adaptado de ZHU; LI; CHEN (2019).

Além disso, na estrutura de lignina existem diferentes grupos funcionais, como éteres (alifáticos e aromáticos), álcoois alifáticos e benzílicos, fenóis e em menor proporção, grupos carbonila (aldeídos, cetonas e ésteres) (MARABEZI, 2009). No entanto, quando se fala de estrutura de lignina, diferentes tipos de madeiras possuem ligninas com diferentes proporções de álcoois precursores e grupos funcionais em suas estruturas (KUMAR *et al.*, 2019). Em madeiras macias, por exemplo, o álcool coniferílico é mais abundante, enquanto em madeiras duras existe uma maior concentração de álcoois coniferílico e sinapílico.

Durante o processo utilizado para isolar a lignina da madeira, também ocorrem algumas mudanças estruturais (AGARWAL; RANA; PARK, 2018). A lignina Kraft é um composto polidisperso que possui uma massa molecular menor quando comparado a lignina original (MELRO *et al.*, 2018). O peso molecular deste material gira em torno de 3700-3900 g/mol, variando com relação ao tipo de madeira e espécies das plantas (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). Na Figura 5 temos a representação de um modelo estrutural para ligninas kraft de madeira macia.

Figura 5 – Modelo estrutural para ligninas kraft de madeira macia



Fonte: (KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

A lignina organossolúvel possui um alto teor de ligações β -O-4 e é pouco solúvel em água e solventes orgânicos, ao contrário da lignina kraft (AGARWAL; RANA; PARK, 2018). Apesar de algumas diferenças em sua estrutura de acordo com o tipo, a lignina possui uma grande quantidade de grupos hidroxilas, despertando a curiosidades da comunidade científica para descobrir tipos de modificação e ativação destes grupos, com a intenção de aplicar a lignina na produção de diferentes tipos de materiais com maior valor agregado.

2.1.2.2 Aplicações da Lignina

Por ser um produto secundário e disponível em grandes quantidades com um valor muito baixo, a utilização da lignina em aplicações com maior valor agregado é de extrema relevância e resulta em um ganho econômico considerável (KUN; PUKÁNSZKY, 2017).

Nas últimas décadas, a lignina vem sendo explorada para aplicação em diversas áreas fora da indústria de papel e celulose, como em aditivos para concreto, aditivos para alimentação de animais, resinas fenólicas, em fabricação de compósitos, e até para atividade antioxidante e biológica (ESPINOZA-ACOSTA *et al.*, 2018). Embora tenha sido explorada profundamente desde os anos 80, o progresso na utilização de lignina se move lentamente (YUAN *et al.*, 2009), e apesar de muitas pesquisas envolvendo a sua transformação em produtos de maior valor agregado e produtos químicos, a lignina ainda é considerada um

material de baixo valor. Porém, visto que ela é um dos biopolímeros mais abundantes e com crescente disponibilidade, a lignina é uma macromolécula fenólica promissora para o desenvolvimento de materiais poliméricos, que a partir da melhora em sua funcionalidade, em especial diminuindo o impedimento estérico de seus grupos hidroxilas, também é possível contribuir para obtenção de polióis convencionais na síntese de poliuretano (CATETO; BARREIRO, 2009; KÜHNEL; SAAKE; LEHNEN, 2017).

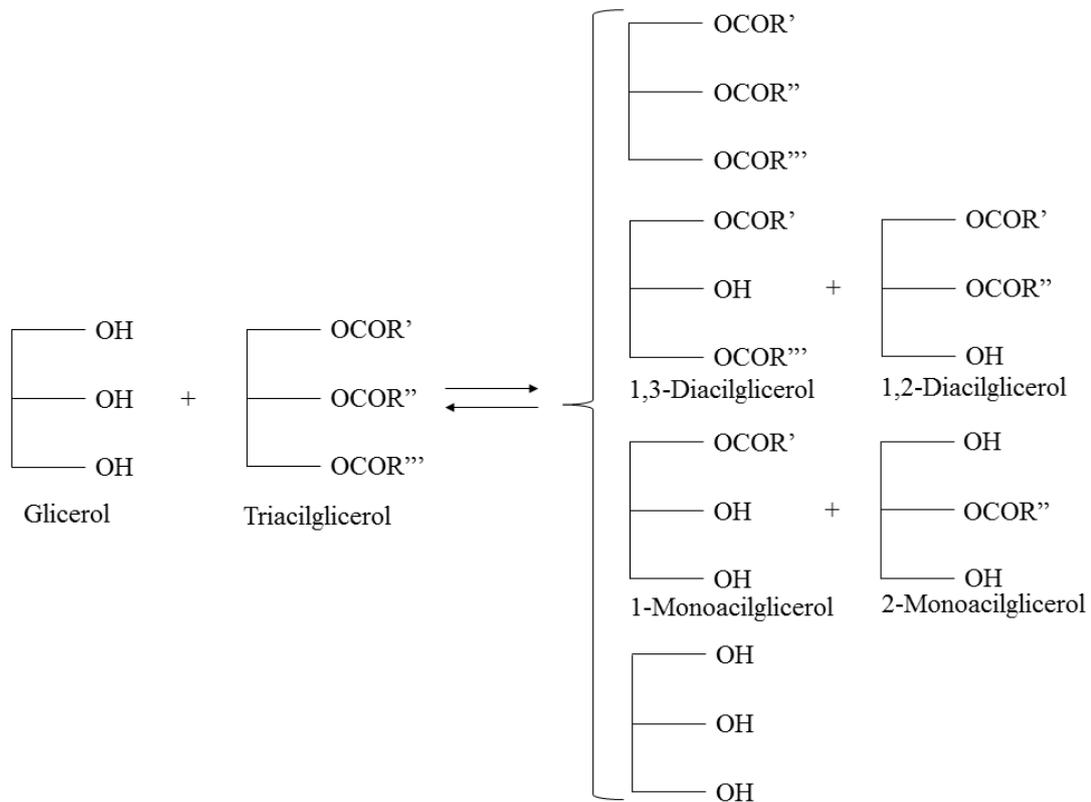
2.1.3 Glicerólise

A glicerólise é uma reação de transesterificação entre o glicerol e um óleo vegetal na presença de um catalisador químico ou enzimático para sintetizar monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG) (BRESOLIN *et al.*, 2018b).

A glicerólise catalisada por enzimas possui a vantagem de ocorrer em condições mais amenas, já que as enzimas apresentam sua atividade mais alta em baixas temperaturas (cerca de 40° C) (LIMA *et al.*, 2013). Porém, os longos tempos de reação, a baixa conversão de reagentes, a baixa miscibilidade do glicerol com os triglicerídeos a baixas temperaturas e alto custo das enzimas tornam esse tipo de reação inviável em níveis comerciais (NAIK; NAIK; MOHANTY, 2014).

O processo de glicerólise química ocorre a altas temperaturas (220-250 °C) na presença de catalisadores inorgânicos, como o hidróxido de sódio ou de potássio (BLANCO, 2013). Tipicamente, esse tipo de reação deve ser conduzida na ausência de água para evitar a hidrólise competitiva (LIMA *et al.*, 2013). A relação molar entre o triacilglicerol (TAG) e o glicerol (GL) tem grande importância para a reação de glicerólise, pois ela influencia diretamente na quantidade de MAG que será obtida (DALGLEISH, 2004). Na Figura 6 pode-se observar o esquema da reação de glicerólise.

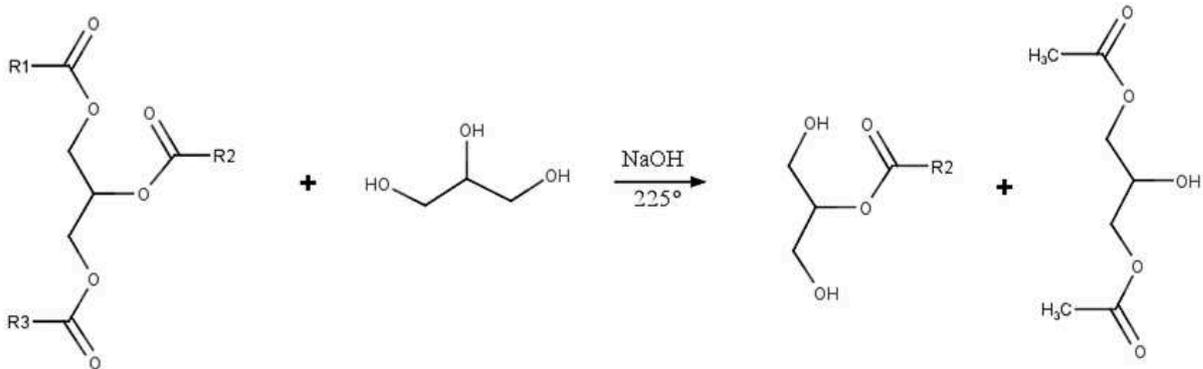
Figura 6 – Esquema da glicerólise de TAG e glicerol. Os ácidos graxos estão representados por R', R'' e R'''



Fonte: adaptado de KROG; SPARSO (2004).

A grande vantagem da glicerólise, quando comparada às outras formas para a obtenção de MAG, é a capacidade de oferecer um maior rendimento teórico, em que cada mol de TAG pode gerar 3 moles de MAG, quando há um excesso de glicerol (KOBBLITZ, 2003). Outro fator muito importante para garantir a eficiência da reação é o grau de contato entre o óleo e o glicerol, porém como estes possuem densidades muito diferentes, há a necessidade de um aumento na temperatura e agitação, aumentando assim a solubilidade das duas fases, fazendo com que a reação ocorra de forma efetiva (BRESOLIN, 2014). A reação de glicerólise com o ácido ricinoléico está representada na Figura 7.

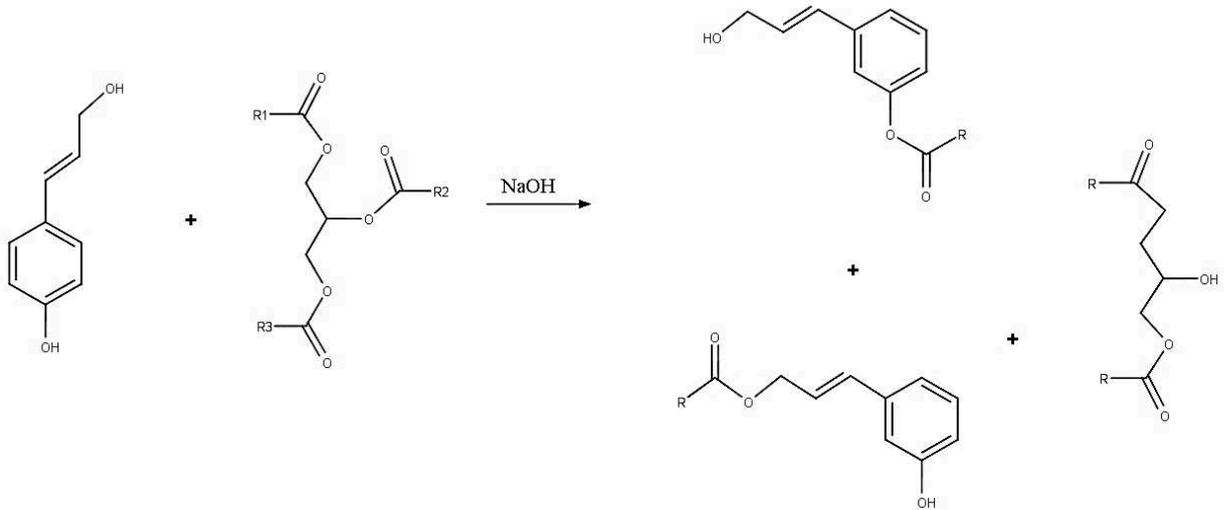
Figura 7 – Glicerólise entre ácido ricinoléico e glicerol, em presença de catalisador básico



Fonte: Adaptado de BRESOLIN *et al.* (2018a).

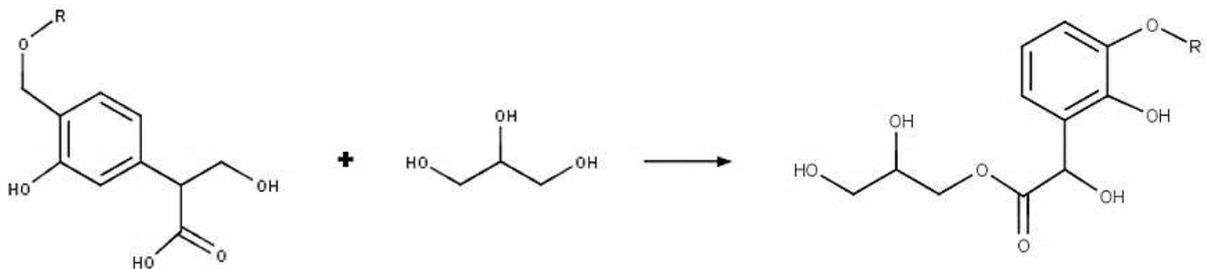
Algumas possibilidades para estes tipos de reação podem ser exploradas também a partir da transesterificação entre os álcoois precursores da lignina dispersos nos licores negros ou a esterificação dos ácidos carboxílicos que existem nas moléculas de lignina, podendo ser catalisados naturalmente devido à presença dos hidróxidos disponíveis provenientes dos processos de cozimento da madeira. Na Figura 8 pode-se observar possíveis reações de transesterificação do triacilglicerol com a lignina, sendo a reação com o álcool primário a mais provável de ocorrer visto que a hidroxila do fenol é menos reativa, porém passível de reagir como foi verificado em reações de esterificação sugeridas por (KUN; PUKÁNSZKY, 2017). Já a Figura 9 mostra possíveis reações de esterificação entre o glicerol e grupos carboxílicos contidos na lignina. Estas reações entre o glicerol e óleo de mamona com a lignina propiciam uma melhor compatibilidade entre a lignina e estes componentes permitindo uma dispersão homogênea dos materiais oriundos do licor negro no biopoliol formado.

Figura 8 – Transesterificação entre um álcool precursor da molécula de lignina e o ácido ricinoléico



Fonte: Autor (2019).

Figura 9 – Esterificação entre ácido carboxílico da molécula de lignina e glicerol



Fonte: Autor (2019).

Fregolente *et al.* (2006) estudaram diferentes condições da reação de glicerólise química utilizando catalisador básico. Neste trabalho, analisou-se variáveis como razão molar GL/TAG e temperatura, nos quais os ensaios com razão molar mais elevada foram os que apresentaram maiores rendimentos de MAG. A razão molar GL/TAG de 3/1, com temperatura de 210° C, usando 0,13% de NaOH e tempo de 60 minutos foi a combinação que promoveu o maior rendimento de MAG.

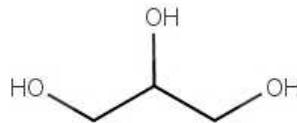
Silva (2018) investigou a glicerólise química do óleo de soja para a obtenção de monoacilgliceróis e diacilgliceróis. Foram avaliadas as melhores condições de reação (catalisador, razão molar, tempo, agitação e temperatura) para conversão em MAG e DAG. As melhores conversões foram obtidas utilizando catalisador DBTO (óxido dibutil de estanho) e razão molar TAG/GLI/DBTO de 1/6/0,01 a uma temperatura de 220° C, com

agitação de 2000 rpm em um tempo de 1 hora, obtendo 70% de conversão, sendo 27% de MAG e 43% de DAG.

2.1.4 Glicerol

O glicerol é o principal subproduto das fábricas de biodiesel (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016). É o mais simples dentre os álcoois, denominado de propano-1,2,3-triol de acordo com a IUPAC. Também é conhecido comercialmente como glicerina, 1,2,3-propanotriol, tri-hidroxipropano, gliceritol ou álcool glicídico (QUISPE; CORONADO; CARVALHO, 2013). Contudo, de forma geral, a glicerina possui apenas três carbonos, duas hidroxilas primárias e uma secundária, como está demonstrada na Figura 10.

Figura 10 – Estrutura molecular do glicerol

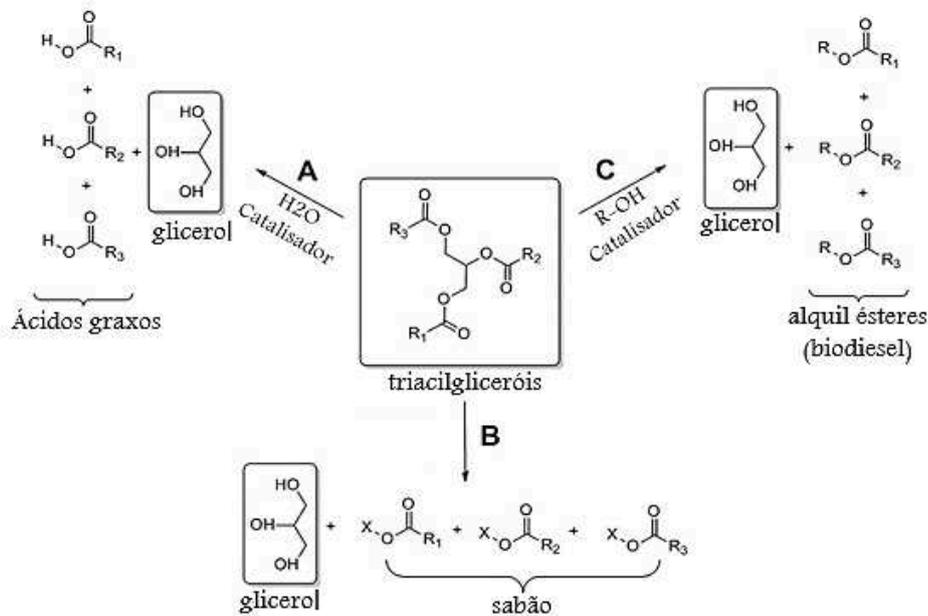


Fonte: Autor (2019).

Fisicamente, a glicerina é um líquido de cor clara, inodoro, higroscópico e viscoso. Seu ponto de fusão e de ebulição são 18° C e 290° C, respectivamente. Sua alta viscosidade e ponto de ebulição estão relacionados a extensa ligação de hidrogênio intermolecular (TAN; AZIZ; AROUA, 2013).

Dentre as principais rotas de sintetização do glicerol estão a hidrólise (Figura 11A), saponificação (Figura 11B) ou como subproduto na reação de transesterificação (Figura 11C) de óleos vegetais e gorduras animais. A principal via utilizada na indústria do biodiesel é a obtenção de ésteres alquílicos da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais com álcoois como o etanol ou metanol, utilizando principalmente a catálise básica (MONTEIRO *et al.*, 2018).

Figura 11 – Hidrólise (A), saponificação (B) e transesterificação (C) de triacilgliceróis



Fonte: adaptado de MONTEIRO *et al.* (2018)

A quantidade de glicerol bruto obtido é cerca de 1 kg a cada 10 kg de biodiesel produzidos, o que é aproximadamente 10% do produto total. Com a crescente capacidade de produção do biodiesel, houve uma contribuição para um excedente de glicerol bruto no mercado e, conseqüentemente, um valor mais barato da glicerina (ARDI; AROUA; HASHIM, 2015).

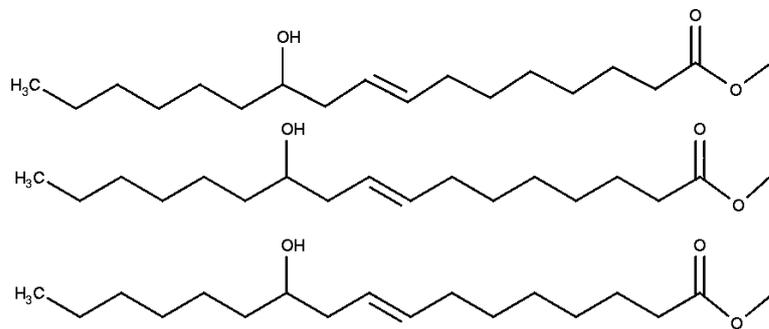
Por ser uma molécula altamente funcionalizada, uma grande quantidade de produtos químicos com maior valor agregado pode ser produzida a partir da glicerina por meio de diversos tipos de reações químicas (TAN; AZIZ; AROUA, 2013). Carriço; Fraga; Pasa (2016) utilizaram cerca de 35% de glicerol bruto na produção de biopolióis para a sintetização de espumas de poliuretano, obtendo espumas semirrígidas com boas características mecânicas. Bresolin *et al.* (2018a) sintetizaram nanopartículas estáveis de poli-uréia-uretana utilizando biopolióis produzidos a partir de reações de glicerólise enzimática do óleo de mamona.

2.1.5 Óleo de Mamona

O óleo de mamona é um triglicerídeo do ácido ricinoléico, obtido a partir da semente da planta “*Ricinus Communis*”. Devido à presença desse ácido, o óleo de mamona possui características químicas singulares quando comparado a outros óleos vegetais (TROVATI *et*

al., 2019). Além disso, possui três pontos de funcionalidade na molécula, que são: o grupo carbóxico, capaz de fornecer uma vasta gama de esterificações; um ponto de insaturação que pode ser modificado a partir de reações de hidrogenação ou epoxidação; e o grupo hidroxilo, que pode ser acetilado ou removido por desidratação para aumentar a insaturação e conferir a característica de um óleo semi secante (OGUNNIYI, 2006). Na Figura 12 pode ser observada a estrutura do óleo de mamona.

Figura 12 – Estrutura do triglicérideo do ácido ricinoléico



Fonte: TROVATI *et al.* (2019)

O óleo de mamona pode ser encontrado e cultivado em trópicos úmidos, zonas subtropicais secas (precipitação 750-1000 mm, temperatura 15-38° C) e no sul da Europa (SCHOLZ; NOGUEIRA, 2008). Das sementes da mamona podem ser extraídos cerca de 40-55% de óleo, uma quantidade bastante significativa quando se compara a outras oleaginosas comumente utilizadas, como a soja (15-20%), girassol (20-35%) e palma (30-60%). Além disso, como a mamona não possui poucos compostos que podem ser utilizados para o consumo humano, há pouca competitividade com a produção de alimentos (KEERA; SABAGH; TAMAN, 2018).

