



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

SADY LOBO ALMEIDA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO UTILIZANDO LIGNINA
COMO COPOLIOL**

**FORTALEZA
JULHO DE 2016**

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO UTILIZANDO LIGNINA
COMO COPOLIOL

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Bacharelado em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientador didático-pedagógico: Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Orientador profissional: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A451o Almeida, Sady Lobo.
Obtenção e caracterização de poliuretano utilizando lignina como copoliol / Sady Lobo Almeida. – 2016.
60 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Coorientação: Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho.

1. Poliuretano. 2. Lignina. 3. Coco. I. Título.

CDD 540

SADY LOBO ALMEIDA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANO UTILIZANDO LIGNINA
COMO COPOLIOL

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Bacharelado em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: 08/07/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto (Orientador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho (Orientador)
Embrapa Agroindústria Tropical - EMBRAPA

Prof. Dra. Gisele Simone Lopes (Examinador)
Universidade Federal do Ceará - UFC

Dedico esse trabalho aos meus pais, a minha
família, a minha namorada e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre estar ao meu lado, por me guiar em meus caminhos e por sempre me manter forte diante das adversidades.

Aos meus pais, por todos os conselhos, amor, carinho, cuidado e educação, pois tudo o que sou devo a eles.

As minhas irmãs, Stefany e Emily, por me acompanharem em cada passo da minha vida.

À minha namorada, Priscilla Alves, pela atenção, carinho, conselhos, ajuda e por todo o amor que me destes, principalmente, nessa nova etapa da minha vida.

Ao meu amigo e colega, Francisco Avelino, por todos os conselhos, atenção, motivação e companheirismo, pois sem a sua ajuda esse trabalho não seria possível.

À Prof. Dra. Selma Elaine Mazzetto, pela atenção, orientação e pelos diversos conselhos concedidos.

Ao Prof. Dr. Men de Sá Moreira de Souza Filho, pela orientação, pela disponibilidade, amizade e por toda a contribuição que foi muito significativa na concretização deste trabalho.

À Prof. Dra. Gisele Simone Lopes, por ter me acompanhado durante grande parte de minha carreira acadêmica, por ser uma grande amiga, e por estar participando da banca de apresentação do meu trabalho de conclusão de curso.

À Embrapa, pela oportunidade de estágio, pela receptividade e disponibilização de todos os recursos necessários ao desenvolvimento de meu estágio supervisionado.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Biomassa (LTB), por toda a ajuda concedida para concretização deste trabalho.

À todos os professores do departamento de química por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade no processo de formação profissional.

Ao meu amigo, Ítalo Neves, pela amizade verdadeira e sincera, e por todos os conselhos.

Obrigado a todos que, mesmo não estando citados aqui, tanto contribuíram para a conclusão dessa etapa.

“O cientista não é o homem que fornece as verdadeiras respostas; é quem faz as verdadeiras perguntas”.

Claude Lévi-Strauss

RESUMO

Um dos subprodutos que podem ser obtidos a partir dos resíduos do processamento do coco é a lignina, que é considerada a maior fonte renovável de estruturas aromáticas da terra e possui um grande potencial para a produção de polímeros. Devido a suas diversas características, como alto teor de hidroxilas, presença de diferentes grupos funcionais, alta abundância e por ser um polímero natural proveniente de fonte renovável, a lignina possui um grande potencial para aplicações tecnológicas. A lignina pode ser utilizada na síntese de poliuretanos como um copoliol, visando reduzir o consumo de polióis de origem petroquímica, tornando-o um polímero biodegradável. Diante desse contexto, esse trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do teor de lignina e da razão $[NCO]/[OH]$ na formulação de poliuretanos, afim de se obter características de porosidade, densidade, estabilidade térmica e morfologia de superfície adequadas que possibilitem a sua utilização na liberação controlada de ureia. A lignina foi extraída do endocarpo do coco seco utilizando o método etanosolv sob condições previamente otimizadas. Os poliuretanos foram sintetizados utilizando tolueno diisocianato (TDI) e dois polióis: lignina e polietilenoglicol. Na otimização da síntese do poliuretano empregou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^2 visando analisar os efeitos do teor de lignina e da razão $[NCO]/[OH]$ na porosidade e densidade dos PUs obtidos. Para as caracterizações foram escolhidos três poliuretanos com porosidades distintas e foram realizadas as técnicas de Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). De acordo com as caracterizações e análises estatísticas realizadas, os poliuretanos obtidos apresentaram características aceitáveis quanto a sua densidade, porosidade, morfologia da superfície e estabilidade térmica demonstrando que a metodologia desenvolvida nesse trabalho é viável e que os poliuretanos produzidos possuem um grande potencial para aplicação na liberação controlada de ureia e no desenvolvimento de novos materiais.

Palavras-chave: Coco; lignina; poliuretano.