O óleo de mamona é uma matéria prima renovável e amplamente disponível devido ao alto cultivo da mamoneira em diversos países do mundo, sendo a Índia, a China e o Brasil os maiores produtores. Dados recentes da CONAB (Companhia Nacional de abastecimento) mostram que no Brasil a safra de mamona é superior a 97 mil toneladas por ano (CARRIÇO, 2017). Por isso, este óleo vegetal vêm sendo bastante usado para diversas aplicações, como em revestimentos, selantes, adesivos e tintas, entre outros (LIANG *et al.*, 2018c). A presença do grupo hidroxila (-OH) ligado a cadeia de hidrocarbonetos no ácido ricinoléico pode torná-

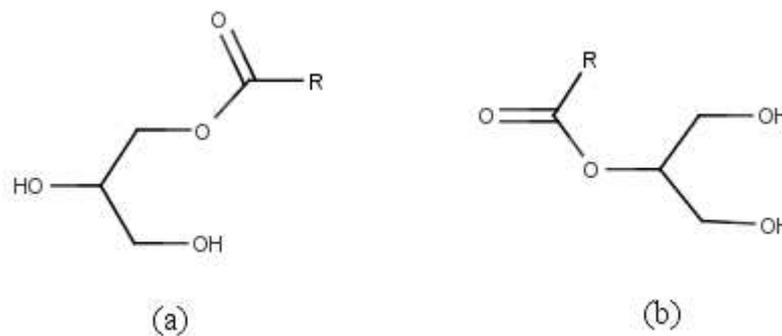
lo extremamente importante para produção industrial de plásticos e cosméticos (KEERA; SABAGH; TAMAN, 2018).

Estes grupos hidroxilas existentes na molécula de óleo de mamona podem também reagir com isocianatos (NGUYEN GANG *et al.*, 2016 apud LIANG *et al.*, 2018b) e a estrutura hidrofóbica de triglicerídeo específica do óleo de mamona tem a capacidade de melhorar propriedades mecânicas, resistência química e à água em filmes poliméricos (BILLERMANN *et al.*, 2013 apud (LIANG *et al.*, 2018b).

2.1.6 Monoacilgliceróis e Diacilgliceróis

Monoacilgliceróis (MAG) são monoésteres compostos de apenas um resíduo de ácido graxo esterificado a uma molécula de glicerol. Sua estrutura pode ser representada de duas formas dependendo da orientação das moléculas (FREGOLENTE, 2010), as quais estão representadas na Figura 13.

Figura 13 – Formas isoméricas da molécula de MAG, (a) α -monoacilglicerol e (b) β -monoacilglicerol



Fonte: Autor (2019).

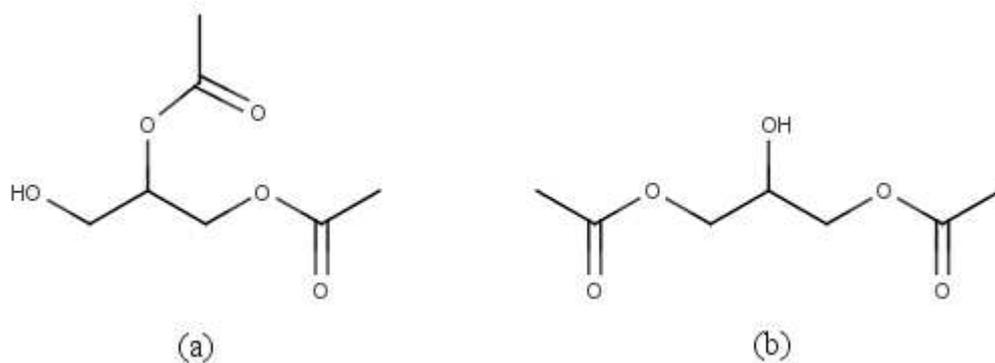
Devido a sua estrutura química, estes lipídios têm forte compatibilidade com substâncias polares e apolares, podendo ser utilizados como emulsificantes ou agentes estabilizantes em diversos tipos de materiais (CRUZ, 2007). Isso porque são compostos por uma parte hidrofóbica, que é geralmente representada pelos ácidos graxos, e uma parte hidrofílica, constituída pelos grupos hidroxilas livres do glicerol (BATTE *et al.*, 2007). Quando estão em meio aquoso, as moléculas anfipáticas (moléculas que possuem características hidrofílicas e hidrofóbicas) formam micelas, reduzindo a tensão superficial entre as fases água e óleo e promovendo a estabilidade da emulsão (FREGOLENTE, 2010).

Os MAGs são muito utilizados em margarinas, produtos lácteos e confeitaria por causa de suas características emulsificantes, estabilizantes e condicionantes (DAMSTRUP; JENSEN, 2005). Também são usados em pães para reforçar estrutura do glúten e prolongar o frescor do produto, em clarificadores de bebidas para melhorar a dispersão e em medicamentos, facilitando a liberação controlada do ingrediente ativo (XU, 2004).

Diante da grande quantidade de aplicações em indústrias farmacêuticas, alimentícias e de cosméticos, as pesquisas utilizando os MAGs vêm crescendo nos últimos anos, representando uma grande parte de todos os emulsificantes sintéticos utilizados (SANTOS; RESENDE, 2012 apud BRESOLIN, 2014; FINCO, 2018). Além disso, podem ser compostos de interesse em síntese de PU, pois apresentam a hidroxila livre, o que facilita a ação do grupamento isocianato (BRESOLIN, 2014).

Já os Diacilgliceróis (DAGs) são compostos por dois grupos de ácidos graxos ligados a cadeia de glicerol podendo, assim como os MAGs, ocorrer de duas formas isoméricas (FREGOLENTE, 2010), representadas na Figura 14 abaixo.

Figura 14 – Formas isoméricas da molécula de DAG, (a) 1,2(2,3) -diacilglicerol e (b) 1,3-diacilglicerol



Fonte: Autor (2019).

O DAG está naturalmente presente em óleos e gorduras. É também amplamente utilizado como emulsificante e estabilizante devido ao seu caráter anfifílico (WATANABE *et al.*, 2001).

O interesse industrial na produção de diacilgliceróis é mais recente quando comparado aos monoacilgliceróis (XU, 2004). No entanto, quando não há necessidade de

obter emulsificantes a partir de MAG destilado (>90% de MAG), a utilização de DAG na mistura é mais vantajosa, pois este é mais barato e apresenta um bom desempenho nas aplicações mencionadas (FREGOLENTE, 2010). Apesar de possuir apenas um grupo hidroxila livre para reagir, o DAG também pode ser aplicado em síntese de PU, pois sua estrutura radicalar induz a formação de reticulações, ideal para a produção de espumas rígidas (BRESOLIN, 2014).

2.1.7 Poliuretano

2.1.7.1 Breve Histórico

O desenvolvimento comercial dos poliuretanos (PUs) surgiu a partir do trabalho de Otto Bayer e sua equipe de químicos durante a década de 1930 (HEATH, 2017). Inicialmente, o foco era a utilização desses materiais em produção de fibras e espumas flexíveis e, em pequena escala, usados para revestimento de aeronaves durante a Segunda Guerra Mundial (DUTTA, 2018). Mais adiante, obteve-se outros produtos úteis de poliuretano utilizando compostos monoméricos e oligoméricos contendo grupos hidroxila para produzir resinas rígidas, elastômeros termoplásticos, revestimentos de superfície, adesivos e selantes (HEATH, 2017). Atualmente, os revestimentos de PU são encontrados em diversos tipos de materiais, principalmente com intenção de melhorar sua aparência e vida útil (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007), como em automóveis e materiais para construção.

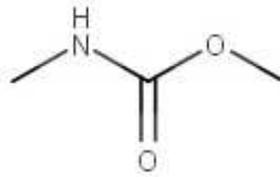
2.1.7.2 Síntese de PU

Os poliuretanos podem ser sintetizados a partir do método em uma etapa, através da mistura direta dos componentes, ou utilizando um polímero previamente preparado. Esse último, trata-se de uma adição do diol (dupla funcionalidade do grupo -OH) e do isocianato (-NCO) para a formação de um pré-polímero contendo grupos terminais (REGHUNADHAN; THOMAS, 2017). Além disso, para a formação de poliuretanos a partir do pré-polímero formado é utilizada uma molécula extensora de cadeia, que deve ser um composto funcional e de baixa massa molecular (DELFINO, 2012; REGHUNADHAN; THOMAS, 2017).

A principal diferença entre os poliuretanos e os demais polímeros é que não existem monômeros de uretano. A porção mais reativa no PU trata-se da ligação química NHCOO,

sendo assim denominada uretano (REGHUNADHAN; THOMAS, 2017), o qual está representado na Figura 15.

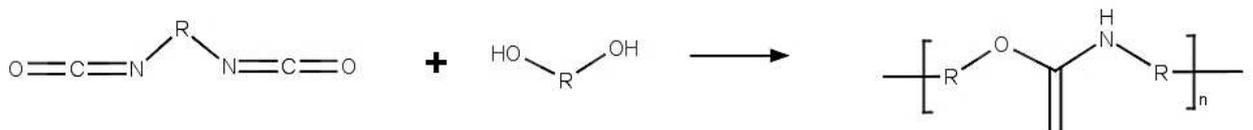
Figura 15 – Estrutura do grupamento uretano



Fonte: Autor (2019).

A reação para a formação do grupo uretano (éster de ácido carbâmico) trata-se de uma poliadição entre a fonte de isocianato (di ou polifuncional) e a fonte de hidroxilas (poliol) (CARRIÇO, 2017). Esses dois grupos funcionais formam cadeias ligadas por ligação de uretano, que são formadas como resultado da reação exotérmica (OMARATHNA *et al.*, 2018). A reação de propagação da cadeia poliuretânica está representada na Figura 16.

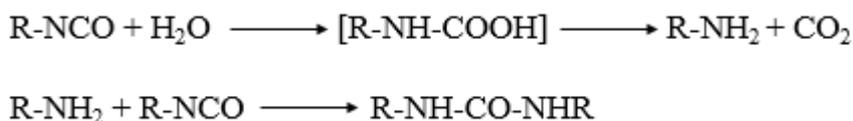
Figura 16 – Reação de formação do poliuretano



Fonte: adaptado de CARRIÇO (2017).

Quando a polimerização ocorre em meio aquoso, ocorre uma reação paralela entre o isocianato e a água, produzindo o ácido carbâmico, composto altamente instável que se decompõe em amina e dióxido de carbono. Normalmente o dióxido atua como um agente de expansão nas reações de polimerização, formando células ou poros na estrutura do polímero. Enquanto a amina reage com moléculas de isocianato para produzir uréia (SOARES, 2012). Essa reação de expansão juntamente com a formação de uréia pode ser observada na Figura 17 abaixo.

Figura 17 – Reação de expansão e formação de uréia



Fonte: Adaptado de SOARES (2012).

Esse polímero pode ser produzido na forma de fibras, elastômeros, espumas, nanopartículas e *coatings* (termo de revestimento muito abrangente que engloba tintas, vernizes, esmaltes e lacas). Na forma de *coating* podem ser obtidos em pó, solução orgânica ou em dispersão (COUTINHO; DELPECH, 1999). As espumas de poliuretano são blocos de copolímeros cujas propriedades de elasticidade dependem da separação de fases entre os blocos duros e macios (BERNARDINI *et al.*, 2015). Já as nanopartículas podem ser definidas como sistemas coloidais poliméricos que apresentam tamanho entre 10 e 1000 nm (VALÉRIO, 2013).

2.1.7.3 Principais Aplicações

A grande diversidade de polióis e isocianatos e as possibilidades de polimerização controlada permitem a síntese de produtos com propriedades diferentes, abrangendo uma ampla variedade de aplicações (SIMÓN *et al.*, 2018). Dessa forma, os PUs podem compreender grupamentos aromáticos, alifáticos, cíclicos, amidas, uréia, éteres, entre outros (ZECK, 2004 apud SOARES (2012)). A partir disso, o PU se torna um dos compostos poliméricos mais versáteis, podendo a partir do método de sintetização e propriedades mecânicas formar materiais com características distintas, como um plástico rígido e cristalino, um elastômero flexível ou até mesmo um gel viscoelástico (ALMEIDA *et al.*, 2016).

Os poliuretanos podem ser utilizados como revestimentos e adesivos para madeira e automóveis, na indústria têxtil, de couro, papel, borracha, entre outros (LI *et al.*, 2015), ou seja, esses materiais estão presentes em todas as partes da vida cotidiana, desde roupas e calçados até cobertura de casas, carros e campos de construção (REGHUNADHAN; THOMAS, 2017). Nos automóveis, os revestimentos de PU conferem um alto brilho e melhor retenção de cor, além de uma maior resistência a arranhões e corrosão. Também são usados em pisos de construção, treliças de aço e suportes de concreto para torná-los mais duráveis e diminuir custos de manutenção (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007).

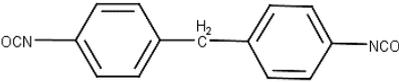
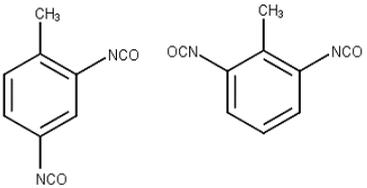
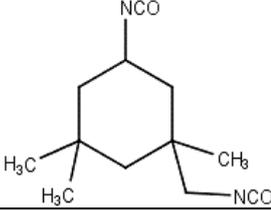
2.1.7.4 Reagentes para a Síntese de PU

2.1.7.4.1 *Isocianatos*

Os isocianatos são compostos que possuem em sua estrutura um ou mais grupos NCO (VALÉRIO, 2013), podendo ser representados pela fórmula geral $R(N=C=O)_n$ onde R pode ser grupos aromáticos, alifáticos ou cíclicos e “n” representa a funcionalidade do isocianato. Devido à presença desse grupo e a sequência de estruturas de ressonância nas ligações duplas que causam uma carga positiva no átomo de carbono, este monômero é potencialmente reativo (SOARES, 2012). Isso leva a uma variedade de reações com reagentes diferentes contendo hidrogênio, como álcoois, aminas, água, ácidos carboxílicos, uréias, uretanos e os próprios isocianatos (HEATH, 2017).

Os isocianatos mais utilizados na produção de poliuretanos são aqueles com dupla funcionalidade, chamados de diisocianatos (VALÉRIO, 2013). Estes podem ser de estrutura aromática, alifática, cicloalifática ou policíclica (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). De forma que diferentes diisocianatos contribuem de maneiras diferentes nas propriedades dos produtos formados. Por exemplo, aqueles com estrutura aromática são mais reativos e produzem PUs mais rígidas do que as de estrutura alifática, porém apresentam estabilidades oxidativa e ultravioleta menores (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). Com isso, a aplicação do material a ser produzido influencia fortemente na escolha dos monômeros a serem utilizados. Os diisocianatos mais utilizados na formação de PU estão representados na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3 – Diisocianatos comumente utilizados na síntese de PU

Diisocianato	Nomenclatura	Estrutura molecular
MDI	4,4'-difenilmetano diisocianato	
2,4-TDI e 2,6 TDI	2,4-Toluenometil diisocianato e 2,6-Toluenometil diisocianato	
IPDI	Diisocianato de isoforona	

Fonte: adaptado de VALÉRIO (2013).

Dentre os compostos mostrados na Tabela 3, o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) e o 2,4-Toluenometildiisocianato (TDI) são os melhores quando se trata da confecção de espumas de PU (BRESOLIN, 2014). Já o diisocianato de isoforona (IPDI) proporciona aos materiais a característica de resistência à abrasão e degradação e apresenta uma menor reatividade com a água quando comparado aos demais, evitando a formação de uréia durante a polimerização. Isso o torna mais adequado para as polimerizações em meio aquoso (LANDFESTER, 2003).

2.1.7.4.2 Polióis

Polióis são compostos que apresentam em sua composição dois ou mais grupos hidroxila (-OH) (DELFINO, 2012). Os polióis mais comumente utilizados na síntese de poliuretanas são os glicóis, como o 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol, que resultam em segmentos poliméricos rígidos, pois possuem baixa massa molar e promovem elevada concentração de grupos uretânicos por unidade de cadeia do polímero (SOARES, 2012).

Normalmente, os polióis utilizados para preparar espumas de PU têm um elevado número total de hidroxila (entre 200 e 800 mgKOH/g) (NOREEN *et al.*, 2016). Os polióis mais conhecidos em formulações de espumas de PU comerciais são polióis poliéteres e polióis poliésteres, sendo que a partir das características do polioliol utilizado é possível moldar

as principais propriedades dos poliuretanos. A Tabela 4 abaixo mostra principais características de polióis para diferentes tipos de poliuretano (CARRIÇO, 2017).

Tabela 4 – Propriedades dos polióis para produção de PU

Classificação	Elastômeros	Espumas
Massa Molar	1000 a 6500	400 a 1200
Número de Hidroxila (mgKOH.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

Fonte: Adaptado de BADRI (2012) apud CARRIÇO (2017).

Atualmente, os polióis mais largamente utilizados para a preparação de espumas de PU são derivados de recursos petrolíferos não renováveis e, assim, além do esgotamento das reservas fósseis e alto custo destes materiais, a preocupação ambiental têm despertado uma atenção crescente para o desenvolvimento de matérias-primas renováveis que possam substituir as partes derivadas da petroquímica na produção de diversos materiais poliméricos (HUO *et al.*, 2019; MAHMOOD *et al.*, 2016). A partir disso, diversos produtos oriundos de biomassa renovável (lignina, óleo vegetal, celulose, etc.) vêm sendo estudados como matéria-prima para produtos de poliuretano e têm apresentado excelentes vantagens para a substituição (LUO *et al.*, 2018).

Dentre os exemplos de biomassa citados, a lignina desperta atenção por se tratar de um polímero que pode ser encontrado no principal resíduo produzido pelas indústrias de papel e celulose, o licor negro, apresentando potencial para ser uma ótima fonte de polióis devido à forte presença de grupos hidroxila em sua estrutura (MAHMOOD *et al.*, 2013).

2.1.8 Técnicas de Polimerização

Podem ser utilizadas diferentes técnicas de polimerização para obter materiais poliméricos com características únicas e adequadas para vários tipos de aplicações (SHRIVASTAVA, 2018). As técnicas abordadas nos subtópicos a seguir possuem grande relevância para o desenvolvimento do trabalho.

2.1.8.1 Polimerização em Massa

O processo de polimerização em massa é a técnica mais simples para a produção de polímeros, pois ocorre sem adição de solvente ao reator, utilizando apenas monômero e iniciador (MORAES, 2017). Devido a isso, não há formação de subprodutos no meio reacional, o que confere ao processo a grande vantagem de obter um produto final com elevada pureza (FERNANDES, 2016; LIMA, 2016).

Nesta técnica, a reação é iniciada com o aquecimento, que pode ser observado a partir do aumento da viscosidade do sistema (MORAES, 2017). A partir disso, há certa dificuldade no controle da reação devido ao seu caráter altamente exotérmico e elevada energia de ativação envolvida, que tornam mais difícil a dissipação do calor (MESQUITA, 2002). Isso faz com que a agitação vigorosa seja determinante para promover a homogeneidade do meio reacional, facilitar a remoção do calor de polimerização e obter um polímero final eficiente (BRESOLIN, 2014; LIMA, 2016).

A polimerização em massa é bastante empregada na fabricação industrial de poli(metacrilato de metila), assim como na indústria de poliuretano, pois essa técnica permite a obtenção de peças moldadas diretamente a partir do monômero, com qualidades ópticas excelentes (NEVES, 2002).

2.1.8.1.1 Espumas Poliméricas

As espumas poliméricas, como as de poliuretano, poliestireno ou policloreto de vinila, são materiais com propriedades específicas de densidade e condutividade térmica que as tornam ideais para aplicação em elementos de isolamento, enquanto que sua flexibilidade e suavidade tornam possível a aplicação para o conforto humano (AGRAWAL; KAUR; WALIA, 2019). Para a produção de espumas de PU, ocorre basicamente a reação entre um polioliol, um agente de expansão e isocianato, geralmente catalisados com alguma amina (SERVES, 2007). O agente de expansão mais amplamente utilizado é a água, que deve ser utilizada em quantidades estimadas com precisão para que o excesso não cause uma deformação celular devido à difusão acelerada da molécula de CO₂ através da parede celular (MAHMOOD *et al.*, 2016).

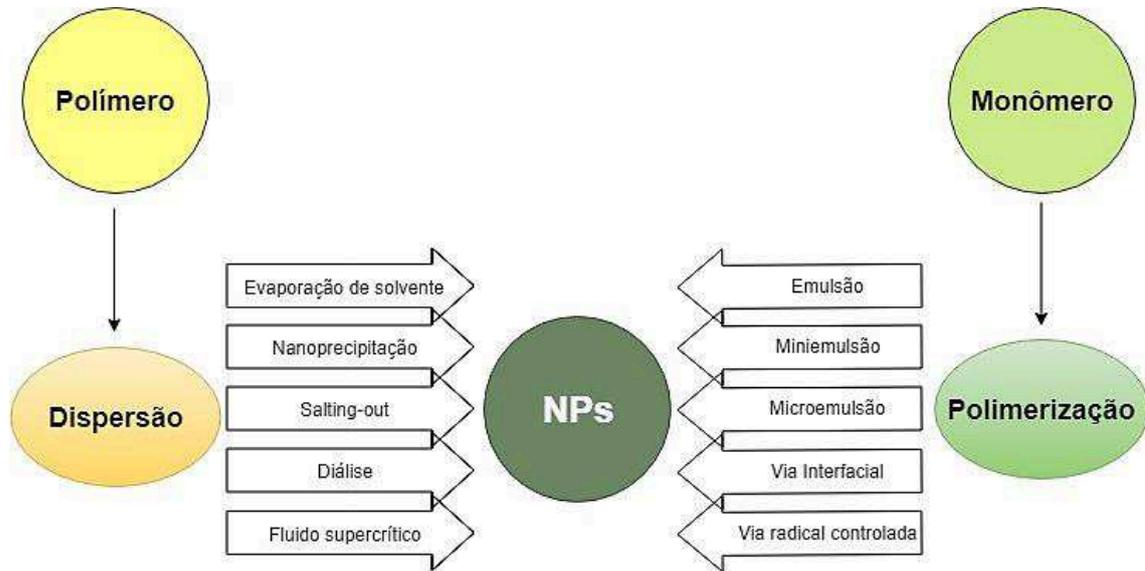
A formação da espuma se dá a partir do crescimento das cadeias monoméricas e uma concentração de gás carbônico causada pela reação do isocianato com o agente de expansão,

isso faz com que a massa da espuma comece a aumentar seu volume. Nesta reação há formação de bolhas que se expandem e tendem a se alongar na direção das paredes da espuma (VAN; ZEERGERS, 1978 apud SERVES, 2007). Assim, quando o volume da reação se torna menor do que o volume das bolhas em expansão, a área de contato entre as bolhas forma uma estrutura triangular chamada de bordas de Plateau (MARK *et al.*, 1988 apud SERVES, 2007).