ABSTRACT

One of the by-products which can be obtained from coconut processing waste is lignin, which is considered the most renewable source of aromatic structures on earth and has a great potential in the development of new polymers. Because of its many characteristics, such as high hydroxyl content, the presence of different functional groups, high abundance and for being a natural polymer derived from renewable sources, lignin has a great potential for technological applications. Lignin can be used in the synthesis of polyurethanes as a copolyol to reduce the consumption of petrochemical origin polyols, making it a biodegradable polymer. In this context, this study aimed to evaluate the effect of lignin content and the ratio $[NCO] / [OH]$ in polyurethane formulation in order to obtain suitable characteristics of porosity, density, thermal stability and surface morphology for application in controlled release urea. Lignin was extracted from dried coconut shell using etanosolv method under previously optimized conditions. The polyurethanes were synthesized using toluene diisocyanate (TDI) and two polyols: polyethylene glycol, and lignin. Optimization of the polyurethane synthesis employed a central composite design (CCRD) 2^2 order to analyze the effects of lignin content and the ratio $[NCO]/[OH]$ on the porosity and density of the obtained polyurethanes. Three polyurethanes with different porosities were chosen for the characterisations and the techniques of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Scanning Electron Microscopy (SEM) were carried out. According to the characterizations and statistical analyzes, the obtained polyurethanes presented acceptable characteristics regarding their density, porosity, surface morphology and thermal stability demonstrating that the method developed in this study is feasible and the produced polyurethanes have a great potential for application in controlled release urea and development of new materials.

Keywords: Coconut; Lignin; polyurethane.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 1 | – Corte longitudinal do coco com as suas partes..... | 17 |
| Figura 2 | – Fios de celulose rodeados por lignina e hemicelulose..... | 19 |
| Figura 3 | – Os três principais monolignóis constituintes da lignina..... | 20 |
| Figura 4 | – Principais ligações encontradas na lignina de madeira conífera..... | 21 |
| Figura 5 | – Formação do grupo uretano pela reação entre um isocianato e um álcool..... | 24 |
| Figura 6 | – Síntese de poliuretano a partir de uma reação genérica entre um diisocianato e um diol..... | 24 |
| Figura 7 | – Consumo mundial de poliuretanos por segmento..... | 26 |
| Figura 8 | – Reações principais e secundárias na produção de poliuretano..... | 27 |
| Figura 9 | – Estruturas de ressonância do grupo isocinato..... | 28 |
| Figura 10 | – Estrutura hipotética de poliuretano flexível (a) e rígido (b) | 29 |
| Figura 11 | – Áreas de aplicação do poliuretano..... | 31 |
| Figura 12 | – Poliuretanos obtidos através do planejamento experimental..... | 41 |
| Figura 13 | – Diagrama de Pareto para porosidade..... | 42 |
| Figura 14 | – Superfície de resposta da porosidade versus teor de lignina e índice [NCO]/[OH]..... | 43 |
| Figura 15 | – Diagrama de Pareto para a densidade..... | 44 |
| Figura 16 | – Superfície de resposta da densidade versus teor de lignina e índice [NCO]/[OH]..... | 45 |
| Figura 17 | – Espectros de infravermelho da lignina e dos experimentos E1, E3 e E9 do delineamento experimental..... | 47 |
| Figura 18 | – Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretano e lignina nos seguintes aumentos: (E1) 267 x, (E3a) 133 x, (E3b) 267 x, (E9a) 133 x e (E9b) 267 x, lignina 6670 x..... | 49 |
| Figura 19 | – Termograma (TGA) para as amostras de poliuretano..... | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 20 – Termogramas TGA e DTG para as amostras de poliuretano..... | 51 |
| Figura 21 – Termograma diferencial de varredura para as amostras de poliuretano..... | 52 |
| Figura 22 – Termograma diferencial de varredura mostrando as temperaturas de transiçã vítrea dos poliuretanos..... | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Produção de coco, área plantada e produtividade do coqueiro dos principais estados brasileiros produtores (continua) | 15 |