2.1.8.2 Nanopartículas Poliméricas

As nanopartículas podem ser definidas como partículas coloidais sólidas com tamanho na escala de nanômetros (nm), variando de 10 a 1000 nm. Elas possuem uma gama de aplicações, devido à sua versatilidade. O tamanho de partícula, morfologia, e a composição química do material produzido podem ser modificados e adaptados facilmente de acordo com a aplicação e características desejadas (ARTUSIO *et al.*, 2018). Dessa forma, são muito utilizadas em adesivos, revestimentos, pigmentos têxteis, dispersões de polímeros com base biológica, tecidos, suportes de catalisadores, anticorrosivos, entre outros (ASUA, 2014). Estas podem ser preparadas a partir de polímeros pré formados ou através de polimerização direta de monômeros (RAO; GECKELER, 2011). A escolha do método mais adequado depende das características do material e das exigências de sua aplicação para que sejam obtidas NPs com as propriedades desejadas (CRUCHO; BARROS, 2017). Os principais métodos de obtenção de nanopartículas estão demonstradas no fluxograma da Figura 18 abaixo.

Figura 18 – Métodos de obtenção de nanopartículas



Fonte: Adaptado de RAO; GECKELER (2011).

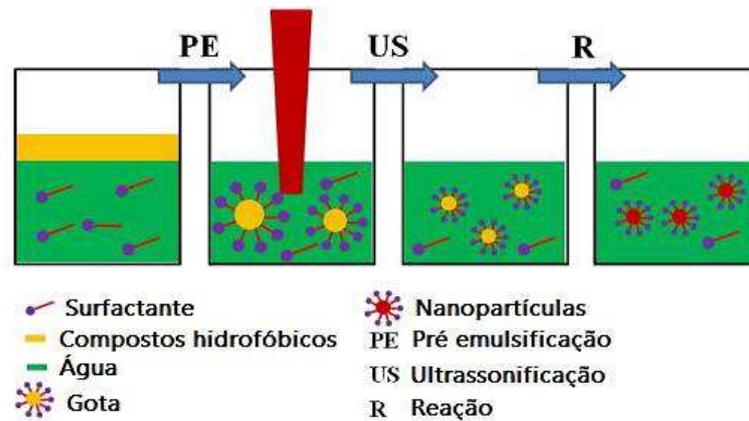
Dentre os processos de polimerização para formação de nanopartículas demonstrados, será abordada a polimerização em miniemulsão que possui maior relevância para o presente trabalho.

2.1.8.3 Polimerização Em Miniemulsão

As miniemulsões são sistemas heterogêneos compostos por nano gotas estáveis em uma fase contínua (LANDFESTER, 2003). Geralmente, as formulações típicas para polimerização em miniemulsão contém água, mistura de monômeros, co-estabilizador, surfactante e iniciador. Sendo que as gotículas de monômero devem estar na faixa de tamanho entre 50 a 500 nm (WANG *et al.*, 2018). Para atingir esse tamanho, as miniemulsões devem ser preparadas usando altas forças de cisalhamento, tipicamente uma ultrassonicação em escala laboratorial ou homogeneização de alta pressão (MUÑOZ-ESPÍ; WEISS; LANDFESTER, 2012).

Normalmente, a polimerização em miniemulsão para a formação de nanopartículas envolve três etapas: a pré emulsificação das duas fases heterogêneas para a preparação de emulsões grosseiras, a homogeneização das emulsões grosseiras para preparação das miniemulsões e, por fim, reações em miniemulsão para preparar as nanopartículas (QI; CAO; ZIENER, 2014). As etapas estão representadas na Figura 19.

Figura 19 – Representação esquemática de preparação e reação (polimerização) em miniemulsões



Fonte: adaptado de QI; CAO; ZIENER (2014).

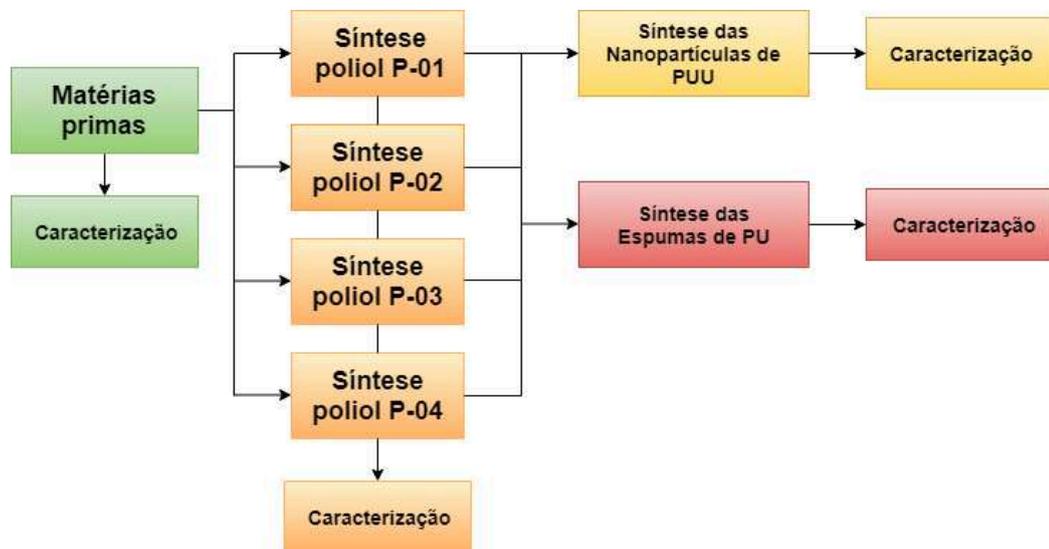
Nanopartículas de poli(uréia-uretano) (PUU) obtidas a partir de polimerização em miniemulsão têm sido bastante aplicadas em diferentes áreas, como farmacêutica, médica e cosmética, devido às suas excelentes propriedades físicas e de biocompatibilidade (POLLONI *et al.*, 2018). A obtenção de PUU ocorre devido à presença de água no meio reacional, provocando reação entre o diisocianato e a água, formando ácido carbônico, um intermediário que se decompõe quando há liberação de CO_2 , formando aminas que podem reagir rapidamente com um grupo isocianato e gerar um composto com uma ligação de uréia, modificando as propriedades finais do PUU (BRESOLIN, 2014; POLLONI *et al.*, 2018), como a redução da massa molar do polímero formado (CHIARADIA, 2015).

3 CAPÍTULO III

3.1 EXPERIMENTAL

Para melhor compreensão sobre a realização do trabalho, neste capítulo serão descritos os métodos experimentais para a caracterização das matérias primas utilizadas, a síntese dos polióis e dos materiais poliméricos produzidos a partir deles, assim como a caracterização destes produtos. As etapas do trabalho estão resumidas no fluxograma mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Fluxograma simplificado da metodologia do trabalho



Fonte: Autor (2019).

3.1.1 Materiais Utilizados

Na Tabela 5 estão listados os reagentes utilizados para a realização do trabalho.

Tabela 5 – Relação de reagentes utilizados para a realização do trabalho

REAGENTE	FUNÇÃO	PUREZA	FORNECEDOR
Acetona	Preparo de amostra	99,60%	NEON
Acetonitrila	Preparo de amostra	99,99%	NEON
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Preparo de solução para determinação de IA	95-98%	LabSynth
Álcool Etílico	Preparo de amostra	95%	Dinâmica
Anidrido Acético	Análise de IH	97%	Vetec
Clorofórmio Deuterado (CDCl ₃)	Análise de H ¹ RMN	99,8%	Sigma-Aldrich
Clorofórmio (Estabilizado com amileno)	Preparo de amostra	99,8%	NEON
Dodecil sulfato de sódio (SDS)	Surfactante	90%	Vetec
Glicerina Recebida	Preparo de polioliol	Não definido	ADM Joaçaba
Glicerina Comercial	Preparo de polioliol	99,50%	LabSynth
Hidróxido de sódio (NaOH)	Preparo de solução para determinação de IH	97%	Dinâmica
IPDI	Diisocianato	98%	Sigma-Aldrich
Licor negro	Preparo do polioliol	Não definido	KLABIN
Óleo de mamona	Preparo do polioliol	Comercial	Azevedo Óleos
Piridina	Análise de IH	≥ 99%	Honeywell
SPECFLEX™ NE 134	Diisocianato	Comercial	Dow Chemical
THF	Análise do grau de reticulação	99,90%	NEON

Fonte: Autor (2019).

3.1.2 Caracterização das Matérias Primas

Por ter sido adquirido comercialmente com características informadas pelo fornecedor, a glicerina comercial utilizada não foi caracterizada pelo autor. As demais matérias primas utilizadas na produção do polioliol foram caracterizadas e os métodos de análise estão descritos nos tópicos a seguir.

3.1.2.1 Licor Negro

O licor negro recebido foi caracterizado quanto ao pH, teor de sólidos, teor de lignina, teor de umidade, teor de cinzas e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

3.1.2.1.1 pH

O pH do licor negro foi avaliado com a intenção de comprovar que ele tenha caráter extremamente básico, podendo assim ser descartado o uso de um catalisador na produção do polioliol via glicerólise. Sendo assim, o pH foi aferido com auxílio de um pHmetro PHS-3E da ÍonLab.

3.1.2.1.2 Teor de Sólidos

O teor de sólidos foi avaliado através de método gravimétrico. A gravimetria é um método que mede o teor de sólidos a partir da diferença de massa da amostra úmida e amostra após secagem. Assim, a amostra de licor foi pesada e seca em estufa a 60° C até que a massa da amostra permanecesse constante. A partir disso, a porcentagem de sólidos é calculada a partir da Equação 1.

$$\text{Teor de sólidos (\%)} = \frac{M_f}{M_i} * 100 \quad (1)$$

Sendo: M_f a massa final da amostra e M_i a massa inicial da amostra.

3.1.2.1.3 Teor de Lignina

O teor de lignina foi avaliado a partir da norma NREL/LAP-002 e 004, ISO 1762. A análise foi realizada na Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.1.2.1.4 Teor de Umidade

O teor de umidade foi avaliado na Universidade Estadual de Maringá (UEM) seguindo método descrito em NREL/LAP-001, ISO 638:2008.

3.1.2.1.5 Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi avaliado a partir do método descrito por Norma 018/IV de resíduo por incineração.

3.1.2.1.6 FTIR

As análises FTIR foram realizadas em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21 na faixa de número de ondas 4000 a 650 cm^{-1} acumulando 32 varreduras a uma resolução de 4 cm^{-1} . A amostra foi levemente pincelada em pastilha de KBr para a análise.

3.1.2.2 Óleo de Mamona

O Óleo de mamona recebido foi caracterizado quanto ao pH, índice de hidroxila, índice de acidez e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H RMN). O pH foi medido como descrito anteriormente em 3.2.1.1.

3.1.2.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez (IA) é analisado principalmente para verificar a conservação do material e também é usado para cálculo do índice de hidroxila da amostra. Esta análise é feita de acordo com a NBR 11115 através de titulação, onde o IA é descrito como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar a acidez de 1 g da substância graxa.

3.1.2.2.2 Índice de Hidroxila

O índice de hidroxila (IH) foi realizado de acordo com norma ASTM D 4274 – 99, que utiliza a titulação da amostra diluída em uma mistura de piridina com anidrido acético chamada de reagente de acetilação. O titulante utilizado foi uma solução de NaOH com concentração conhecida e o indicador utilizado foi através do pH. O cálculo do IH é feito de acordo com a Equação 2.

$$IH \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{(B - A) * N * 56,1}{W} + \text{Correção de acidez ou} - \text{Correção de alcalinidade} \quad (2)$$

Onde:

A = Volume de NaOH utilizado para titular o reagente com a amostra;

B = Volume de NaOH utilizado para titular o reagente sem amostra (branco);

N = Normalidade da solução titulante;

W = Peso da amostra em gramas.

A correção de acidez ou de alcalinidade só deve ser feita se houver necessidade, como descrito na própria norma.

3.1.2.2.3 RMN

As análises de ¹H RMN foram realizadas em clorofórmio deuterado, CDCl₃, usando o espectrômetro Bruker AVANCE DPX de 200MHz localizado na Central de análises do Departamento de Química da UFSC.

3.1.2.3 Glicerina Recebida

A glicerina recebida foi doada para a realização do trabalho, portanto foi necessário fazer algumas caracterizações a fim de comparar com a glicerina adquirida comercialmente. Para isso, a glicerina passou por um processo de rotaevaporação e em seguida foram realizadas análises do índice de hidroxilas, teor de umidade, viscosidade e pH deste material. O pH, a viscosidade e o índice de hidroxilas foram verificados de acordo com os métodos descritos para as outras matérias primas, e o teor de umidade foi verificado por gravimetria.

3.1.3 Síntese e Caracterização dos Polióis

A síntese dos polióis foi realizada através de reações de glicerólise química, as quais ocorreram em atmosfera inerte de Nitrogênio, usando um balão de 3 bocas em banho de areia. Foram produzidos quatro polióis diferentes que chamaremos de P-01, P-02, P-03 e P-04 para facilitar a descrição dos métodos e caracterizações. As formulações para os biopolióis estão descritas na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 – Formulações dos polióis produzidos

	P-01	P-02	P-03	P-04
Licor negro (g)	8,778	-	8,778	-
Óleo de mamona (g)	16,66	16,66	16,66	16,66
Glicerina recebida (g)	-	-	8,075	8,075
Glicerina comercial (g)	8,075	8,075	-	-
Catalisador (NaOH) (g)	-	0,05	-	0,05

Fonte: Autor (2019).

Para todos os polióis produzidos foi utilizada uma razão molar de 5:1 GL:OM (BRESOLIN *et al.*, 2018b). A principal diferença se dá pela presença do licor negro, tornando possível que a reação seja realizada sem uso de catalisador devido ao caráter extremamente básico deste resíduo. Para os polióis P-02 e P-04, como não há licor negro, utilizou-se uma quantidade de NaOH equivalente a 0,2% (m/m).

A partir disso, nos subtópicos a seguir estão descritos os métodos de obtenção dos polióis com e sem a presença do licor negro.

3.1.3.1 Polióis P-01 e P-03

Como em reações de glicerólise química não deve haver presença de água, inicialmente ocorreu uma etapa de evaporação da água existente no licor negro. Com isso, a síntese iniciou-se com a pesagem do licor negro e a glicerina no balão, que permaneceram agitando a 500 rpm durante 4 horas a 110° C para garantir que toda a água foi evaporada. Logo após essa etapa, o óleo de mamona foi adicionado ao balão para início da glicerólise que ocorreu a 225 °C e agitação de 500 rpm durante 2 horas (BRESOLIN *et al.*, 2018b). Após o

término da reação, o conteúdo do balão é arrefecido e armazenado para ser caracterizado e posteriormente utilizado para polimerização de PU.

3.1.3.2 Polióis P-02 e P-04

Como não há licor negro nas formulações dos polióis P-02 e P-04, não foi necessária nenhuma etapa inicial para evaporação de água. Assim, a reação de glicerólise ocorreu nas mesmas condições descritas para os outros polióis, entretanto na presença de catalisador NaOH (0,2% m/m). Após o término das reações para formação dos polióis P-02 e P-04 houve separação de fases, indicando que existiu uma parte não reagida de glicerina na parte inferior do funil de separação de fases. Assim, o conteúdo da fase superior foi armazenado para posteriores caracterizações e utilização nas reações de polimerização.

3.1.3.3 Métodos de Caracterização dos Polióis

Os polióis produzidos foram caracterizados com relação ao pH como descrito anteriormente, índice de hidroxila, conversão em MAG e DAG, viscosidade, e por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.1.3.3.1 *Índice de Hidroxila*

O índice de hidroxila dos polióis foi realizado como descrito em 3.2.2.2.

3.1.3.3.2 *Conversão em MAG e DAG*

Para verificar a formação de MAG e DAG nos produtos das reações de glicerólise foram utilizadas análises de ressonância nuclear magnética de hidrogênio (H^1 RMN) nas amostras dos polióis. Os espectros de H^1 RMN foram obtidos em espectrofotômetro Bruker AVANCE DPX de 200MHz localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

Para a análise, cerca de 3 mg de cada amostra foi solubilizada em 0,5 mL de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$). Para os polióis contendo licor negro, necessitou uma etapa anterior que consistiu em solubilizar 0,3 gramas de poliol em uma mistura de

acetona/acetonitrila 1:1 (v/v) com 200 μ L de clorofórmio, seguido de centrifugação. A alíquota superior foi retirada e colocada para secagem por 24 horas a 60 °C, sendo este o produto analisado. Esta etapa foi realizada para retirar a lignina residual do biopoliol, pois ela não é solúvel em clorofórmio. Após centrifugação, adicionou-se etanol para separar o produto da lignina e uma alíquota foi colocada para secar a uma temperatura de 60° C durante cerca de 12 horas. Após a purificação, a amostra seca foi preparada normalmente para a análise.

3.1.3.3.3 *Viscosidade*

A viscosidade dos polióis foi verificada utilizando um reômetro modelo Haake Mars da Thermo Scientific com sensor PP60 a uma temperatura de 21° C.

3.1.3.3.4 *FTIR*

A análise de FTIR foi realizada de acordo como descrito para o licor negro no tópico 3.2.1.6.

3.1.4 Síntese e Caracterização das Espumas de PU

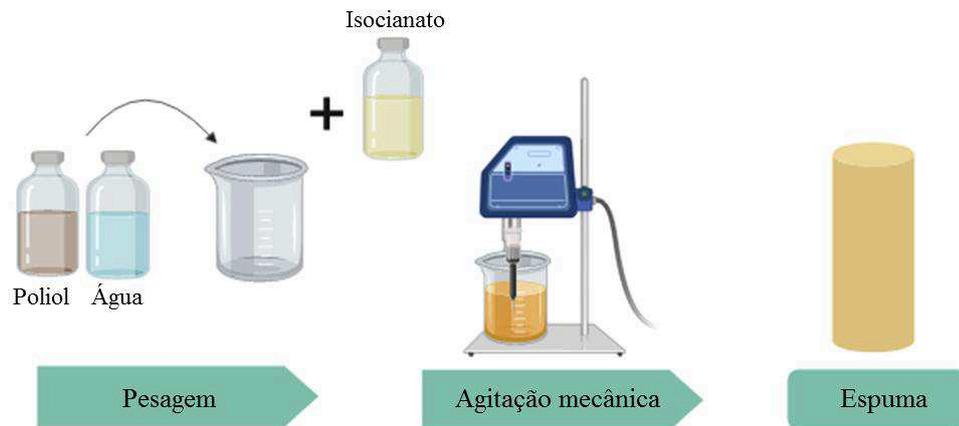
As reações para formação das espumas foram feitas através de polimerização em massa. Os métodos de síntese e de cada caracterização descritos a seguir.

3.1.4.1 Polimerização em Massa

Para a polimerização e formação das espumas, os biopolióis produzidos e o diisocianato SPECFLEX™ NE 134 foram usados como monômeros, além disso água destilada foi utilizada como agente de expansão. Para isso, foram feitas oito formulações distintas, sendo que para cada poliol produzido duas espumas diferentes foram obtidas, mantendo na composição das espumas uma razão molar de OH:NCO 1:1 e variando a quantidade de agente de expansão, sendo 1% e 2% de água em relação a massa dos monômeros.

As polimerizações ocorreram sob agitação mecânica de 2500 rpm por 60 segundos. Após a reação, os materiais foram deixados em temperatura ambiente para observação do comportamento e expansão dos polímeros. O esquema do processo de polimerização em massa para a produção das espumas está representado na Figura 21 abaixo.

Figura 21 – Esquema para a produção das espumas de PU



Fonte: Autor (2019).

Na Tabela 7 abaixo são mostradas as nomenclaturas e formulações para cada espuma produzida.

Tabela 7 – Formulações das espumas produzidas

Espuma	P-01 (g)	P-02 (g)	P-03 (g)	P-04 (g)	SPECFLEX NE 134 (g)	Água (g)
EPU-01-1	3,0	-	-	-	4,37	0,074
EPU-01-2	3,0	-	-	-	4,37	0,147
EPU-02-1	-	3,0	-	-	3,23	0,068
EPU-02-2	-	3,0	-	-	3,23	0,136
EPU-03-1	-	-	3,0	-	3,06	0,061
EPU-03-2	-	-	3,0	-	3,06	0,121
EPU-04-1	-	-	-	3,0	1,87	0,049
EPU-04-2	-	-	-	3,0	1,87	0,097

Fonte: Autor (2019).

Após o crescimento polimérico, as espumas foram separadas para caracterização.

3.1.4.2 Métodos de Caracterização da Espuma de PU

As espumas produzidas foram caracterizadas quanto a composição através de FTIR, morfologia por Microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e características mecânicas como densidade aparente, resistência a compressão e fração de polímero insolúvel.

3.1.4.2.1 FTIR

A análise FTIR dos polímeros obtidos foi realizada em aparelho modelo Cary 600 Series (*Agilent Technologies*) alocado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA). As amostras foram realizadas no modo ATR, com ponteira de seleneto de zinco e foram analisadas por transmitância na região de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras.

3.1.4.2.2 MEV

Para análise morfológica, as espumas foram cortadas e fixadas com fita dupla face em um stub e recobertas com ouro. A magnificação utilizada foi de 30, 50, 100, 150 e 200

vezes. As análises de MEV foram realizadas com aparelho SEM-JEOL JSM-6390LV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

3.1.4.2.3 TGA

As curvas termogravimétricas das espumas de PU foram obtidas em equipamento STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), numa faixa de temperatura de 30 a 700 °C, com razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob vazão de nitrogênio 10 mL.min⁻¹. As massas iniciais das espumas foram de aproximadamente 10 mg.

3.1.4.2.4 Densidade Aparente

A medida para densidade aparente foi realizada através de metodologia descrita na norma ASTM D 1985, através de medidas de massa e de volume das amostras. A medida do volume das amostras foi realizada com auxílio de um paquímetro com um corte de aproximadamente 20 mm² de área, e as medidas de massa foram feitas em uma balança analítica (Marte, AY220) com precisão de 0,0001 gramas. A análise foi realizada em triplicata.

3.1.4.2.5 Resistência à compressão

A resistência à compressão foi avaliada utilizando um texturômetro (*TA.HD.plus* - Stable Micro Systems) na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) da UFSC. A análise foi realizada a uma taxa de 10 mm/s a uma temperatura de 21°C.

3.1.4.2.6 Fração de Polímero Insolúvel

A medida da fração de polímero insolúvel foi realizada como descrito na norma ASTM D 2765, que utiliza sistema Soxhlet para determinação do grau de reticulação do material. A medida foi feita em duplicata a partir da pesagem de amostras (aproximadamente 1,0 grama de polímero) e colocadas no interior de cartuchos feitos de papel. Os cartuchos com as amostras foram pesados e inseridos em uma câmara de extração ligada a um condensador e

um balão de fundo redondo com aproximadamente 250 mL de Tetrahidrofurano (THF). Para aquecer o solvente foi utilizada manta de aquecimento e para evitar a perda do solvente um condensador foi ligado a um banho termocriostático em temperatura de 15° C. Após 20 horas de extração, o cartucho foi seco em estufa de convecção forçada a 60° C. O teor de material reticulado é calculado pela relação entre o peso inicial e final.

3.1.5 Síntese e Caracterização das Nanopartículas de PUU

As dispersões aquosas de poliuretano foram produzidas a partir de polimerizações em miniemulsão, sendo produzidas três dispersões com teores de sólido diferentes (15%, 30% e 45%) utilizando o biopoliol produzido com licor negro e óleo de mamona e diisocianato IPDI, com adição de surfactante em diferentes quantidades. A metodologia de produção das nanopartículas, assim como as caracterizações das mesmas estão descritas nesta seção.

3.1.5.1 Polimerização em miniemulsão

Nesta etapa do trabalho foram preparadas três formulações diferentes para as nanopartículas de PUU, variando a porcentagem de sólidos e a quantidade de surfactante. A adição de surfactante foi necessária, pois os testes sem o uso do mesmo resultaram em dispersões instáveis. Com isso, a quantidade de SDS foi determinada com relação à massa de monômeros presentes nas dispersões, e para todas as reações foi utilizada uma razão molar de 1:1,5 (OH:NCO). Na Tabela 8 abaixo estão as formulações de cada miniemulsão.

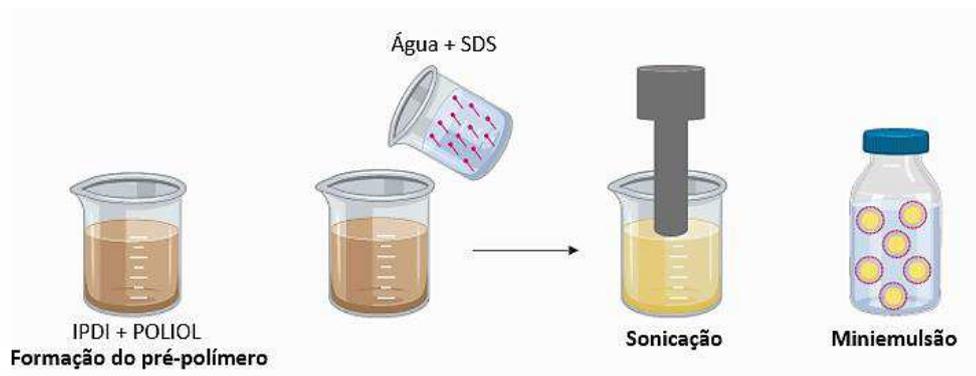
Tabela 8 – Formulações das miniemulsões com 15%, 30% e 45% de sólidos.

Fase aquosa		15%	30%	45%
Meio contínuo	Água destilada	20 g	20 g	20 g
Surfactante	Dodecil sulfato de sódio (SDS)	0,03 g	0,18 g	0,45 g
Fase orgânica		15%	30%	45%
Poliol	Biopoliol P-01	1,09 g	2,17 g	3,26 g
Diisocianato	IPDI	1,91 g	3,83 g	5,74 g

Fonte: Autor (2019).

O procedimento de polimerização ocorre inicialmente a partir da mistura da fase orgânica, onde o biopoliol e o IPDI são pesados e submetidos a agitação de 650 rpm a temperatura ambiente durante 5 minutos. Após a primeira etapa, a fase aquosa previamente preparada é adicionada ao recipiente com a fase orgânica e submetidas a sonicação em um dispersor ultrassônico (Fisher Scientific Model 500). A amplitude foi de 70% durante 180 segundos em banho de gelo. Após a formação de gota, o recipiente foi fechado (sistema semiaberto) e colocado em um banho de água a 70° C com agitação de 250 rpm e deixado reagir durante 3 horas. As condições de reação foram adaptadas a partir de estudos anteriores (BRESOLIN *et al.*, 2018a). Um esquema do procedimento de polimerização é mostrado na Figura 22 abaixo.

Figura 22 – Esquema utilizado nas polimerizações em miniemulsão



Fonte: Autor (2019).

3.1.5.2 Métodos de Caracterização das Nanopartículas de PUU

As dispersões preparadas foram caracterizadas quanto ao diâmetro de partícula, fração de polímero insolúvel, potencial zeta, morfologia, tempo de prateleira, FTIR e DSC. As metodologias de caracterização estão descritas a seguir.

3.1.5.2.1 FTIR

As análises de FTIR foram realizadas de acordo com o descrito no tópico 3.2.1.6., porém as amostras das dispersões foram previamente secas e então maceradas juntamente com o KBr para formar a pastilha para a análise.

3.1.5.2.2 Diâmetro de Partícula

O diâmetro e índice de polidispersão das amostras foram verificados por espalhamento dinâmico de luz (DLS) utilizando aparelho Zetasizer Nano S da Malvern. As amostras foram diluídas em uma proporção de 1:10 a uma temperatura de aproximadamente 25 °C para a realização da leitura.

3.1.5.2.3 Fração de Polímero Insolúvel

A fração de polímero insolúvel foi avaliada de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D 2765, com auxílio de um sistema de Soxhlet, baseado na diferença de massa. Para esta análise os cartuchos foram montados com aproximadamente 0,3 gramas de amostra, como descrito no item 3.1.4.2.6.

3.1.5.2.4 Morfologia

A morfologia das nanopartículas de PUU foi avaliada por Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com emissão em campo. As amostras foram gotejadas sobre um grid de cobre recoberto com Formvar de 300 mesh, o qual foi deixado para secar em temperatura ambiente até a completa evaporação do solvente, após secagem da amostra sobre o Grid foi realizado recobrimento com Carbono para melhorar contraste. As análises de TEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina, usando um microscópio modelo JEM-1011. A tensão utilizada na visualização das amostras foi de 100 kV.

3.1.5.2.5 Potencial Zeta

A avaliação do potencial zeta foi realizada por Espalhamento de luz dinâmico (DLS) em aparelho Zetasizer Nano – ZS (MALVERN), alocado no Laboratório Interdisciplinar para Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN). Foram preparadas amostras com pH 5, 7 e 9 de cada dispersão para avaliar a influência do pH no valor do potencial zeta.

3.1.5.2.6 *Tempo de prateleira*

Para prever o tempo de prateleira dos látexes foi utilizado um analisador centrífugo analítico (LUMiSizer) operando a 3025 rpm durante 9,6 horas, acumulando um total de 255 perfis. A determinação é feita através da velocidade de sedimentação das amostras, que pode ser avaliada juntamente com os perfis fornecidos pelo software do aparelho. Com isso, a previsão de vida útil pode ser calculada com base em relatórios anteriormente realizados (BRESOLIN *et al.*, 2018a).

3.1.5.2.7 *DSC*

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, Differential Scanning Calorimetry) foram realizadas em um calorímetro modelo Jade-DSC (Perkin Elmer) alocado na Central de análises do EQA. A análise foi realizada com uma rampa de aquecimento e resfriamento de -60 a 180° C a 10° C/min sob fluxo de nitrogênio gasoso de 20 mL/min, utilizando aproximadamente 5,0 mg de polímero. O histórico térmico de todas as amostras foi retirado.

4 CAPÍTULO IV

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO: MATÉRIAS PRIMAS E BIOPOLIÓIS

Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados obtidos a partir da realização do presente trabalho. Com isso o capítulo é dividido em resultados das caracterizações de cada matéria prima (glicerina, licor negro e óleo de mamona) e do biopoliol produzido a partir delas.

4.1.1 Caracterização das Matérias Primas

4.1.1.1 Glicerinas

Para a produção do polioli, duas glicerinas diferentes foram utilizadas nas formulações. A glicerina que foi adquirida comercialmente teve suas características informadas pelo fornecedor e estão apresentadas na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9 – Características das glicerinas comercial e da glicerina recebida

	Glicerina comercial	Glicerina recebida
pH	6	6
Índice de hidroxilas (mgKOH/g)	1839*	1139
Teor de Umidade (%)	0,003*	0,002
Peso molecular (g/mol)	92,09*	-
Viscosidade (cP)	-	311 ± 22

*Dados do fornecedor

Fonte: Autor (2019).

Dentre os dados fornecidos, o teor de umidade era o de maior importância para garantir que a glicerólise pudesse ocorrer sem a presença de água e apresentasse uma maior eficiência, já que nesse tipo de reação a água pode gerar competição entre a transesterificação e a hidrólise. O valor de hidroxila alto também é importante para melhorar a reatividade dos grupos com o isocianato nas reações de polimerização.

A glicerina recebida foi caracterizada e suas características também podem ser observadas na Tabela 9. A partir dos valores observados nota-se uma similaridade entre as gliceras quanto ao pH e teor de umidade, ambas apresentaram também valores de IH elevados, sendo a glicerina comercial aquela com maior número de hidroxila.

4.1.1.2 Licor Negro

Os parâmetros físico-químicos do licor negro foram avaliados e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros físico-químicos do licor negro

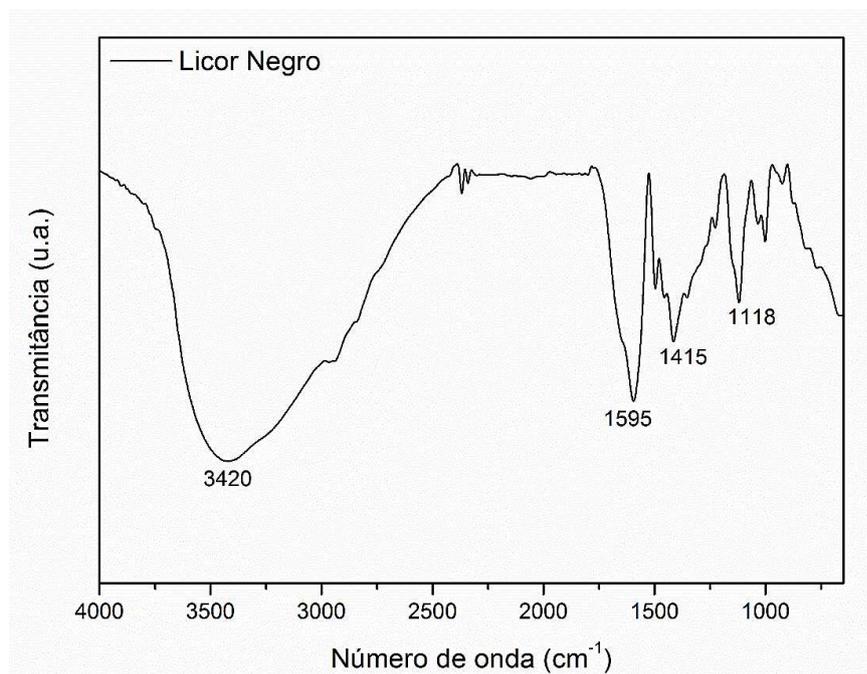
pH	Teor de sólidos (%)	Teor de lignina (%)	Teor de cinzas (%)	Teor de umidade (%)
13	27 ± 0,078	15,91	8,2 ± 0,114	72,48

Fonte: Autor (2019).

O pH extremamente básico do licor negro teve uma grande relevância para o trabalho, já que a glicerólise química ocorre na presença de catalisadores básicos. Essa característica possibilitou a produção de um polioliol a partir da glicerólise sem uso de nenhum catalisador. Além disso, o teor de lignina relativamente alto foi importante para garantir a presença de grupos hidroxila para contribuir nas reações de polimerização e formação de PU.

Apesar do teor de umidade elevado, não houve qualquer efeito na reação de glicerólise, precisando apenas de uma etapa prévia de evaporação da água presente no licor. Além disso, o uso do licor negro sem qualquer purificação ou modificação traz diversas vantagens, evitando custos energéticos com etapas adicionais de isolamento da lignina, por exemplo, e gastos com catalisadores para a reação, agregando valor ao resíduo em sua forma bruta. A análise FTIR foi realizada para observar quais compostos estão presentes no material. O espectro obtido para o licor negro está representado na Figura 23.

Figura 23 – Espectro FTIR do licor negro

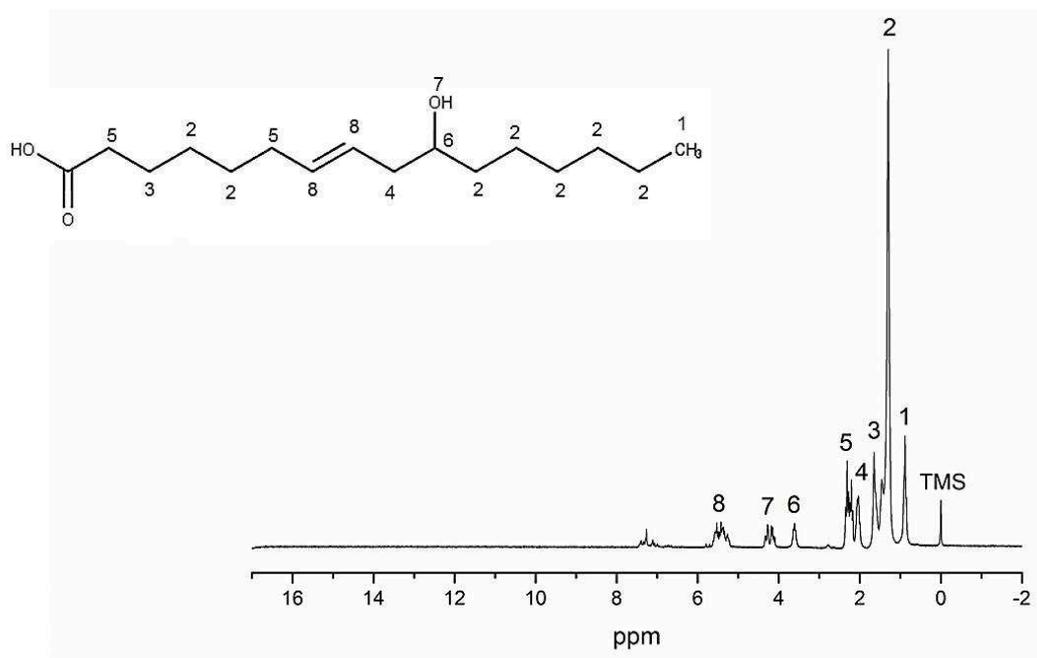


Fonte: Autor (2019).

O primeiro pico evidenciado na região de 3420 cm^{-1} está ligado à presença de água na amostra, mas também representa a quantidade de grupos hidroxila que existem no licor negro. A região em 1595 cm^{-1} representa a presença de ligações C=C aromáticas, provavelmente proveniente das moléculas fenólicas da lignina dissolvida. O pico existente em 1415 cm^{-1} corresponde ao dobramento do grupo C-H na forma de -CH₃. Já a região mostrada em 1118 cm^{-1} está ligada à presença de grupamentos amina C-N.

4.1.1.3 Óleo de Mamona

Para verificar a composição do óleo de mamona utilizado, foi obtido o espectro H^1 RMN da amostra de material recebido. Na Figura 24 abaixo o espectro, juntamente com a estrutura química correspondente ao óleo de mamona utilizado podem ser observados. Este resultado era esperado, visto que a estrutura do ácido ricinoléico precursor do óleo de mamona pode ser facilmente visualizado na molécula obtida.

Figura 24 – Espectro H^1 RMN do Óleo de mamona utilizado

Fonte: Autor (2019).

Na Tabela 11 estão apresentadas algumas características do óleo de mamona utilizado.

Tabela 11 – Características do óleo de mamona utilizado

pH	Índice de hidroxila (mgKOH/g)	Índice de acidez (mgKOH/g)
6,5	170 ± 38	$1,1 \pm 0,2$

Fonte: Autor (2019).

As caracterizações foram realizadas para analisar a pureza do produto para que fosse possível utilizá-lo nas reações de glicerólise. Pelo índice de acidez, observa-se que o produto não se encontra em estado de degradação, já que segundo o Embrapa (2018), o valor máximo permitido é de 4 mgKOH/g (SILVA *et al.*, 2018). A partir das características analisadas, foi feita uma comparação com dados já existentes na literatura. A principal característica observada foi o índice de hidroxila, que aparece sempre na faixa entre 162 e 205 mgKOH/g, tendo em média um valor de aproximadamente 170 ± 38 mgKOH/g, que está de acordo com estudos realizados com óleos de mamona puros e comerciais (média de 174 ± 18 mgKOH/g em publicações recentes) (HORMAIZTEGUI; ARANGUREN; MUCCI, 2018; IONESCU *et al.*, 2016; LIANG *et al.*, 2018a; TORRENTES-ESPINOZA *et al.*, 2017; XIA *et al.*, 2016).

Dessa forma, pode-se observar que o óleo de mamona utilizado possui características dentro do esperado.

4.1.2 Caracterização dos Biopolióis

Os polióis obtidos a partir das reações de glicerólise do óleo de mamona sem e com a utilização de licor negro em sua composição foram analisados através da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (H^1 RMN) e os resultados são mostrados nas Figuras 25 e 26, abaixo. Na Figura 25 observa-se a estrutura obtida dos espectros para os polióis P-02 e P-04, que não possuem o licor negro em sua composição, sendo assim estes são produto da transesterificação entre o glicerol (glicerina comercial ou a glicerina recebida) e o óleo de mamona utilizado. É possível notar que os espectros são equivalentes. Com isso, a molécula está de acordo com o esperado e similar à estrutura obtida por Bresolin *et al.* (2018a) que obteve um polioliol a partir da glicerólise enzimática do óleo de mamona.

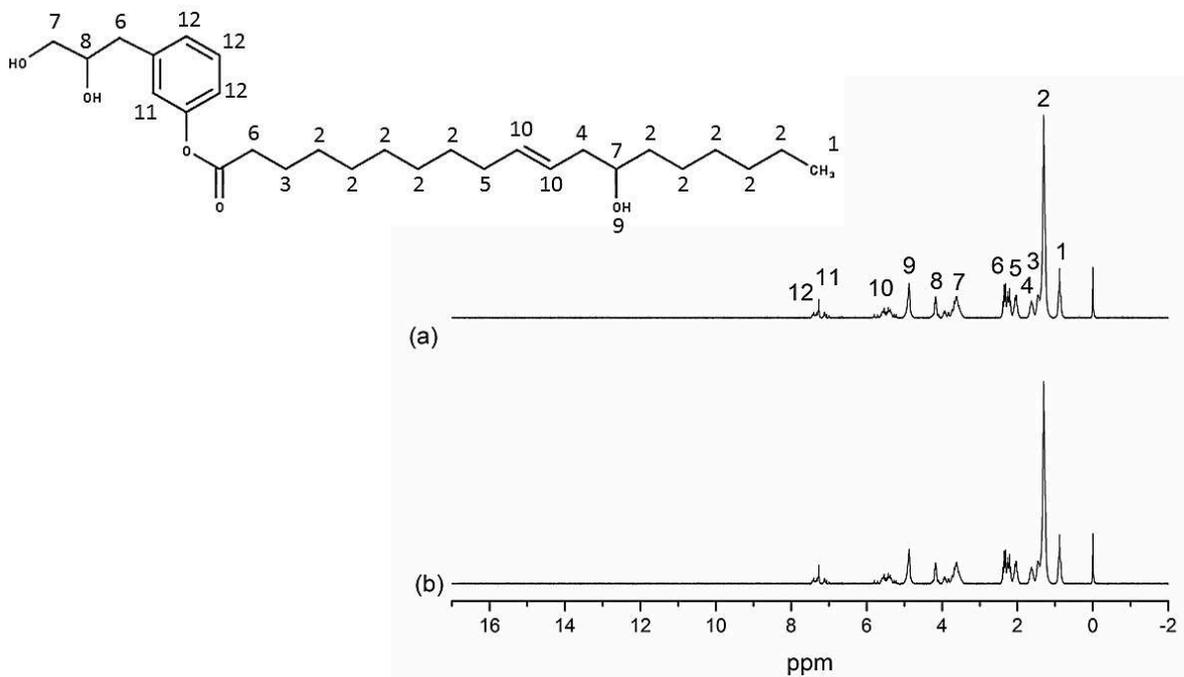
Figura 25 – Espectros H^1 RMN e estrutura correspondente aos polióis obtidos sem uso do licor negro, com a GL comercial, P-02 (a) e com a GL recebida, P-04 (b)



Fonte: Autor (2019).