| Tabela 1 – Produção de coco, área plantada e produtividade do coqueiro dos principais estados brasileiros produtores (conclusão) | 16 |
| Tabela 2 – Produção mundial de coco e estimativa da produção de casca (baseado em 15 % da massa do coco) | 16 |
| Tabela 3 – Composição do endocarpo do coco..... | 18 |
| Tabela 4 – Consumo global de poliuretano por região | 25 |
| Tabela 5 – Teores dos principais grupos funcionais da lignina..... | 39 |
| Tabela 6 – Experimentos realizados e respostas obtidas na otimização da síntese de poliuretano..... | 40 |
| Tabela 7 – Módulos vibracionais no IR para poliuretano e lignina..... | 46 |
| Tabela 8 – Resumo das informações obtidas pelo DSC..... | 53 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|----------|--|
| TDI | Tolueno diisocianato |
| FTIR | Fourier Transform Infrared |
| TGA | Thermogravimetry Analysis |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| ECS | Endocarpo do coco seco |
| PU | Poliuretano |
| SINDCOCO | Sindicato dos Produtores de Coco |
| PEG | Polietilenoglicol |
| ASAM | Alkaline Sulphite Anthraquinone Methanol |
| G | Guaiacila |
| H | <i>p</i> -hidroxifenila |
| S | siringila |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----|----------------------|
| °C | Graus Celsius |
| % | Porcentagem |
| ha | Hectares |
| Mt | Milhões de toneladas |
| g | Gramas |
| M | Molar |
| kJ | Kilo joule |
| L | Litro |
| mL | Militros |
| µm | Micrometros |
| mm | Milímetros |
| nm | Nanômetros |
| N | Normal |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 15 |
| 2.1 | Coco..... | 15 |
| 2.1.1 | Agroindústria do coco..... | 15 |
| 2.1.2 | Resíduos da agroindústria do coco..... | 17 |
| 2.1.3 | Composição química do endocarpo do coco seco..... | 18 |
| 2.2 | Lignina..... | 18 |
| 2.2.1 | Composição e estrutura da lignina..... | 20 |
| 2.2.2 | Métodos de extração da lignina..... | 22 |
| 2.2.3 | Aplicações da lignina..... | 23 |
| 2.3 | Poliuretano..... | 23 |
| 2.3.1 | Mercado..... | 25 |
| 2.3.2 | Síntese de poliuretanos..... | 26 |
| 2.3.3 | Isocianatos..... | 28 |
| 2.3.4 | Polióis..... | 29 |
| 2.3.5 | Aplicações do poliuretano..... | 30 |
| 2.3.5.1 | Adesivos..... | 31 |
| 2.3.5.2 | Elastômeros..... | 31 |
| 2.3.5.3 | Espumas..... | 31 |
| 2.3.5.4 | Revestimentos..... | 32 |
| 3 | OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS | 33 |
| 3.1 | Objetivo geral..... | 33 |
| 3.2 | Objetivos específicos..... | 33 |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS..... | 34 |
| 4.1 | Reagentes..... | 34 |
| 4.2 | Extração da lignina pelo método etanosolv..... | 34 |
| 4.3 | Precipitação da lignina..... | 34 |
| 4.4 | Avaliação do índice de hidroxilas totais | 35 |
| 4.5 | Avaliação do teor de grupos carboxilas..... | 35 |
| 4.6 | Determinação do teor de hidroxilas fenólicas..... | 35 |
| 4.7 | Determinação de grupos isocianatos..... | 36 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.8 | Obtenção de poliuretano..... | 36 |
| 4.9 | Planejamento experimental..... | 36 |
| 4.10 | Determinação de porosidade..... | 37 |
| 4.11 | Determinação da densidade..... | 37 |
| 4.12 | Análise termogravimétrica (TGA) | 38 |
| 4.13 | Calorimetria diferencial de varredura (DSC) | 38 |
| 4.14 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 38 |
| 4.15 | Análise de Infravermelho Médio por transformada de Fourier (FTIR) | 38 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 39 |
| 5.1 | Formulações dos poliuretanos..... | 39 |
| 5.2 | Análise estatística dos dados obtidos no planejamento experimental..... | 40 |
| 5.2.1 | Porosidade..... | 41 |
| 5.2.2 | Densidade..... | 43 |
| 5.3 | Caracterizações dos poliuretanos..... | 45 |
| 5.3.1 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) | 45 |
| 5.3.2 | Microscopia eletrônica de varredura..... | 48 |
| 5.3.3 | Análise térmica das amostras de poliuretano..... | 49 |
| 5.3.3.1 | Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria derivativa (DTG) | 50 |
| 5.3.3.2 | Calorimetria diferencial dos poliuretanos | 52 |
| 6 | CONCLUSÃO | 54 |
| 7 | REFERÊNCIAS | 55 |

1 INTRODUÇÃO

O coqueiro é uma cultura típica de clima tropical e está distribuído por quase todo o território nacional, com exceção dos estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, devido limitações climáticas em algumas partes do ano. O Brasil é um grande produtor e consumidor de coco, ocupando a quarta posição mundial de produtores de coco e o primeiro lugar entre os países da América do Sul (FONTENELE, 2005).

O coqueiro é explorado principalmente para a obtenção da água de coco e da polpa, gerando como resíduos todo o resto do fruto. Esse material descartado corresponde a aproximadamente 85% do peso bruto do fruto e representa um grande problema devido ao seu descarte inapropriado e também ao seu acúmulo em lixões e aterros sanitários (MELO, 2013). Uma abordagem para o problema da geração de resíduos da agroindústria do coco seria o aproveitamento dos componentes químicos da casca do coco, principalmente do endocarpo que acaba sendo subaproveitada em processos de geração de calor. O endocarpo do coco é um material lignocelulósico rico em celulose, lignina e açúcares que possuem diversas aplicações tecnológicas, desde a criação de novos polímeros até a produção de biomateriais.

Um dos biopolímeros de quantidade significativa que pode ser obtido do endocarpo do coco seco (ECS) é a lignina, que é um polímero natural, abundante, possui um alto teor de hidroxilas e é considerada a maior fonte renovável de estruturas aromáticas da terra (DUVAL; LAWOKO, 2014). Apesar dela apresentar características únicas como polímero e possuir diversas funcionalidades, a lignina ainda é subaproveitada empregada como material de baixo valor agregado, sendo normalmente utilizada em processos de geração de calor. Diante desses fatos, se estabelece a necessidade de explorar o real potencial desse polímero no desenvolvimento de novos materiais de alto valor agregado. Um dos grandes potenciais da lignina é a sua utilização como copoliol na síntese de poliuretanos (PU), visando reduzir o consumo de polióis de fontes petroquímicas e tornar o poliuretano um polímero biodegradável. Assim, este trabalho teve como objetivo utilizar a lignina obtida do ECS como copoliol na síntese de poliuretanos, visando avaliar a sua influência nas características dos PUs obtidos a serem utilizados na liberação controlada de ureia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Coco

2.1.1 Agroindústria do coco

O agronegócio do coco tem importância notória para a economia brasileira e, principalmente, para a região nordeste que concentra cerca de 90% da produção nacional (FONTENELE, 2005). A maior parte dos frutos é destinada ao mercado interno, que podem ser comercializados in natura ou após o processamento do endosperma sólido, na forma de leite de coco ou coco ralado. De acordo com o Sindicato dos Produtores de Coco (SINDCOCO), estima-se que 35% do coco produzido no país é destinado à agroindústria, para suprir a demanda de grandes empresas produtoras de iogurte, chocolate, biscoitos e sorvetes; 35% são destinados aos mercados do sul e sudeste do país para atender a pequenas indústrias, como padarias, sorveterias, docerias, etc.; os outros 30% são destinados ao mercado interno nordestino para atender ao consumo in natura, tanto do coco verde, como do coco seco (CUENCA, 2007).

A Tabela 1 mostra os cinco maiores produtores do Brasil, na qual nota-se que os três estados nordestinos detêm mais de 50% da produção nacional de coco. A região Norte também é reconhecida pela sua produção, estando atrás apenas da região Nordeste, tendo como principal estado produtor o Pará. Outros estados também figuram como produtores de coco, porém, com números menos expressivos, são eles: Pernambuco, Rio de Janeiro e outros (MARTINS; ALVES; JÚNIOR, 2014).

Tabela 1 – Produção de coco, área plantada e produtividade do coqueiro dos principais estados brasileiros produtores (continua).

| Estados | Produção (mil frutos) | Área plantada (ha) | Produtividade (mil frutos/ha) |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Bahia | 553.759 | 75.827 | 7,30 |
| Ceará | 272.060 | 45.202 | 6,01 |
| Sergipe | 242.852 | 39.486 | 6,15 |
| Pará | 231.400 | 23.584 | 9,81 |
| Espírito Santo | 173.716 | 10.941 | 15,87 |
| Pernambuco | 106.625 | 8.264 | 12,90 |
| Rio de Janeiro | 70.013 | 4.546 | 15,40 |

Tabela 2 – Produção de coco, área plantada e produtividade do coqueiro dos principais estados brasileiros produtores (conclusão).

| Estados | Produção (mil frutos) | Área plantada (ha) | Produtividade (mil frutos/ha) |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Rio grande do Norte | 62.293 | 20.384 | 3,05 |
| Paraíba | 57.456 | 9.817 | 5,85 |
| Alagoas | 29.287 | 6.218 | 4,71 |

Fonte: MARTINS, C. R.; ALVES, L. J. J. Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama 2014.

O panorama mundial do mercado do coco envolve cerca de 86 países produtores, no qual o continente asiático lidera isoladamente a produção mundial do coco. O Brasil ocupa a quarta posição no ranking mundial de produtores, atrás dos gigantes asiáticos, Indonésia, Filipinas e Índia, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 – Produção mundial de coco e estimativa da produção de casca (baseado em 15 % da massa do coco).

| País | Coco (Mt) | Casca (Mt) |
|-------------------|------------------|-------------------|
| Indonésia | 20,66 | 3,10 |
| Filipinas | 15,54 | 2,33 |
| Índia | 10,82 | 1,62 |
| Brasil | 2,71 | 0,41 |
| Sri Lanka | 2,24 | 0,34 |
| Tailândia | 1,30 | 0,19 |
| Vietnã | 1,18 | 0,18 |
| México | 0,98 | 0,15 |
| Nova Guiné | 0,90 | 0,14 |
| Tanzânia | 0,59 | 0,09 |

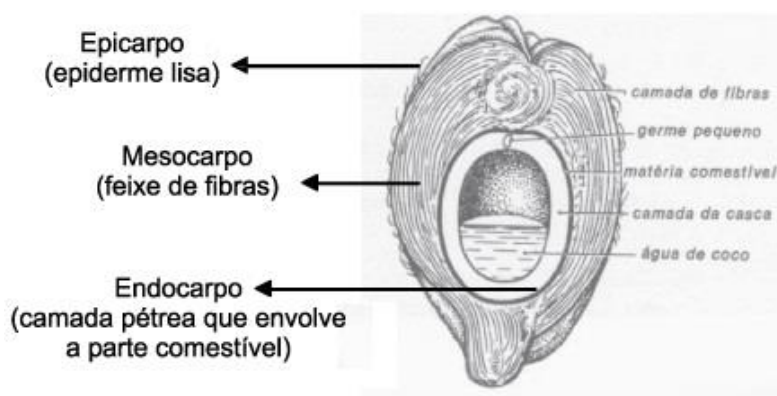
Fonte: Dirk Lechtenberg, Alternative fuels, Global cement magazine, October 2012.