Para os polióis obtidos com o licor negro haviam diversas possibilidades de estruturas a serem formadas, devido à grande variedade de compostos (álcoois, ácidos carboxílicos) dispersos nesta solução aquosa. Entretanto, como visto na seção teórica deste trabalho, os álcoois precursores da lignina poderiam reagir, assim como o glicerol, com o triglicerídeo do ácido ricinoléico. Esta estrutura pôde ser proposta e aproximada da obtida com o espectro H^1 RMN obtido para os polióis P-01 e P-03.

Figura 26 – Espectros H^1 RMN e estrutura correspondente aos polióis com o licor negro, utilizando GL comercial, P-01 (a) e utilizando a GL recebida, P-03 (b)



Fonte: Autor (2019).

A Tabela 12 mostrada abaixo apresenta valores de algumas características avaliadas para os biopolióis produzidos.

Tabela 12 – Características dos polióis produzidos

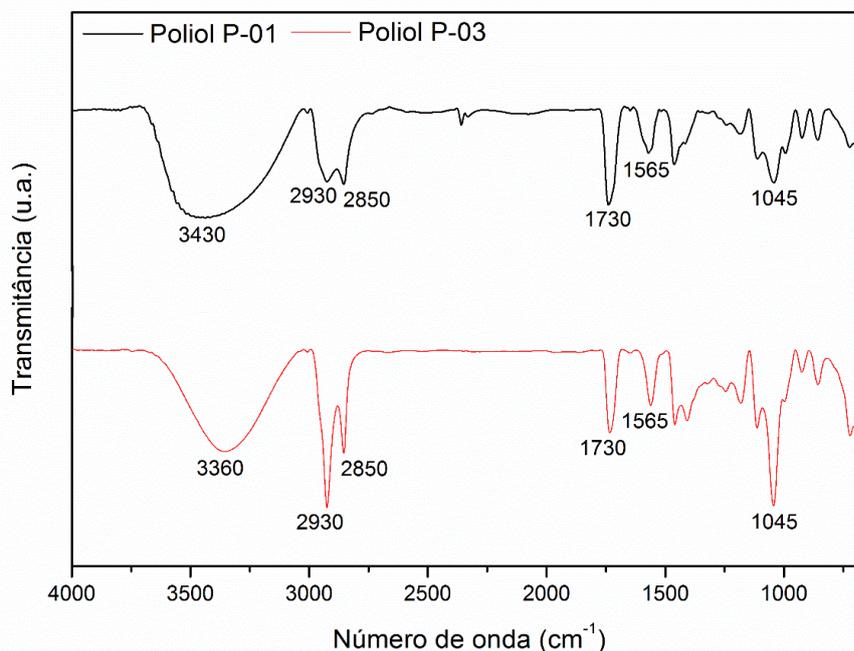
Poliol	Glicerina	Licor negro	pH	Índice de hidroxila (mgKOH/g)	Viscosidade (cP)
P-01	Comercial	Sim	8,5	593 ± 75	3933 ± 79
P-02	Comercial	Não	6,0	438 ± 43	792 ± 45
P-03	Recebida	Sim	8,6	416 ± 22	4252 ± 99
P-04	Recebida	Não	6,0	254 ± 25	772 ± 39

Fonte: Autor (2019).

A partir dos valores obtidos para o pH foi possível notar que a inserção do licor negro na formulação dos polióis aumentou consideravelmente o caráter básico do monômero. Isso comprova que a utilização do licor negro descarta a necessidade de um catalisador básico na reação de glicérolise química. Quanto ao número de hidroxilas, aqueles produzidos com a glicerina comercial obtiveram maior quantidade, e quando há presença de licor negro esse parâmetro também aumenta consideravelmente. Estes valores mais elevados são interessantes para garantir a reatividade dos grupos hidroxila com os isocianatos nas reações de polimerização. Os valores mais elevados da viscosidade dos polióis obtidos com utilização do licor negro era esperado, principalmente porque a formação do poliol se dá com adição da parte não volátil do licor negro, o que torna o material mais viscoso.

Para observar os compostos presentes nos biopolióis produzidos, obteve-se os espectros FTIR, apresentados nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 – Espectros FTIR dos polióis produzidos com utilização do licor negro com GL comercial (P-01) e com GL recebida (P-03)

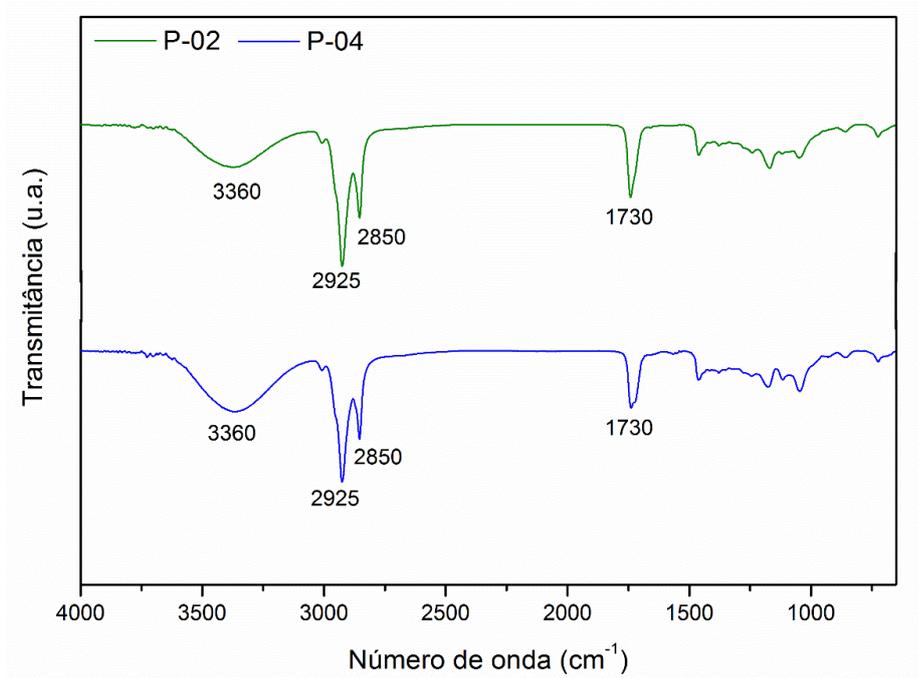


Fonte: Autor (2019).

A partir da Figura 27, é possível notar forte semelhança na composição dos polióis P-01 e P-03. Os compostos identificados são iguais, sendo os mesmos compostos encontrados na composição dos dois polióis em questão, e a diferença está apenas na intensidade dos picos. Para o polioli P-01, que utilizou glicerina comercial em sua produção, há maior intensidade na região de identificação de grupos hidroxila ($3360 - 3430 \text{ cm}^{-1}$), comprovando também o valor de hidroxila maior para o polioli P-01, como visto na Tabela 15. Os picos em 2930 e 2850 cm^{-1} correspondem à vibração simétrica e assimétrica da ligação C-H, respectivamente. O pico em 1730 cm^{-1} está associado à presença de grupos C=O em amidas, enquanto o pico na região de 1565 cm^{-1} pode representar a existência de amins ou amidas secundárias e em 1045 cm^{-1} a banda corresponde à presença de ligações C-O.

Igualmente aos picos relevantes para os polióis P-01 e P-03 produzidos com o licor negro, as bandas também podem ser notadas nos espectros dos polióis P-02 e P-04 (Figura 28), com exceção das regiões em 1565 , 1190 e 1045 cm^{-1} , que provavelmente são picos incorporados pelo licor negro, advindos das estruturas aromáticas da lignina.

Figura 28 – Espectros FTIR dos polióis produzidos sem a utilização do licor negro com GL comercial (P-02) e GL recebida (P-04)



Fonte: Autor (2019).

5 CAPÍTULO V

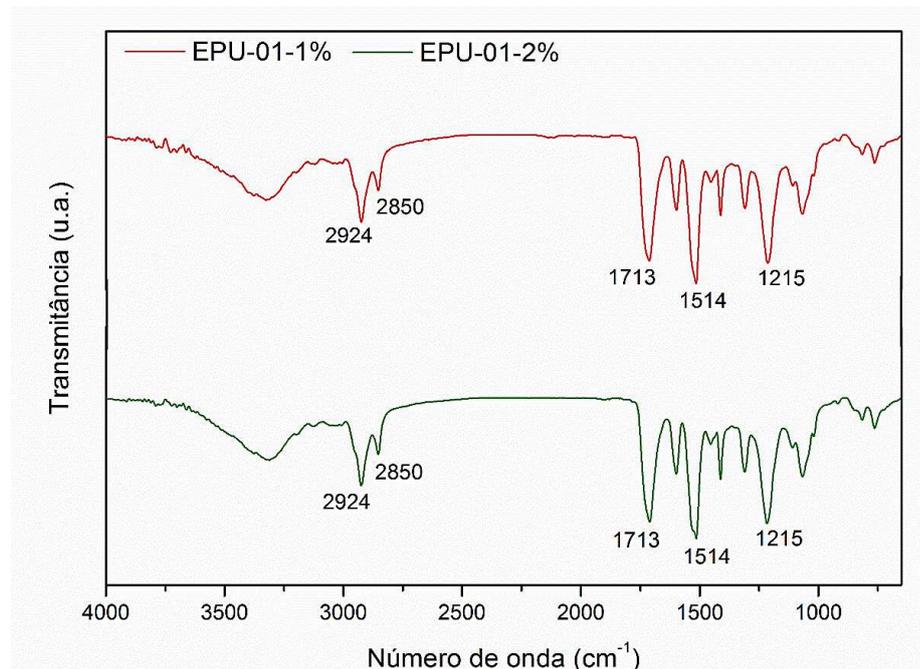
5.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESPUMAS DE PU

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização das espumas de poliuretano produzidas por polimerização em massa a partir do aproveitamento de resíduos industriais e óleo de mamona, comparando as características observadas com a utilização de diferentes biopolióis.

5.1.1 FTIR

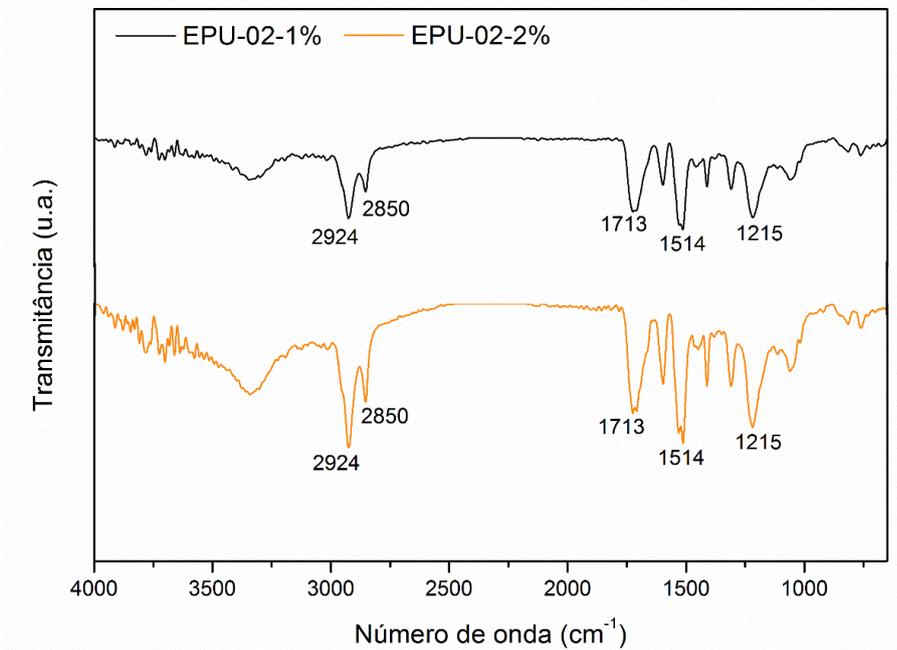
Os espectros FTIR das espumas produzidas podem ser observados nas Figuras 29, 30, 31 e 32 abaixo.

Figura 29 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido com LN e GL comercial (P-01), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão



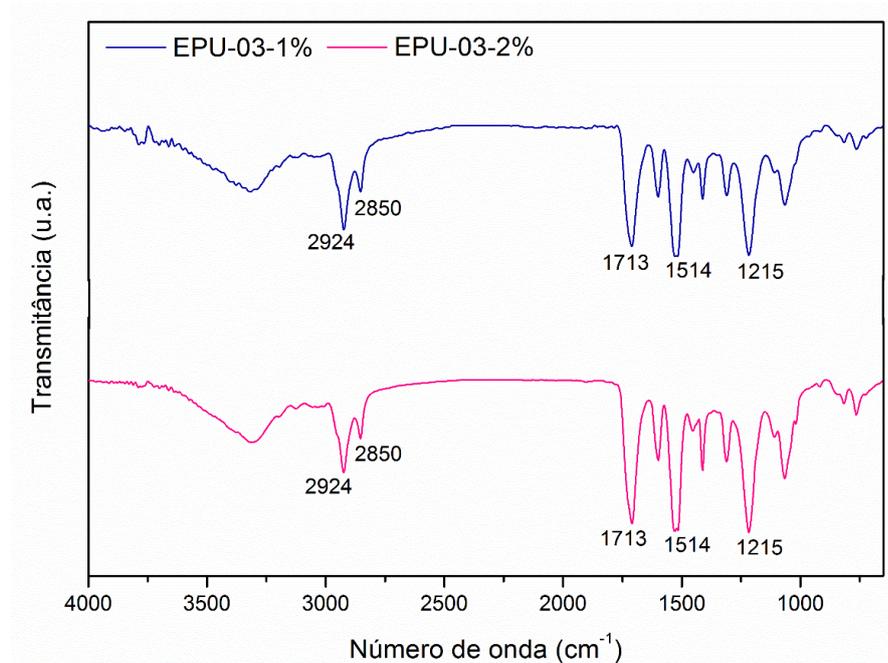
Fonte: Autor (2019).

Figura 30 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido sem LN e GL comercial (P-02), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão



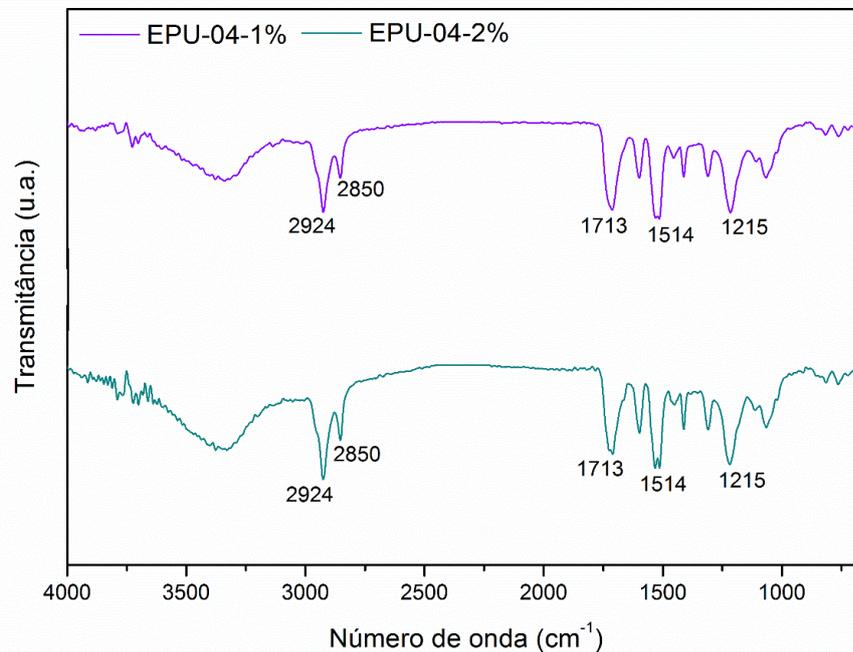
Fonte: Autor (2019).

Figura 31 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido com LN e GL recebida (P-03), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão



Fonte: Autor (2019).

Figura 32 – Espectros FTIR das espumas produzidas com o polioli produzido sem LN e GL recebida (P-04), utilizando diferentes porcentagens de agente de expansão



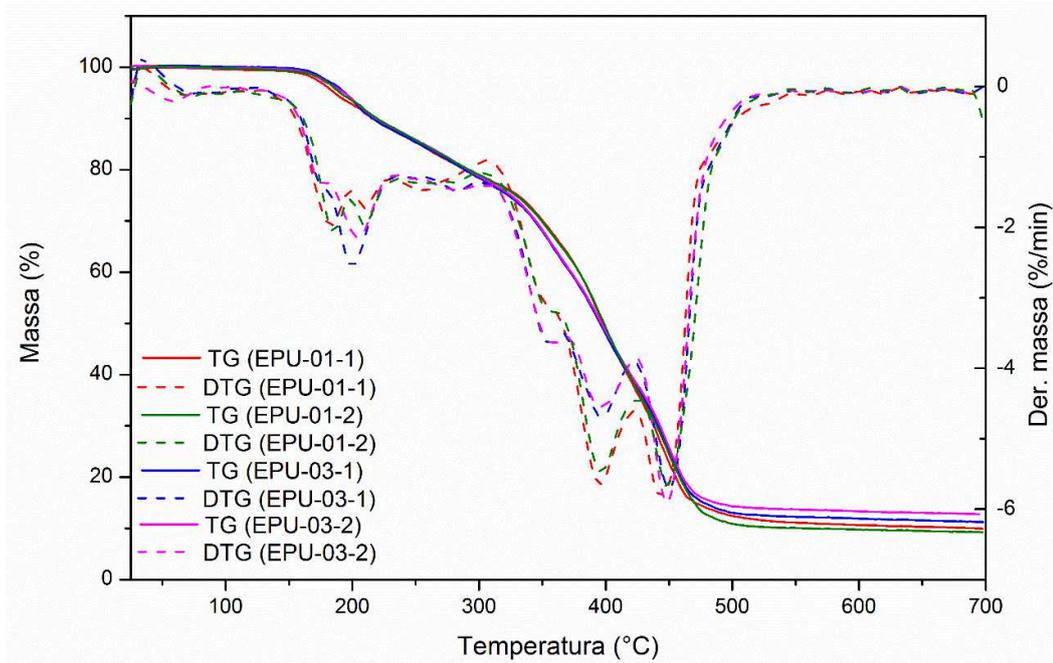
Fonte: Autor (2019).

Através dos espectros obtidos é possível verificar a formação de ligações uretano, que podem ser evidenciadas nas regiões de 1713 cm^{-1} e 1514 cm^{-1} correspondentes ao estiramento do grupo C=O e a banda do grupo N-H , respectivamente. Os picos destacados em 2850 cm^{-1} e 2924 cm^{-1} são característicos de estiramento C-H , e o pico evidenciado em 1200 cm^{-1} é característico da presença de ligações C=O=C . A ausência de bandas na região de $2000\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ confirma que todos os grupos isocianato estiveram envolvidos na reação e que não existem grupos isocianatos significantes nas amostras das espumas de poliuretano.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

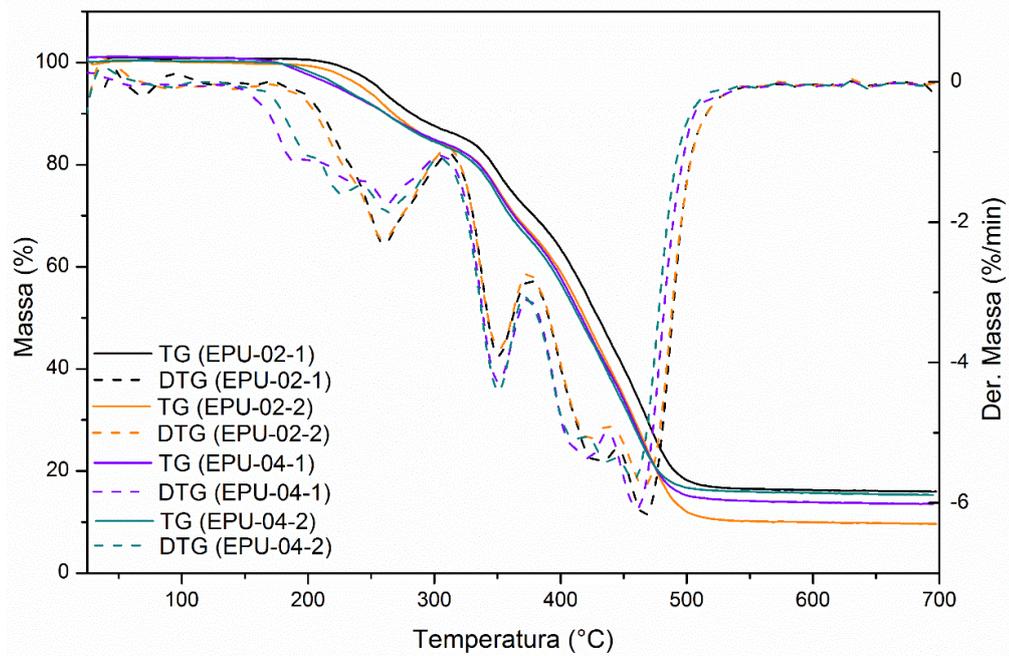
A degradação térmica dos materiais de poliuretano ocorre devido a diversos fenômenos físicos e químicos, não sendo dominada por um processo único. Com isso, o equilíbrio entre a polimerização e a despolimerização dos grupos e ligações funcionais presentes nas cadeias dos polímeros é o principal fenômeno que influencia as perdas de massa associadas ao tratamento térmico. Os resultados obtidos por análise térmica (TG e DTG) das espumas obtidas com diferentes polióis contendo licor negro (Figura 33) e com os polióis sem o uso do licor negro (Figura 34) são mostrados nas Figuras abaixo.