Nos principais países produtores, o coqueiro é explorado principalmente para a produção de copra, também conhecido como albúmen sólido, e para a produção de óleo que abrange tanto o mercado de alimentos quanto o mercado de cosméticos. A tabela 2 torna evidente a grande quantidade de resíduos sólidos gerados pelo processamento do coco, representando um grave problema ambiental para os países em questão.

2.1.2 Resíduos da agroindústria do coco

O processamento do coco seco é uma atividade que gera uma grande quantidade de resíduos, pois o aproveitamento do fruto se dá pela remoção do albúmen sólido para a obtenção de coco ralado, leite de coco, óleo de coco e água de coco, gerando como resíduos as partes fibrosas do coco que são representadas pelo exocarpo, mesocarpo e endocarpo (Figura 1), as quais representam cerca de 45% dos componentes do fruto (FONTENELE, 2005). A casca rígida do coco (endocarpo), que é um agrosresíduo lignocelulósico, representa aproximadamente de 15 a 20% da massa total do fruto e pode ser utilizada como combustível em fornos industriais e também na produção de carvão ativado; o mesocarpo ou casca fibrosa é um componente rico em fibras e pode ser utilizado na produção de tapetes, fibras para colchões, mantas e etc. (FONTENELE, 2005)(LECHTENBERG, 2012). Apesar da casca do coco ser utilizada para algumas finalidades, estas ainda não são suficientes para o total aproveitamento dos resíduos gerados no processamento do coco, resultando no acúmulo desses materiais em encostas, lixões e no meio ambiente, tornando-se assim um problema ambiental.

Figura 1 – Corte longitudinal do coco com as suas partes.



Fonte: ANDRADE, A. M. DE et al. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. *Revista Árvore*, v. 28, n. 5, p. 707–714, 2004.

Uma abordagem para o problema da geração de resíduos da indústria do coco é o aproveitamento dos componentes químicos da casca do coco, principalmente do endocarpo, que acaba sendo subaproveitado em processos de geração de calor. O endocarpo do coco é um material lignocelulósico rico em celulose, lignina e açúcares, e possui diversas aplicações tecnológicas, desde a criação de novos polímeros até a produção de biomateriais. (DUVAL; LAWOKO, 2014)

2.1.3 Composição química do endocarpo do coco

O ECS é parte mais rígida do coco, possui estabilidade térmica e pode ser facilmente transformado em pequenas partículas similares a madeira. O endocarpo é constituído, principalmente, por carboidratos, lignina e celulose, sendo ele um material biodegradável e natural que oferece muitas vantagens em relações aos materiais de fontes não renováveis (SARKI et al., 2011). Por ser um material rico em biopolímeros, de fácil acesso e baixo custo, o ECS está se tornando alvo de interesse da comunidade científica, que visa a sua aplicabilidade em produtos de alto valor agregado, como na produção e reforço de compósitos poliméricos (SARKI et al., 2011).

A Tabela 3 apresenta valores médios da composição química do endocarpo do coco seco, valores esses que variam dependendo do tipo de solo, clima, região, variedade do coco, entre outros.

Tabela 3 – Composição do endocarpo do coco.

| Componente | % |
|---------------------|----------|
| Celulose | 33,61 |
| Lignina | 36,51 |
| Hemicelulose | 29,27 |
| Cinzas | 0,61 |

Fonte: LECHTENBERG, D. Coconut shells as an alternative fuel. **Alternative Fuels**, n. October, p. 12–13, 2012.

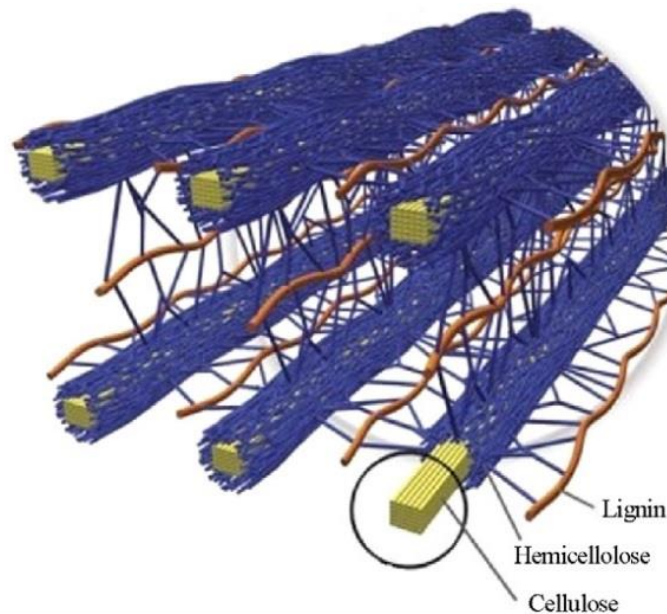
A análise da Tabela 3, revela que o ECS contém elevadas quantidades de celulose, lignina e hemicelulose, o que nos leva à conclusão de que o endocarpo é uma excelente fonte desses biopolímeros e pode ser utilizado como matéria primária para a extração desses compostos.

2.2 – Lignina

Os principais polímeros que constituem a biomassa lignocelulósica são celulose, hemicelulose e lignina, os quais possuem grande potencial na síntese e produção de combustíveis, polímeros e outros materiais (DUVAL; LAWOKO, 2014)(DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Esses três polímeros estão conectados de forma que as microfibras de celulose, formadas por cadeias de polímeros que contém regiões cristalinas

compactadas, são envoltas por teias complexas de hemicelulose e lignina (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). A Figura 2 ilustra a estrutura tridimensional formada por esses três polímeros.

Figura 2: Fios de celulose rodeados por lignina e hemicelulose.



Fonte: DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.

A lignina é o principal composto responsável pela força e rigidez das paredes celulares das plantas e constitui cerca de 15 a 40 % da massa seca das plantas lenhosas (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). A lignina é o biopolímero estrutural mais resistente a ataques biológicos, como fungos e micróbios, e também está associada à resistência aos danos de luz solar direta e ao frio extremo (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Ela é considerada a maior fonte renovável de estruturas aromáticas da terra, além de possuir um grande potencial como polímero, também é uma das principais fontes sustentáveis para a produção de produtos químicos aromáticos e monômeros, tais como fenol, vanilina e ácido ferúlico (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011) (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

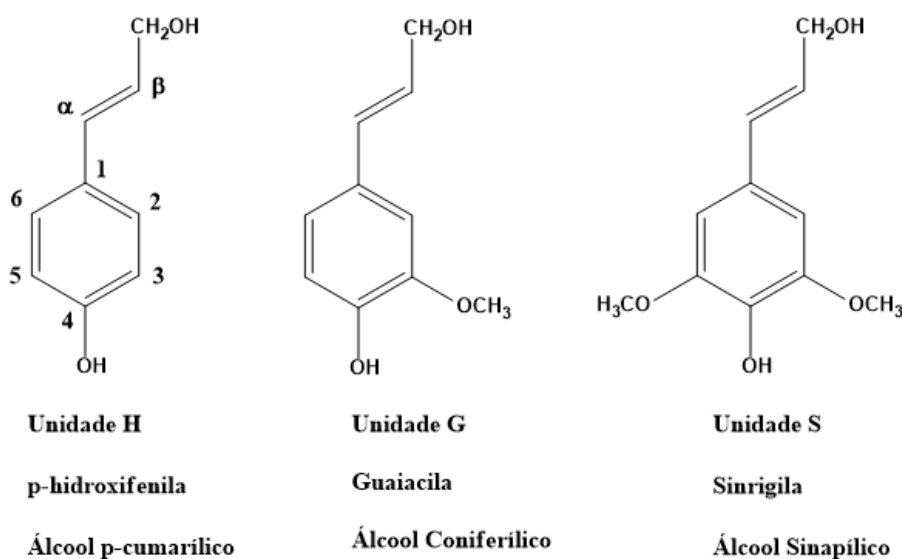
Apesar da lignina possuir características únicas como um produto natural com diversas funcionalidades físicas e químicas, ela é largamente subaproveitada como um material de baixo valor agregado. Usualmente, a lignina é utilizada como combustível alternativo para a geração de energia em processos industriais, principalmente para a geração de calor no

aquecimento de caldeiras. Estima-se que apenas 2% da lignina é utilizada para a produção de outros produtos (GHAFFAR; FAN, 2013). Entretanto, devido a sua vasta possibilidade de aplicações, a lignina tem despertado interesse da comunidade científica na produção de produtos de alto valor agregado, como flocculantes, adesivos, absorventes de metais pesados e outros. (TEN; VERMERRIS, 2015)

2.2.1 Composição e estrutura da lignina

A lignina é um composto macromolecular de ligações cruzadas, que tem como base na sua estrutura unidades fenilpropanóides, derivadas dos alcoóis *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (KLEIN et al., 2010). A estrutura da lignina varia de maneira considerável entre as diversas espécies de plantas, devido as diferentes proporções dos seus monômeros, ilustrados na figura 3, que diferem somente pelo tipo de substituição dos grupos metoxila no anel aromático (DUVAL; LAWOKO, 2014). A massa molecular típica da lignina varia entre 1000-20000 g/mol, o que é justificado não só pelas diferentes proporções de monolignóis em cada planta, mas também pelos métodos de extração, os quais acabam fragmentando a lignina em diversas estruturas que se repetem de maneira randômica (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011)(BREBU; VASILE, 2010).

Figura 3 – Os três principais monolignóis constituintes da lignina.