Figura 33 – TG e DTG das espumas obtidas utilizando os polióis produzidos com o LN, com glicerina comercial (P-01) e com glicerina recebida (P-03)



Fonte: Autor (2019).

Figura 34 – TG e DTG das espumas obtidas com os polióis obtidos sem o licor negro, utilizando GL comercial (P-02) e GL recebida (P-04)



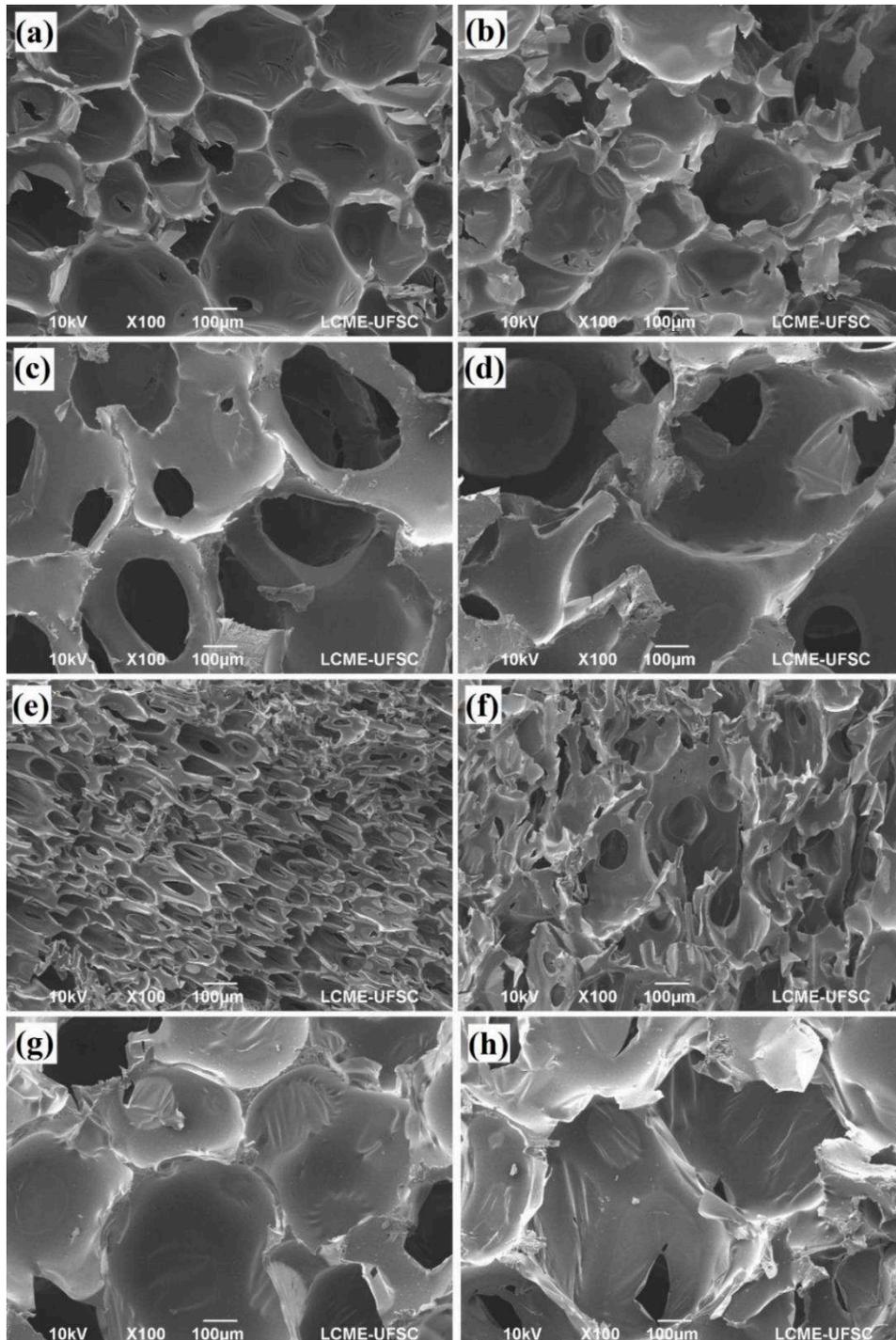
Fonte: Autor (2019).

Observando os gráficos com os dados obtidos a partir do tratamento térmico das espumas, é possível notar comportamentos semelhantes entre as espumas obtidas com e sem o licor negro. Inicialmente há um estágio que possivelmente se trata da perda de algumas moléculas não reagidas em torno de 200 a 260° C (aproximadamente 8% de perda de massa). Uma segunda região evidente de perda de massa pode ser observada por volta de 350° C para todas as espumas (cerca de 30-35% de perda de massa) que deve estar ligada à degradação de ligações uretano, relacionadas aos segmentos rígidos da estrutura polimérica. Após essa região, é possível notar mais dois estágios importantes de perda de massa para as espumas obtidas com o licor negro, sendo o primeiro na temperatura aproximadamente de 390° C, que está relacionado à decomposição da lignina. Por fim, a última região está evidente nas curvas obtidas para todas as espumas produzidas na faixa de temperatura entre 420 e 470° C, correspondente à degradação térmica dos segmentos flexíveis da estrutura, que estão ligados à longa cadeia do óleo de mamona utilizado na produção dos polióis (CARRIÇO, 2017).

5.1.3 Morfologia

A caracterização de espumas por imagens através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta muito utilizada, principalmente porque além da visualização das células do material, a técnica permite o cálculo do diâmetro de poros e de células. Na Figura 35 abaixo estão as imagens obtidas por MEV das espumas produzidas.

Figura 35 – Imagens de MEV das espumas com GL comercial: (a) EPU-01-1, (b) EPU-01-2, (c) EPU-02-1, (d) EPU-02-2, e com a GL recebida: (e) EPU-03-1, (f) EPU-03-2, (g) EPU-04-1 e (h) EPU-04-2.



Fonte: Autor (2019).

As espumas produzidas com maior quantidade de água em sua composição apresentaram células menos definidas e homogêneas quando comparadas com aquelas produzidas com apenas 1% de água. A maior homogeneidade e presença de células mais abertas são características desejáveis na produção de espumas flexíveis e semiflexíveis. A ausência de células bem definidas com má formação nas paredes das células nas espumas formadas utilizando 2% de água se devem ao excesso de água nestas formulações, que provoca uma rápida difusão de CO₂ através da parede celular e, conseqüentemente, um gradiente negativo de pressão. Como as células não ficaram bem definidas para estas amostras, foi feita a contagem do diâmetro dos poros apenas para as espumas produzidas com 1% de água, com valores iguais a $254 \pm 49 \mu\text{m}$, $248 \pm 63 \mu\text{m}$, $93 \pm 25 \mu\text{m}$ e $405 \pm 80 \mu\text{m}$ para a EPU-01-1, EPU-02-1, EPU-03-1 e EPU-04-1, respectivamente. Para observar melhor as características e aspectos que também podem estar ligados à morfologia das espumas, foram feitas análises de densidade aparente e porcentagem de polímero insolúvel para todas as espumas, que estão discutidos no tópico seguinte.

5.1.4 Densidade Aparente e Fração de Polímero Insolúvel

Na Tabela 13 podem ser observadas a densidade aparente e fração de polímero insolúvel das espumas de poliuretano produzidas com os diferentes polióis.

Tabela 13 – Características das espumas produzidas

Espuma	Poliol utilizado	Agente expansão (m/m %)	Densidade aparente (kg/m ³)	Fração de polímero insolúvel (%)
EPU-01-1	P-01 (com LN e GL comercial)	1	53,6 ± 7,7	96,9 ± 0,09
EPU-01-2	P-01 (com LN e GL comercial)	2	14,6 ± 3,6	96,1 ± 0,08
EPU-02-1	P-02 (sem LN e GL comercial)	1	68,9 ± 12,9	96,1 ± 0,15
EPU-02-2	P-02 (sem LN e GL comercial)	2	38,3 ± 2,4	95,8 ± 0,05
EPU-03-1	P-03 (com LN e GL recebida)	1	66,7 ± 7,9	92,8 ± 0,01
EPU-03-2	P-03 (com LN e GL recebida)	2	33,4 ± 4,3	92,6 ± 0,09
EPU-04-1	P-04 (sem LN e GL recebida)	1	75,9 ± 6,7	96,6 ± 0,15
EPU-04-2	P-04 (sem LN e GL recebida)	2	61,7 ± 6,2	96,8 ± 0,05

Fonte: Autor (2019).

A partir dos dados apresentados, é possível perceber que as espumas obtidas com os polióis utilizando licor negro possuem densidade aparente inferior àquelas obtidas sem a utilização do licor negro e, para todos os casos quando a quantidade de água foi aumentada de 1% para 2% em relação aos monômeros, a densidade aparente diminuiu consideravelmente. Na produção de espumas flexíveis de poliuretano, a densidade aparente do material deve variar entre 14 e 55 kg/m³ (VILLAR, 1998), com isso, as espumas sintetizadas com o poliol P-01 e aquelas utilizando 2% de água com os polióis P-02 e P-03 apresentaram densidade relativamente baixa e esperada para a formação de espumas flexíveis. As demais espumas podem ser classificadas como espumas semiflexíveis (densidade aparente 50-80 kg/m³) de acordo com Villar (1998).

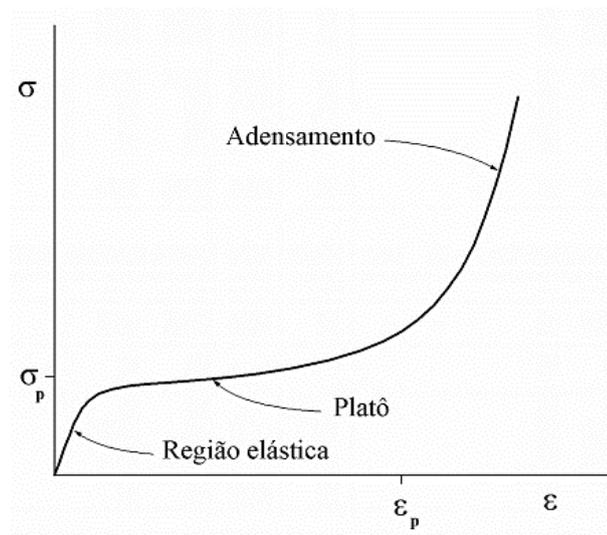
A fração de polímero insolúvel ou teor de polímero reticulado trata-se da porcentagem do polímero não solúvel no THF em ebulição. Essa determinação é importante, pois uma reticulação insuficiente pode gerar ruptura das bolhas e declínio nas propriedades mecânicas do material. Através da Tabela 13 pode ser observado um elevado teor de

reticulação para todas as espumas, que se deve principalmente à configuração das hidroxilas do poliol.

5.1.5 Resistência à Compressão

Ensaio de resistência à compressão são geralmente realizados com a intenção de estimar a máxima resistência mecânica dos materiais durante a aplicação de uma força axial compressiva. A Figura 36 apresenta uma curva típica de deformação versus tensão para espumas poliméricas, onde são observadas as três fases distintas que ocorrem durante a compressão de espumas poliméricas. A região de deformação elástica corresponde à fase onde as células sofrem flexão e se recuperam após a retirada da carga sem ocorrer nenhuma ruptura do material, já a região de platô pode ser caracterizada como o momento em que as células começam a sofrer colapso, no qual a espuma se deforma consideravelmente sem praticamente nenhum aumento de tensão. Por fim, o adensamento é a fase quando a maioria das células já sofreu colapso e o próprio polímero base começa a ser comprimido, o que provoca um aumento rápido na resistência da espuma, fazendo com que a tensão aumente de forma significativa sem que haja grande incremento de deformação (MOURÃO; NETO, 2002).

Figura 36 – Curva tensão-deformação típica para espumas poliméricas

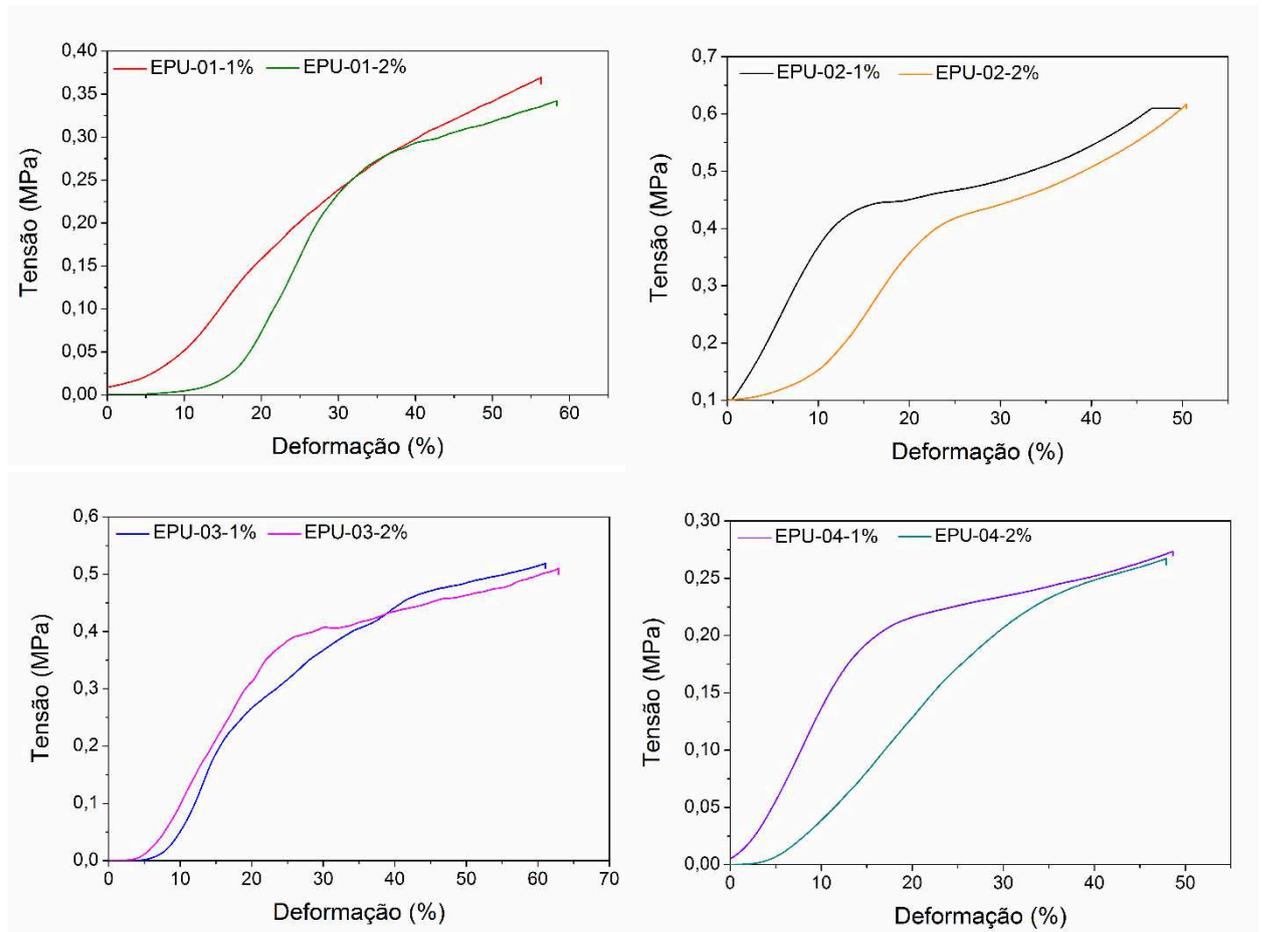


*ε_p- deformação de platô; σ_p- tensão de platô.

Fonte: Mourão; Neto (2002).

A partir disso, as curvas tensão-deformação das espumas produzidas foram plotadas e podem ser observadas na Figura 37.

Figura 37 – Curvas tensão-deformação das espumas produzidas com os polióis produzidos com licor negro (EPU-01 e EPU-03) e sem utilização do licor negro (EPU-02 e EPU-04), com GL comercial (EPU-01 e EPU-02) ou GL recebida (EPU-03 e EPU-04), utilizando diferentes porcentagens de água (1% e 2%)



Fonte: Autor (2019).

A partir das curvas observadas na Figura 37, foi possível observar que de um modo geral as espumas produzidas com apenas 1% de água apresentam uma maior resistência quando submetida a uma força externa, possuindo uma região elástica um pouco mais extensa e menor deformação quando comparada com aquela preparada com 2% de água. Provavelmente essa diferença de comportamento se dá pela maior quantidade de agente de

expansão, a água, que provoca um gradiente negativo de pressão devido à rápida difusão de CO_2 através da parede celular. Sendo assim, há concordância entre estes resultados e os obtidos por imagens de microscopia eletrônica, onde as células para as formulações com 1% de água apresentaram maior uniformidade e definição do que aquelas com 2% de água.

6 CAPÍTULO VI

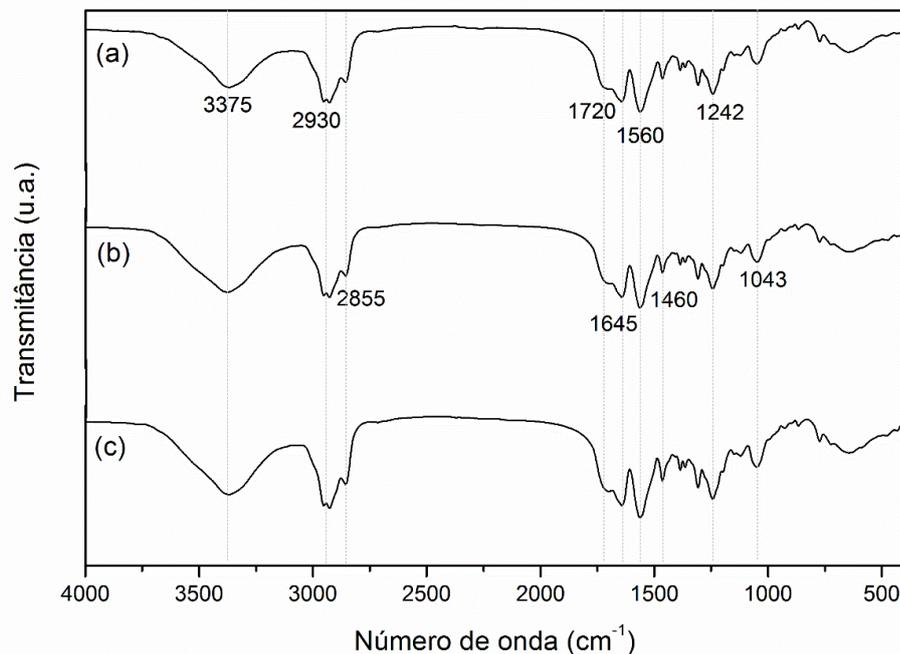
6.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO: NANOPARTÍCULAS DE PUU

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização das nanopartículas de poli(uréia-uretano) obtidas por polimerização em miniemulsão.

6.1.1 FTIR

O espectro FTIR dos polímeros foi obtido para verificar a formação de grupamento uretano e o desaparecimento de grupos isocianato. Na Figura 38 estão apresentados os espectros referentes às polimerizações com teor de sólidos 15%, 30% e 45%.

Figura 38 – Espectro FTIR das dispersões com (a) 15%, (b) 30% e (c) 45% de sólidos



Fonte: Autor (2019).

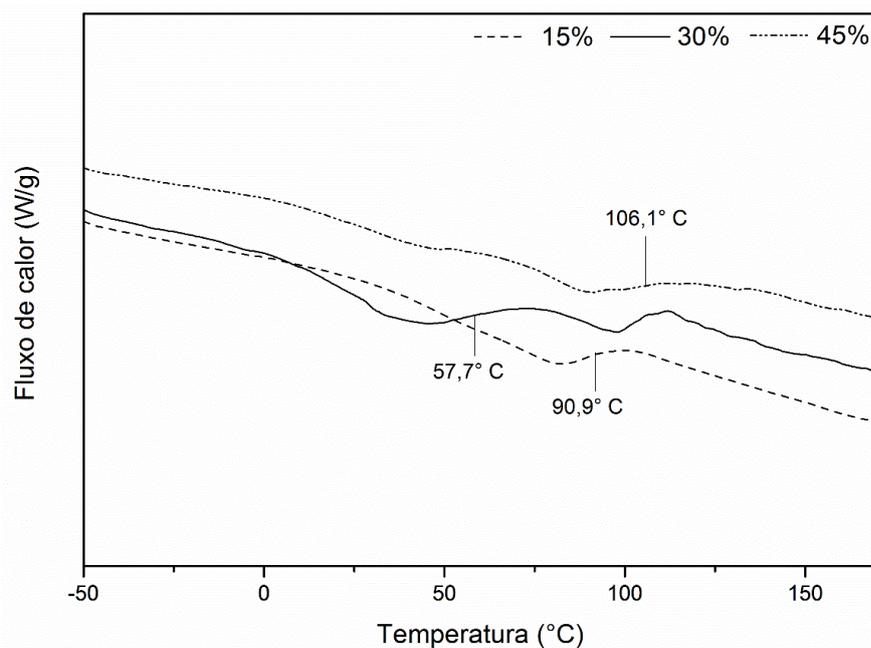
O pico encontrado na região de 3375 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento do grupo N-H, enquanto as bandas em 2930 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} podem ser atribuídas ao alongamento da

vibração C-H simétrico e assimétrico, respectivamente. Os picos presentes em 1645 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} correspondem ao alongamento C=O devido aos grupos uréia e uretano, confirmando a polimerização. A banda de absorção em 1560 cm^{-1} representa o estiramento de C-N e o pico em 1446 cm^{-1} é característico dos grupos metileno. Além destes compostos usualmente identificados na formação de poli(uréia-uretano), uma banda a 1242 cm^{-1} correspondente ao estiramento de C-O e o grupo C-H aromático em deformação plana típico da molécula de lignina aparece em 1043 cm^{-1} (SUN; TOMKINSON, 2001). Por fim, é possível observar que o pico de absorção de isocianato (NCO) em $2280\text{-}2260\text{ cm}^{-1}$ não aparece nos gráficos, indicando que os grupos NCO de IPDI em cada terminal do pré-polímero de PU reagiram completamente (FANG *et al.*, 2019).