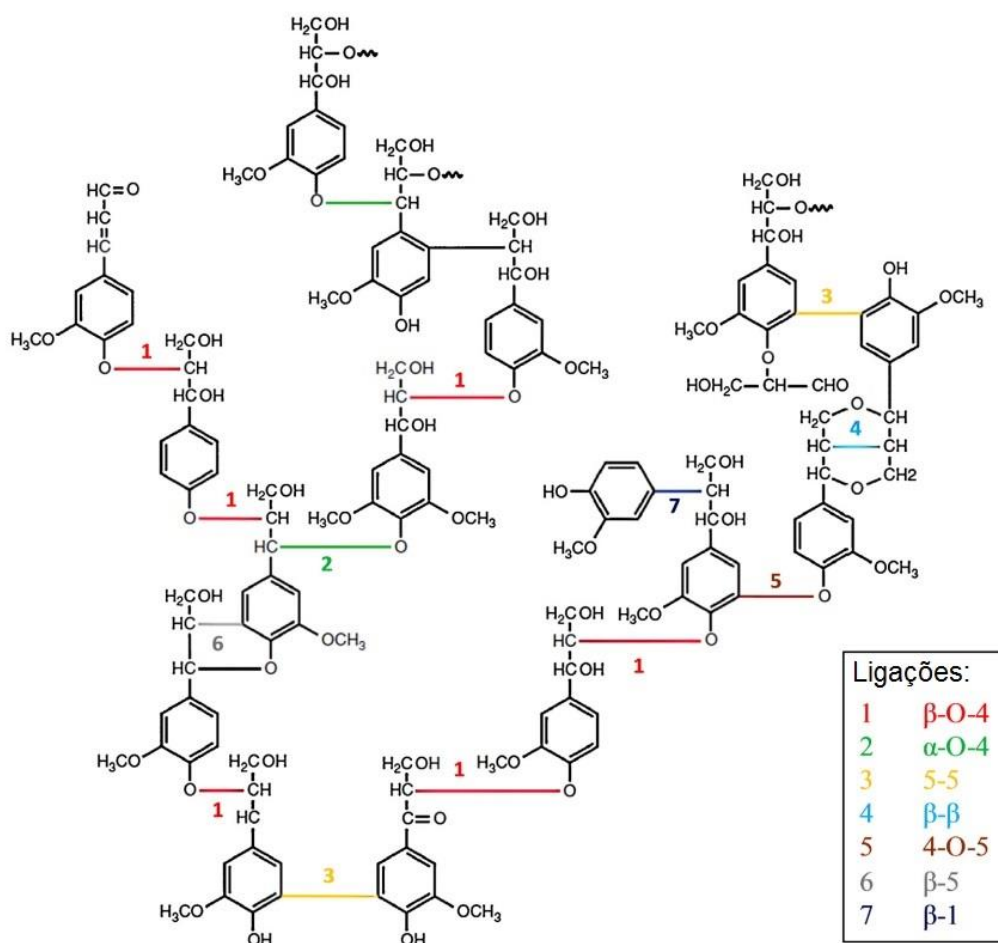


Fonte: DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**. Adaptado pelo autor.

As unidades fenilpropanóides citadas acima são denominadas de *p*-hidroxifenila (H, do álcool *p*-cumarílico), guaiacila (G, do álcool coniferílico) e siringila (S, do álcool sinapílico). A variedade desses monômeros na composição da lignina é principalmente influenciada pelo tipo de espécie e o seu ambiente.

O acoplamento radicalar entre os monômeros da lignina leva a formação de uma importante variedade de ligações. A ligação mais observada entre os monômeros é denominada β -O-4, em alguns casos representa cerca de 50% das ligações existentes e envolve o carbono β de uma unidade com a hidroxila de outra (DUVAL; LAWOKO, 2014)(LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Outros tipos de ligações também são comuns, como as ligações entre C-C (β - β , β -5, β -1 e 5-5) e as de função éter (α -O-4 e 4-O-5) (DUVAL; LAWOKO, 2014). A Figura 4 ilustra essas ligações entre os monômeros da lignina e representa um exemplo de sua estrutura.

Figura 4 – Principais ligações encontradas na lignina de madeira conífera.



Fonte: LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

A proporção dos três tipos de monômeros da lignina está diretamente relacionada com os principais tipos de ligações presentes na molécula, o que determina o nível de ramificação e prediz a reatividade da lignina (DUVAL; LAWOKO, 2014). Como citado anteriormente, a estrutura da lignina varia dependendo do tipo de tecido biológico o qual se origina, por exemplo, as angiospermas são constituídas principalmente das unidades G e S com traços da unidade H; as de gimnospermas são formadas em sua grande maioria por unidades G com baixos teores de H e as de gramíneas são formadas por teores similares de G e S e teores moderados de H (DUVAL; LAWOKO, 2014)(LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

A reatividade da lignina está principalmente relacionada com o teor de hidroxilas na sua estrutura e da disponibilidade desses grupos, já que, o seu complexo arranjo tridimensional dificulta a possibilidade de reações químicas devido principalmente a impedimentos estéricos. Outros fatores que afetam fortemente a reatividade da lignina são a distribuição da massa molar e o teor de metoxilas. Estas características estruturais dependem da matéria-prima utilizada para a obtenção da lignina e do método de extração utilizado.

2.2.2 Métodos de extração da lignina

A extração da lignina proveniente de materiais lignocelulósicos é conduzida sobre condições onde a lignina é gradativamente fragmentada em porções de menor massa molecular, resultando, assim, em mudanças que afetam suas propriedades físico-químicas e sua reatividade. A maioria dos processos de extração e deslignificação ocorre por mecanismos de catálise ácida ou básica, os quais resultam em diferentes graus de pureza, rendimento e resíduo gerado. Os principais métodos industriais de extração da lignina são: processo Kraft, processo soda e processo o sulfito.