6.1.2 DSC

As propriedades térmicas das nanopartículas de PUU foram examinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Na Figura 39 estão representadas as curvas de DSC obtidas durante o segundo aquecimento para as nanopartículas de PUU e os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros estão indicados em cada curva.

Figura 39 – Curvas de DSC obtidas para as nanopartículas de PUU.



Fonte: Autor (2019).

Os valores de T_g foram calculados a partir do cálculo da derivada com ajuda do Pyris Manager Software, obtendo para as dispersões com 15%, 30% e 45% de sólidos as temperaturas de transição vítrea iguais a 90,9° C, 57,7° C e 106,1° C, respectivamente. Segundo Kim; Kim (2019), a T_g aumenta de acordo com a densidade de polímero reticulado, o que justifica as nanopartículas contendo 30% de sólidos apresentarem a menor temperatura de transição vítrea.

6.1.3 Diâmetro Médio e Fração de Polímero Insolúvel

De forma geral, a distribuição do tamanho de partícula é uma das técnicas mais importantes e frequentemente realizadas na caracterização de sistemas particulados, pois esta propriedade está diretamente ligada à estabilidade do material e às condições de operações de produção e processamento dos materiais. As nanopartículas obtidas devem apresentar distribuição unimodal e baixo índice de polidispersão (PdI) (FONSECA, 2012). As dispersões produzidas foram anteriormente testadas com menor ou nenhuma concentração de surfactante (SDS). Inicialmente, um teste sem surfactante foi realizado para a dispersão com 15% de sólidos, resultando em uma dispersão visivelmente instável com formação de precipitado, a qual está mostrada na Figura 40 abaixo.

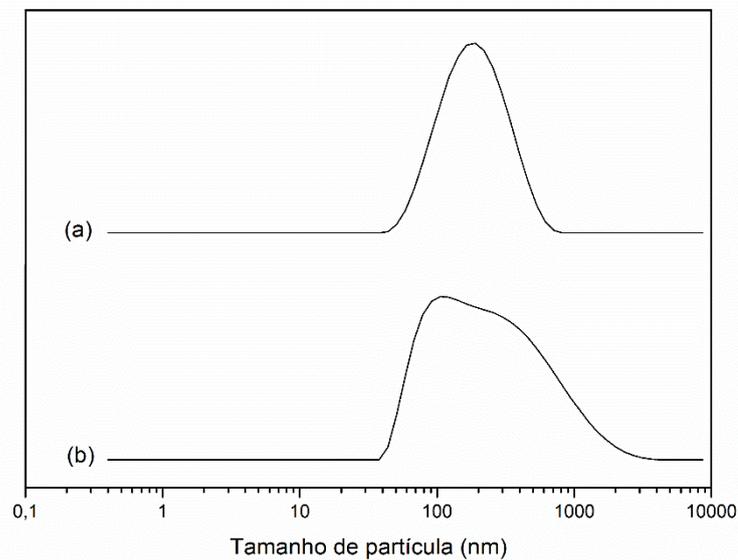
Figura 40 – Miniemulsão com 15% de sólidos, sem adição de surfactante



Fonte: Autor (2019).

Dessa forma, foi definida a porcentagem de 1% de SDS na miniemulsão produzida com 15% de sólidos. No entanto, quando utilizado 1% de SDS para a miniemulsão produzida com 30% de sólidos, observou-se que a dispersão apresentava baixa estabilidade coloidal que foi averiguada por tamanhos de partícula superiores a 1 micrômetro e um elevado índice de polidispersão (PdI 0,41) medidos por DLS (Figura 41). Desta forma, aumentou-se a concentração de surfactante para 3%, que resultou em uma dispersão com 30% de sólidos coloidalmente estável. Da mesma forma, para a miniemulsão com 45% de sólidos, necessitou-se a utilização de 5% de SDS com relação à massa de monômeros, biopoliol e diisociante, para que a dispersão se mantivesse estável. Ao aumentar a concentração de sólidos no meio reacional, há um aumento da frequência de choques entre as partículas, o que torna necessário mecanismos de estabilização mais eficientes. Ao aumentar a concentração de SDS, aumenta-se a densidade de carga negativa na superfície da partícula e portanto maior repulsão eletrostática entre elas minimizando o processo de coalescência.

Figura 41 - Distribuição de tamanho de partícula para a miniemulsão com 30% de sólidos e 1% de SDS, da gota (a) e após polimerização (b)



Fonte: Autor (2019).

A Tabela 14 mostra os valores de diâmetro médio (D_p), índice de polidispersão e a fração de polímero insolúvel das dispersões sintetizadas por polimerização em miniemulsão com 15%, 30% e 45% de sólidos e concentrações de 1%, 3% e 5% de SDS em relação à massa de monômeros, respectivamente.

Tabela 14 – Características das dispersões sintetizadas com (A) 15%, (B) 30% e (C) 45% de sólidos

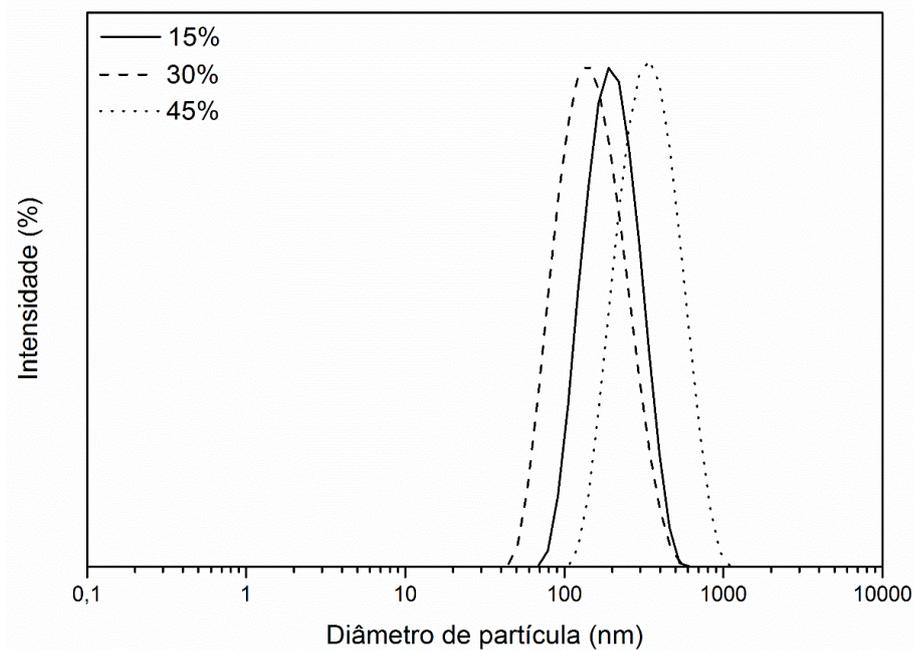
Amostra	Teor de sólidos	D_g (nm)	D_p (nm)	PdI	Fração Insolúvel
A	0,15	$179 \pm 1,4$	$179 \pm 8,8$	$0,15 \pm 0,03$	0,93
B	0,30	$161 \pm 1,0$	$134 \pm 5,5$	$0,18 \pm 0,01$	0,81
C	0,45	$123 \pm 5,4$	$311 \pm 9,5$	$0,14 \pm 0,02$	0,93

* D_g – Diâmetro médio da gota.

Fonte: Autor (2019).

A fração insolúvel das nanopartículas de PUU produzidas tiveram resultados bem semelhantes, de 0,81 a 0,93. Isso indica que aproximadamente 81% a 93% em peso das cadeias de polímero foram reticuladas. A Figura 42 mostra a distribuição do tamanho de partículas das miniemulsões da Tabela 14.

Figura 42 – Distribuição de tamanho de partícula das nanopartículas de PUU produzidas com diferentes concentrações de sólidos totais

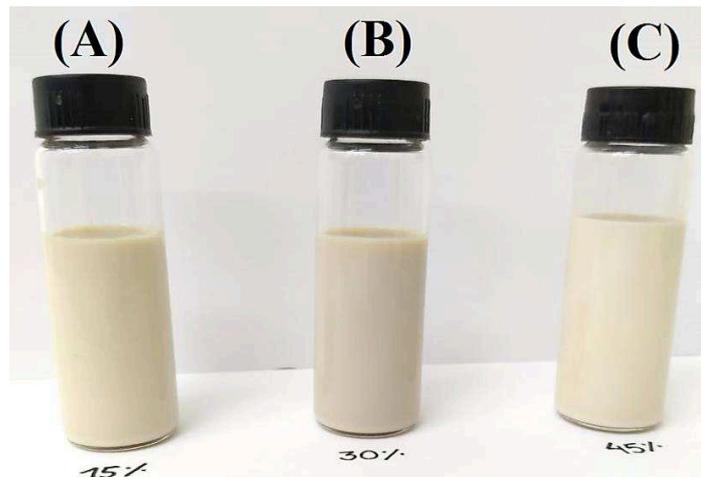


Fonte: Autor (2019).

A partir dos dados observados é possível notar uma distribuição de tamanhos de partícula unimodal e baixo índice de polidispersão ($PdI < 0,2$) para todas as amostras, indicando homogeneidade na distribuição das partículas. Alguns fatores são geralmente

atribuídos à diferença nos tamanhos de partícula, como a composição quantitativa dos reagentes, método de preparação e a natureza dos monômeros utilizados devido a diferença de viscosidade, hidrofobicidade e tensão interfacial das substâncias utilizadas. É relatado em diversos estudos que quanto maior a quantidade de sólidos presente na dispersão, maior será o diâmetro médio de partícula, porém a dispersão com 30% de sólidos apresentou menor diâmetro de partícula ($134 \pm 5,5$ nm) que pode ser atribuída à ação do surfactante, que adicionou-se uma quantidade bem maior quando comparado à dispersão com 15% de sólidos ($179 \pm 8,8$ nm). A dispersão com maior quantidade de sólidos apresentou diâmetro médio bem maior ($311 \pm 9,5$ nm) quando comparado às outras, o que era esperado já que houve aumento significativo de monômeros em relação ao meio. Visivelmente também foi possível notar homogeneidade e ausência de qualquer precipitação nos látexes produzidos, como pode ser observado na Figura 43 abaixo.

Figura 43 – Miniemulsões sintetizadas com (a) 15%, (b) 30% e (c) 45% de sólidos



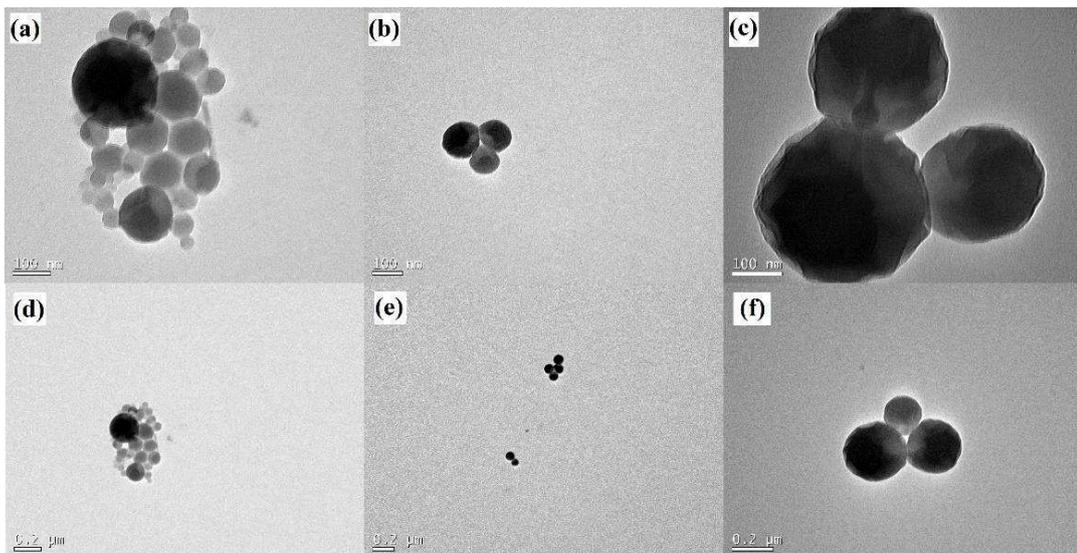
Fonte: Autor (2019).

6.1.4 Morfologia

As nanopartículas de PUU sintetizadas por polimerização em miniemulsão foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e as imagens obtidas podem ser observadas na Figura 44. As imagens mostram partículas nanométricas de formato aproximadamente esférico. Para verificar os tamanhos das nanopartículas das imagens, utilizou-se o Sizer 1.1, obtendo tamanhos de $107 \pm 52,8$ nm, $118 \pm 14,5$ nm e $298 \pm 34,7$ nm para as dispersões feitas com 15%, 30% e 45% de sólidos, respectivamente.

Comparando estes valores com os tamanhos obtidos por DLS, nota-se uma pequena variação que pode ser atribuída ao encolhimento das cadeias de polímero nas partículas da miniemulsão devido a secagem nas grades para a análise de microscopia, enquanto que para as leituras no DLS, estas se encontram em seu estado mais dilatado.

Figura 44 – Imagens TEM das nanopartículas de PUU com (a) (d) 15%, (b) (e) 30% e (c) (f) 45% de sólidos.



Fonte: Autor (2019).

6.1.5 Potencial Zeta

O Potencial Zeta trata-se da tensão elétrica entre a superfície do coloide e sua suspensão líquida. O valor deste parâmetro é utilizado para analisar a estabilidade coloidal da suspensão. Em termos de potencial Zeta, os valores mais elevados (mais distantes de zero) representam uma maior concentração de carga na superfície das partículas, o que provoca uma maior repulsão eletrostática entre as partículas e favorece a formação de uma suspensão coloidal estável. A fim de avaliar o efeito do pH sobre a estabilidade coloidal das dispersões produzidas, obteve-se o potencial zeta das dispersões em três pH diferentes (5, 7 e 9). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Potencial zeta das dispersões com (A) 15%, (B) 30% e (C) 45% de sólidos

pH	A	B	C
5,0	-61,4 ± 0,80	-54,9 ± 1,56	-60,0 ± 1,43
7,0	-60,3 ± 0,33	-58,6 ± 1,41	-61,6 ± 0,78
9,0	-64,0 ± 0,73	-60,1 ± 2,76	-58,5 ± 0,37

Fonte: Autor (2019).

Através dos resultados, é possível perceber alta estabilidade coloidal para todas as amostras de dispersões nesta faixa de pH, visto que os valores para o potencial zeta variam entre -64,0 e -54,9 mV. Como era esperado, o potencial zeta das amostras manteve-se negativo e semelhante em todos os casos, sugerindo que a principal origem da carga das partículas é a concentração superficial do surfactante (HUNTER, 2013).

6.1.6 Tempo de Prateleira

O tempo de prateleira é definido como o tempo de vida de um material. Para materiais como nanopartículas poliméricas, essa característica está diretamente ligada à estabilidade das dispersões, ou seja, está relacionada com a movimentação das partículas (sedimentação e *creaming*) ou alterações na distribuição de tamanho de partícula devido a interação entre as partículas seguido de migração das partículas (PEREIRA *et al.*, 2018). Para avaliar a estabilidade das nanopartículas de PUU produzidas através de um método que facilita o cálculo dos parâmetros de estabilidade, o LUMiSizer (método de análise de separação centrífuga) foi usado neste trabalho. Os resultados apresentados na Tabela 16 e Figura 45 mostraram que a dispersão com 30% de sólidos tem vida útil mais longa, com uma menor velocidade de sedimentação de 0,188 $\mu\text{m/s}$.

Tabela 16 – Tempo de prateleira das nanopartículas de PUU com (A) 15%, (B) 30% e (C) 45% de sólidos

Amostra	Velocidade de Sedimentação (µm/s)	Média harmônica (µm/s)	Desvio padrão (µm/s)	Tempo de prateleira (mm/mês)
A	0,426	0,257	0,794	1,105
B	0,188	0,134	4,716	0,513
C	1,207	1,110	0,692	3,128

Fonte: Autor (2019).

A maior estabilidade da amostra B provavelmente decorre da ação do surfactante, uma vez que na dispersão com 15% de sólidos (velocidade de sedimentação 0,426 µm/s) a quantidade de SDS é praticamente insignificante, e para a dispersão com 45% de sólidos o tamanho da partícula facilita a sedimentação, tornando a vida útil mais curta com velocidade de sedimentação igual a 1,207 µm/s. Conforme relatado por Bresolin *et al.* (2018), estes resultados mostram que o produto tem uma boa estabilidade de armazenamento. A menor velocidade de sedimentação para as dispersões com 30% de sólidos também pode ser explicada através da lei de Stokes, que faz uma relação entre o raio das partículas e a velocidade de sedimentação, a partir da equação abaixo.

$$\frac{ds}{dt} = \frac{2gr^2(d_1 - d_2)}{9\eta} \quad 03$$

Onde:

$\frac{ds}{dt}$ = velocidade de sedimentação;

g = aceleração da gravidade;

r = raio das partículas;

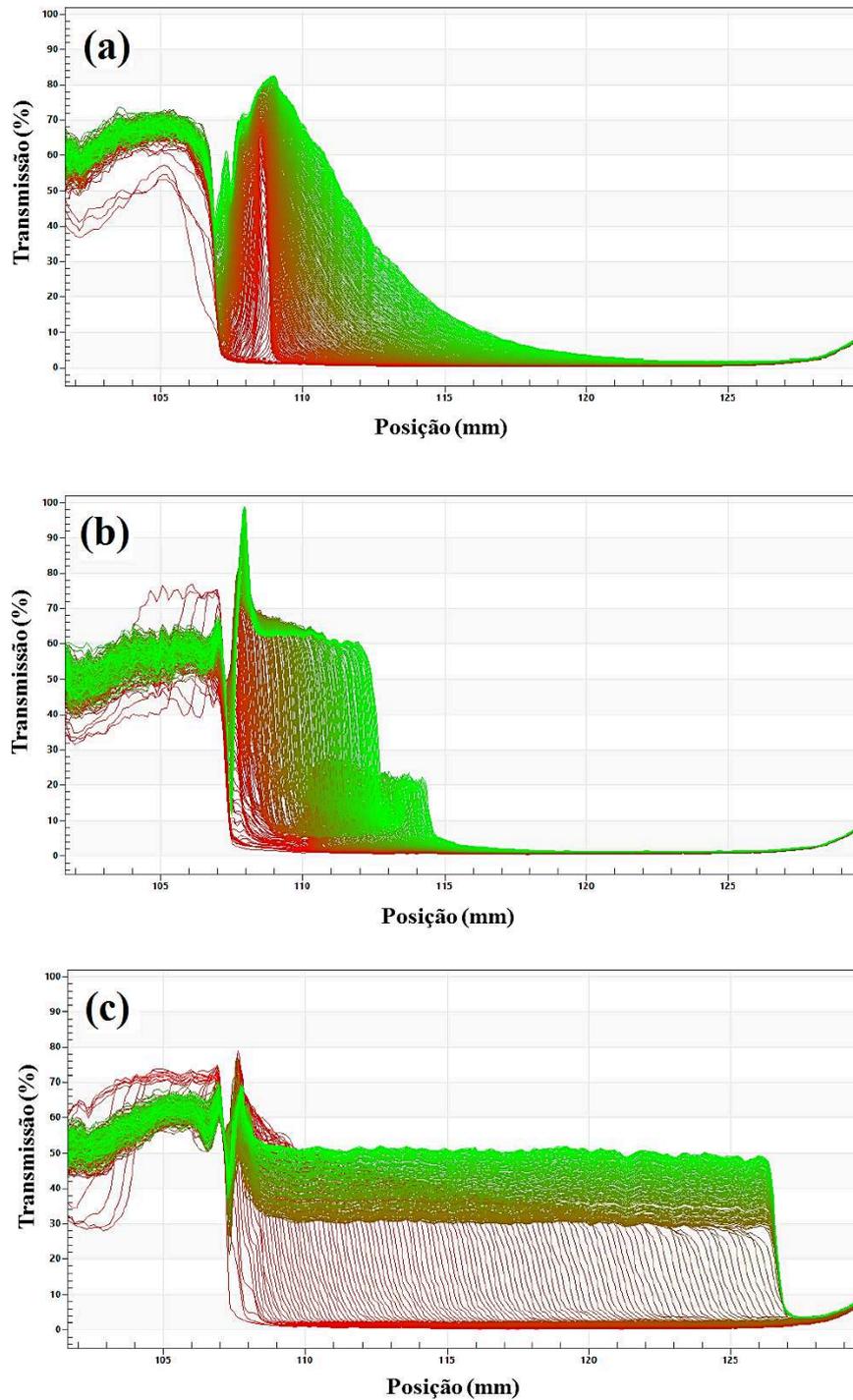
d = densidade das partículas (1= partículas; 2= meio);

η = viscosidade do meio.

Assim, como as suspensões foram todas obtidas em meio aquoso e utilizando os mesmos monômeros, a variável que mais influencia a velocidade de sedimentação é o raio das partículas (SILVA, 2006). Com isso, as dispersões com 30% de sólidos (D_p 134 nm)

apresentaram menor velocidade de sedimentação ($0,188 \mu\text{m/s}$) quando comparada às outras dispersões obtidas com 15% (D_p 179 nm, $0,426 \mu\text{m/s}$) e 45% (D_p 311 nm, $1,207 \mu\text{m/s}$) de sólidos.

Figura 45 – Evolução dos perfis de sedimentação para as nanopartículas de PUU com (a) 15%, (b) 30% e (c) 45% de sólidos



Fonte: Autor (2019).

7 CAPÍTULO VII

7.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, o presente trabalho é finalizado com exposição dos principais pontos observados a partir dos resultados obtidos juntamente com algumas indicações relevantes para a continuação do trabalho.

7.1.1 Conclusões

Neste estudo foi desenvolvida uma estratégia para a síntese de polióis utilizando dois resíduos ou subprodutos industriais: o licor negro (LN), principal resíduo das indústrias de papel e celulose; e o glicerol (GL), subproduto da produção de biodiesel. Para a obtenção dos polióis com o LN via glicerólise, foi possível evitar a adição de catalisador devido a elevada basicidade do licor negro, que pôde ser utilizado sem purificação prévia, reduzindo o uso de insumos químicos. Após a síntese dos polióis, esses produtos foram submetidos à caracterização para avaliação da sua composição e características físico-químicas de forma a auxiliar na determinação da quantidade de diisocianato a ser utilizado para a síntese de espumas de poliuretano, PU, e de látex de poli(uréia-uretano), PUU, juntamente com estes polióis. Para as espumas de PU produzidas, foi verificado que a quantidade de agente de expansão influenciou fortemente a morfologia dos polímeros produzidos, onde as espumas produzidas com apenas 1% em massa de água apresentaram células mais definidas e tamanho mais homogêneo, além de apresentarem maior resistência quando submetidas a forças externas. Além disso, a composição e características físico-químicas das espumas produzidas com todos os polióis e com 1% e 2% de água revelaram a obtenção de materiais de poliuretano que podem ser classificados como espumas flexíveis ou semiflexíveis.

A produção de nanopartículas de PUU foi realizada a partir da técnica de polimerização em miniemulsão, utilizando o polioliol com licor negro e glicerina comercial (IH 593 mgKOH/g). Dispersões estáveis de poli(uréia-uretano) foram sintetizadas com sucesso utilizando três diferentes teores de sólidos, sendo a dispersão com 30% de sólidos e 3% de surfactante em relação à massa de monômeros aquela com maior estabilidade, apresentando

um diâmetro de partícula igual a $134 \pm 5,5$ nm e o maior tempo de prateleira igual a 0,198 $\mu\text{m/s}$. Todos os látexes se mostraram estáveis com tamanho médio de partícula na faixa de 134 a 311 nm e excelente estabilidade quando submetidas à ensaios de sedimentação por centrifugação, e a análise de potencial zeta foi obtida em uma faixa de -54,9 a -64,0 mV. Assim, pode-se dizer que o trabalho conseguiu definir uma rota verde para um melhor aproveitamento do licor negro e do glicerol, incorporando-os na produção de diferentes materiais poliméricos juntamente com outros recursos renováveis como o óleo de mamona.

7.1.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como neste trabalho foram obtidos os primeiros resultados utilizando o licor negro bruto na produção de monômeros para a produção de materiais de poliuretano, alguns diferentes estudos exploratórios podem ser realizados a partir das técnicas apresentadas e são descritos aqui como sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o aumento na quantidade de licor negro incorporado ao biopoliol;
- Avaliar diferentes razões molares de biopoliol:diisocianato:água e condições de polimerização na produção de espumas poliméricas visando melhora nas características morfológicas e mecânicas;
- Avaliar as propriedades de adesividade dos látexes produzidos;

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A.; RANA, M.; PARK, J. Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. September, p. 115–132, 2018.
- AGRAWAL, A.; KAUR, R.; WALIA, R. S. PU foam derived from renewable sources : Perspective on properties enhancement : An overview. **European Polymer Journal**, v. 95, n. February 2017, p. 255–274, 2019.
- ALMEIDA, E. L. DE; ALESSANDRE, G.; GOULART, S.; NETO, S. C. Preparação e caracterização de poliuretanos contendo diferentes quantidades de óleo de baru. **Polímeros**, v. 26, n. 2, p. 1–9, 2016.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S. K.; KOFLI, N. T. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 119–130, 2016.
- ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; HASHIM, N. A. Progress , prospect and challenges in glycerol purification process : A review. v. 42, p. 1164–1173, 2015.
- ARTUSIO, F.; BAZZANO, M.; PISANO, R.; RIZZA, G.; SCHILLER, T.; SANGERMANO, M. Polymeric nanocapsules via interfacial cationic photopolymerization in miniemulsion. v. 139, p. 155–162, 2018.
- ASUA, J. M. Progress in Polymer Science Challenges for industrialization of miniemulsion polymerization. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 10, p. 1797–1826, 2014.
- BAJPAI, P. **Pulp and Paper Industry - Chapter 1**. [s.l.] Chemical Recovery, 2017a.
- BAJPAI, P. **Pulp and Paper Industry - Chapter 2**. [s.l.] Chemical Recovery, 2017b.
- BATTE, H. D.; WRIGHT, A. J.; RUSH, J. W.; IDZIAK, S. H. J.; MARANGONI, A. G. Effect of processing conditions on the structure of monostearin – oil – water gels. **Food Research International**, v. 40, p. 982–988, 2007.
- BERNARDINI, J.; CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; COLTELLI, M.; LAZZERI, A. Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin. **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 64, p. 147–156, 2015.
- BLANCO, S. F. M. M. **Produção de diacilgliceróis através da glicerólise enzimática de óleo de peixe**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- BLASIO, C. DE; GISI, S. DE; MOLINO, A.; SIMONETTI, M.; SANTARELLI, M.; BJ, M. Concerning operational aspects in supercritical water gasification of kraft black liquor. v. 130, 2019.
- BRESOLIN, D. **Poliuretanas Obtidas em diferentes técnicas de polimerização oriunda de óleo de mamona modificado**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- BRESOLIN, D.; MAZUREK, V.; VALÉRIO, A.; SAYER, C.; ARAÚJO, P. H. H. DE. Poly (urea-urethane) nanoparticles using mono- and diacylglycerol from glycerolysis of castor oil as biopolyol and stabilizer. **European Polymer Journal**, v. 108, n. May, p. 529–535, 2018a.
- BRESOLIN, D.; VALÉRIO, A.; OLIVEIRA, D. DE; KAMINSKI, M.; CLAUDIA, L.; HENRIQUE, P.; ARAÚJO, H. DE. Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 6, p. 2467–2475, 2018b.
- CARDOSO, M.; OLIVEIRA, É. D. DE; PASSOS, M. L. Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. **Fuel**, v. 88, n. 4, p. 756–763, 2009.

- CARRIÇO, C. S. **Obtenção de espumas de Poliuretano a partir de coprodutos da cadeia dos biocombustíveis e resíduos agroindustriais.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2017.
- 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. v. 85, p. 53–61, 2016.
- CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F. Optimization Study of Lignin Oxypropylation in View of the Preparation of Polyurethane Rigid Foams. p. 2583–2589, 2009.
- CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Ã. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications \$. v. 32, p. 352–418, 2007.
- CHIARADIA, V. **Síntese de nanopartículas magnéticas de poli(ureia-uretano) e aplicação como suporte na imobilização da lipase B de Candida Antarctica.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
- COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície. p. 41–48, 1999.
- CRUCHO, C. I. C.; BARROS, M. T. Polymeric nanoparticles : A study on the preparation variables and characterization methods. **Materials Science & Engineering C**, v. 80, p. 771–784, 2017.
- CRUZ, C. L. D. C. V. **Otimização da síntese de monoacilgliceróis acetilados por via enzimática.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2007.
- DALGLEISH, D. G. **Food Emulsions.** Fourth Edi ed. [s.l.] Food science and technology, 2004.
- DELFINO, C. Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA HÍBRIDA POLIURETANO-ACRÍLICA** Universidade Federal do Rio Grande do Sul Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA HÍBRIDA POLIURETANO-ACRÍLICA.** 2012.
- DUTTA, A. S. **2 Polyurethane Foam Chemistry.** [s.l.] Elsevier Inc., 2018.
- ESPINOZA-ACOSTA, J. L.; TORRES-CHÁVEZ, P. I.; OLMEDO-MARTÍNEZ, J. L.; VEGA-RIOS, A.; FLORES-GALLARDO, S.; ZARAGOZA-CONTRERAS, E. A. Lignin in storage and renewable energy applications : A review. v. 27, p. 1422–1438, 2018.
- FANG, C.; PAN, S.; WANG, Z.; ZHOU, X.; LEI, W.; CHENG, Y. Synthesis of waterborne polyurethane using snow as dispersant: structures properties controlled by polyols utilization. **Journal of Material Science & Technology**, p. 1–31, 2019.
- FERNANDES, L. DA S. L. **Desenvolvimento de um sistema de polimerização por atomização para a formação de partículas em escala micro e sub-micro.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.
- FERNANDES, M.; MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. INFLUÊNCIA DO pH NA PRECIPITAÇÃO DA LIGNINA OBTIDA POR POLPAÇÃO SODA DO BAGAÇO DE MALTE. p. 372–376, 2000.
- FINCO, G. F. **Avaliação e determinação da produção de monoglicerídeos e diglicerídeos a partir da reação de glicerólise enzimática do azeite de oliva.** [s.l.] UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2018.
- FONSECA, L. B. DA. **Desenvolvimento de nanopartículas poliméricas contendo praziquantel para o tratamento da esquistossomose.** [s.l.] UFRJ/COPPE, 2012.
- FREGOLENTE, P. B. L. **OBTENÇÃO DE MONOACILGLICEROL DE ALTA CONCENTRAÇÃO ATRAVÉS DE GLICERÓLISE ENZIMÁTICA E DESTILAÇÃO MOLECULAR.** [s.l.] UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, 2010.
- GELLERSTEDT, G. Softwood kraft lignin : Raw material for the future. **Industrial Crops &**

Products, v. 77, p. 845–854, 2015.

HEATH, R. **Isocyanate-Based Polymers : Polyisocyanurates , and their Copolymers**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017.

HERNANDÉZ, J. A. **Lignina organosolv de Eucalyptus dunnii Maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2007.

HORMAIZTEGUI, M. E. V.; ARANGUREN, M. I.; MUCCI, V. L. Synthesis and characterization of a waterborne polyurethane made from castor oil and tartaric acid. **European Polymer Journal**, v. 102, n. October 2017, p. 151–160, 2018.

HUO, S.; JIN, C.; LIU, G.; CHEN, J.; WU, G. Preparation and properties of biobased autocatalytic polyols and their polyurethane foams. **Polymer Degradation and Stability**, v. 159, p. 62–69, 2019.

IONESCU, M.; RADOJCIC, D.; WAN, X.; SHRESTHA, M. L.; PETROVIC, Z. S.; UPSHAW, T. A. Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 84, p. 736–749, 2016.

KEERA, S. T.; SABAGH, S. M. EL; TAMAN, A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 979–984, 2018.

KIM, H. A.; KIM, B. K. Synthesis and properties of waterborne polyurethane/hydroxyapatite chemical hybrids. **Progress in Organic Coatings**, v. 128, n. December 2018, p. 69–74, 2019.

KLOSS, J. R. **Síntese e caracterização de poliuretanos biodegradáveis à base de poli(ε-caprolactona)diol**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2007.

KOBLITZ, M. G. B. **Purificação e Caracterização de Lipase de Rhizopus sp. e sua Aplicação na Síntese de Monoacilgliceróis**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2003.

KÜHNEL, I.; SAAKE, B.; LEHNEN, R. Oxyalkylation of lignin with propylene carbonate : Influence of reaction parameters on the ensuing bio-based polyols. **Industrial Crops & Products**, v. 101, p. 75–83, 2017.

KUMAR, V.; DUC, D.; DHARMARAJA, J.; SHOBANA, S. Bioresource Technology A review on lignin structure , pretreatments , fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource Technology**, v. 271, n. September 2018, p. 462–472, 2019.

KUN, D.; PUKÁNSZKY, B. Polymer/lignin blends : Interactions, properties, applications. **European Polymer Journal**, v. 93, n. December 2016, p. 618–641, 2017.

LANDFESTER, K. **Miniemulsions for Nanoparticle Synthesis**. [s.l.: s.n.].

LI, M.; QIANG, X.; XU, W.; ZHANG, H. Progress in Organic Coatings Synthesis , characterization and application of AFC-based waterborne polyurethane. **Progress in Organic Coatings**, v. 84, p. 35–41, 2015.

LIANG, H.; FENG, Y.; LU, J.; LIU, L.; YANG, Z.; LUO, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, C. Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils. **Industrial Crops & Products**, v. 122, n. March, p. 448–455, 2018a.

LIANG, H.; LIU, L.; LU, J.; CHEN, M.; ZHANG, C. Castor oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions: Storage stability , thermo-physical properties and antibacterial properties. **Industrial Crops & Products**, v. 117, n. January, p. 169–178, 2018b.

LIANG, H.; WANG, S.; HE, H.; WANG, M.; LIU, L.; LU, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, C. Industrial Crops & Products Aqueous anionic polyurethane dispersions from castor oil. **Industrial Crops & Products**, v. 122, n. April, p. 182–189, 2018c.

LIMA, P. DE S. B. **Estudo da polimerização do estireno com incorporação in situ de pneu reciclado**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

- LIMA, A. P. D. DE; EUGEN M. ASCHENBRENNER, S. DO N. O.; DOUCET, J.-B.; WEISS, C. K.; ZIENER, U.; FONSECA, L. P.; RICARDO, N. M. P. S.; FREITAS, L. L. DE; PETZOLDG, C. L.; LANDFESTER, K. Enzymatic Towards regioselective enzymatic hydrolysis and glycerolysis of tricaprylin in miniemulsion and the direct preparation of polyurethane from the hydrolysis products. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 98, p. 127–137, 2013.
- LOURENÇON, T. V; HANSEL, F. A.; THIAGO, A.; RAMOS, L. P.; MUNIZ, G. I. B. DE; MAGALHÃES, W. L. E. Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. v. 154, p. 82–88, 2015.
- LUO, X.; XIAO, Y.; WU, Q.; ZENG, J. Development of high-performance biodegradable rigid polyurethane foams using all bioresource-based polyols : Lignin and soy oil- derived polyols. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 115, p. 786–791, 2018.
- MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; CHARLES, C. Bioresource Technology Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin : Effect of process parameters. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 13–20, 2013.
- MAHMOOD, N.; YUAN, Z.; SCHMIDT, J.; CHARLES, C. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 60, p. 317–329, 2016.
- MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de bagaço e Palha-de-açúcar**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2009.
- MELRO, E.; ALVES, L.; ANTUNES, F. E.; MEDRONHO, B. A brief overview on lignin dissolution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 265, p. 578–584, 2018.
- MESQUITA, A. C. **Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando a radiação ionizante**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2002.
- MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; OTÁVIO, M.; CÉSAR, S. Glycerol from biodiesel production : Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, n. November 2016, p. 109–122, 2018.
- MORAES, S. B. DE. **Polimerização via radical livre mediada por nitróxidos em emulsão e miniemulsão a baixas temperaturas**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2017.
- MOURÃO, R. P.; NETO, M. M. **Caracterização de espuma polimérica para uso em embalagens para transporte de rejeitos radioativos**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2002/inac/08773.PDF>>.
- MUÑOZ-ESPÍ, R.; WEISS, C. K.; LANDFESTER, K. Current Opinion in Colloid & Interface Science Inorganic nanoparticles prepared in miniemulsion. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 17, n. 4, p. 212–224, 2012.
- NAIK, M. K.; NAIK, S. N.; MOHANTY, S. Enzymatic glycerolysis for conversion of sunflower oil to food based emulsifiers. **Catalysis Today**, v. 237, p. 145–149, 2014.
- NEVES, C. H. **Estudo do processo produtivo do poliestireno utilizando água como agente de expansão física: controle da granulometria e morfologia do polímero**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- NOREEN, A.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; TABASUM, S. Progress in Organic Coatings Bio-based polyurethane : An efficient and environment friendly coating systems : A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 91, p. 25–32, 2016.
- OGUNNIYI, D. S. Castor oil : A vital industrial raw material. v. 97, p. 1086–1091, 2006.
- OLIVEIRA, R. C. P.; MATEUS, M.; SANTOS, D. M. F. ScienceDirect Chronoamperometric and chronopotentiometric investigation of Kraft black liquor. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–7, 2018.
- ONG, B. H. Y.; WALMSLEY, T. G.; ATKINS, M. J.; WALMSLEY, M. R. W.

- Hydrothermal liquefaction of Radiata Pine with Kraft black liquor for integrated biofuel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 737–750, 2018.
- PEREIRA, I.; ZIELI, A.; FERREIRA, N. R.; SILVA, A. M. Optimization of linalool-loaded solid lipid nanoparticles using experimental factorial design and long-term stability studies with a new centrifugal sedimentation method. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 549, n. February, p. 261–270, 2018.
- POLLONI, A. E.; VALÉRIO, A.; OLIVEIRA, D. DE; HENRIQUE, P.; ARAÚJO, H. DE. Ultrasound assisted miniemulsion polymerization to prepare poly (urea-urethane) nanoparticles. **Polímeros**, v. 5169, n. 2, p. 155–160, 2018.
- PRAKASH, O.; MANIK, G.; KUMAR, S. A comprehensive review of renewable energy source on energy optimization of black liquor in MSE using steady and dynamic state modeling , simulation and control. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 100, n. September 2018, p. 90–109, 2019.
- QI, D.; CAO, Z.; ZIENER, U. Recent advances in the preparation of hybrid nanoparticles in miniemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 211, p. 47–62, 2014.
- QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO, J. A. Glycerol : Production , consumption , prices , characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.
- RAO, J. P.; GECKELER, K. E. Polymer nanoparticles : Preparation techniques and size-control parameters. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 7, p. 887–913, 2011.
- REGHUNADHAN, A.; THOMAS, S. **Polyurethanes : Structure , Properties , Synthesis ,** [s.l.] Elsevier Inc., 2017.
- SATHAWONG, S.; SRIDACH, W. Lignin : Isolation and preparing the lignin based hydrogel. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5879–5888, 2018.
- SCHOLZ, V.; NOGUEIRA, J. Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel. v. 32, p. 95–100, 2008.
- SERVES, V. **Espumas flexíveis de poliuretana à base de polióis de óleo de mamona etoxilado.** [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- SHRIVASTAVA, A. **Introduction to plastics engineering.** [s.l.] Plastics Design Library, 2018.
- SILVA, M. A. DA. **Emprego de complexos de estanho(IV) na glicerólise de triacilglicerídeos e esterificação de ácido graxo e glicerol.** [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2018.
- SILVA, M. G. DA; BORTOLETTO-SANTOS, R.; PLOTEGHER, F.; POLITO, W. L.; RIBEIRO, C. **Liberação controlada de uréia empregando poliuretana à base de óleo vegetal.** São Carlos/SP: [s.n.].
- SILVA, R. G. DA. **Estudo numérico de movimentação de partículas em escoamentos.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2006.
- SIMÓN, D.; BORREGUERO, A. M.; LUCAS, A. DE; RODRÍGUEZ, J. F. Recycling of polyurethanes from laboratory to industry , a journey towards the sustainability. v. 76, p. 147–171, 2018.
- SOARES, M. S. **Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.
- SUN, R.; TOMKINSON, J. Fractional separation and physico-chemical analysis of lignins from the black liquor of oil palm trunk fibre pulping. **Separation and Purification Technology**, v. 24, p. 529–539, 2001.

- SUN, Z.; SANTI, A. DE; ELANGOVA, S.; BARTA, K. Bright Side of Lignin Depolymerization : Toward New Platform Chemicals. 2018.
- TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material : A review. v. 27, p. 118–127, 2013.
- TORRENTES-ESPINOZA, G.; MIRANDA, B. C.; VEGA-BAUDRIT, J.; MATA-SEGRED, J. F.; RICA, U. D. C.; JOS, S. Castor oil (*Ricinus communis*) supercritical methanolysis. **Energy**, v. 140, p. 426–435, 2017.
- TRINSOUTROT, P.; MERLE, J.; BIROT, M. Valorization of Kraft black liquor and tannins via porous material production. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 4–12, 2016.
- TROVATI, G.; VINICIUS, M.; SUMAN, N.; APARECIDO, E.; HENRIQUE, P.; BESSAN, R.; CLARO, S.; ROBERTO, L. Production and characterization of polyurethane castor oil (*Ricinus communis*) foam for nautical fender. **Polymer Testing**, v. 73, n. October 2018, p. 87–93, 2019.
- VALÉRIO, A. **Síntese de nanopartículas de poli(ureia-uretano) via polimerização em miniemulsão**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.
- WANG, G.; CHEN, H. Fractionation of alkali-extracted lignin from steam-exploded stalk by gradient acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, v. 105, p. 98–105, 2013.
- WANG, J.; LU, C.; LIU, Y.; WANG, C.; CHU, F. Preparation and characterization of natural rosin stabilized nanoparticles via miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications. **Industrial Crops & Products**, v. 124, n. July, p. 244–253, 2018.
- XIA, L.; CAO, D.; ZHANG, H.; GUO, Y. Study on the classical and rheological properties of castor oil-polyurethane pre polymer (C-PU) modified asphalt q. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 949–955, 2016.
- YUAN, T.; HE, J.; XU, F.; SUN, R. Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of *Eucalyptus pellita* KP-AQ pulping. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 7, p. 1142–1150, 2009.
- ZHU, L.; SHEN, F.; SMITH, R. L.; YAN, L.; LI, L.; QI, X. Black liquor-derived porous carbons from rice straw for high-performance supercapacitors. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 770–777, 2017.
- ZHU, Y.; LI, Z.; CHEN, J. **Key Laboratory of Biomass Chemical Engineering of Ministry of Education , Department of**. [s.l.] Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2019.