O processo organosolv surge como um método alternativo aos processos de polpação Kraft e sulfito, o qual se baseia na utilização de ácidos e solventes orgânicos para promover a quebra de ligações éter da lignina e solubilizá-la, produzindo assim uma polpa. Os três processos organosolv mais difundidos que têm sido utilizados a nível piloto são: Alcell, o qual utiliza etanol como solvente; Organocell, o qual utiliza metanol e o Alkaline Sulphite Anthraquinone Methanol (ASAM), o qual é uma variante do processo sulfito alcalino com antraquinona, que utiliza metanol para melhorar a deslignificação (DUVAL; LAWOKO, 2014).

A lignina produzida pelo processo organosolv traz grandes benefícios quando comparados a outros métodos como sulfito e Kraft, pois é livre de enxofre, o que a faz dela uma

ótima fonte para aplicações poliméricas. Possui, também, baixo teor de cinzas e melhor pureza, devido ao seu baixo teor de carboidratos, menor massa molecular e uma maior hidrofobicidade (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). Todos esses fatores combinados resultam em uma maior reatividade da lignina obtida, tornando-a muito mais atrativa para aplicações tecnológicas e abrangendo suas possibilidades de utilização.

2.2.3 Aplicações da lignina

Tradicionalmente, a lignina tem sido vista como um rejeito industrial proveniente principalmente dos processos de polpação e, majoritariamente, tem sua utilização limitada ao uso como combustível para a alimentação de fornos e caldeiras industriais (STEWART, 2008). Entretanto, muitos esforços com intuito de transformar a lignina em um material de alto valor agregado têm tornado este polímero cada vez mais atrativo, principalmente na obtenção de materiais absorventes, polímeros, resinas, adesivos, plásticos, etc. (STEWART, 2008). A lignina atualmente possui diversas aplicações, entre elas destacam-se: agente aglomerante, devido a sua textura altamente viscosa quando úmida (MELO, 2013); agente dispersante, utilizada principalmente em tintas e formulações para concreto (BELGACEM, 2004); emulsificante, na fabricação de detergentes e na separação e purificação de metais na mineração devido ao seu caráter tensoativo (DUVAL; LAWOKO, 2014); substituinte de polióis comerciais na síntese de poliuretanos (BERNARDINI et al., 2015).

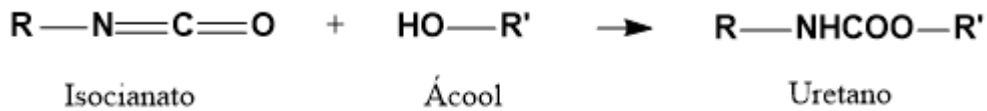
Atualmente, a lignina está sendo extensivamente investigada para explorar a sua aplicação como um poliálcool na síntese de poliuretanos, devido ao seu baixo custo como material de base e por conter um alto teor de hidroxilas fenólicas e alifáticas (PAN; SADDLER, 2013). A utilização de lignina na fabricação de poliuretanos tem resultado em materiais termoplásticos, espumas e elastômeros com propriedades físico-químicas e mecânicas satisfatórias (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

2.3 Poliuretano

Os poliuretanos são um grupo especial de polímeros de cadeia heterogênea que possuem unidades poliésteres e poliéteres de baixa massa molecular, as quais são unidas por ligações covalentes pelo o grupo uretano (-NHCO-O-) (MAHMOOD et al., 2016) (IONESCU, 2005). Os grupos uretanos são ésteres do ácido carbâmico (R-NH-COOH), um ácido instável, que não pode ser obtido sobre condições normais (IONESCU, 2005). Os grupos uretanos

podem ser sintetizados por diversos métodos, entretanto, o mais importante é a reação entre um isocianato e um álcool, como ilustrado na Figura 5.

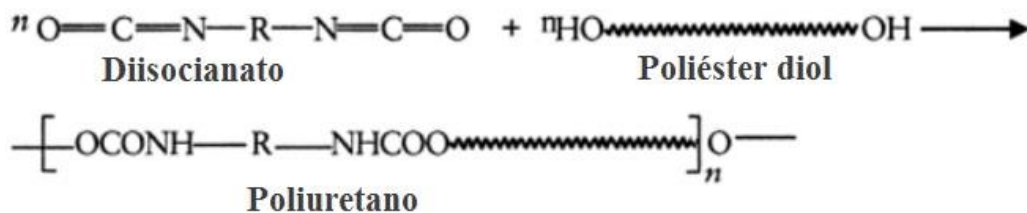
Figura 5 – Formação do grupo uretano pela reação entre um isocianato e um álcool.



Fonte: O autor.

O primeiro uretano foi criado em 1849 pelo químico Adolphe Wurtz, utilizando a reação química entre um isocianato e uma substância com hidroxila de acordo com a rota descrita na Figura 5 (IONESCU, 2005) (CANGEMI; SANTOS; CLARO, 2009). Em 1937, após várias pesquisas, o Dr. Otto Bayer sintetizou o primeiro poliuretano pela reação entre um diisocianato e um poliéster contendo dois grupos hidroxilas terminais, também chamado de diol, como mostrado na Figura 6. Desde então, a quantidade de materiais desenvolvidos a partir desse tipo de polimerização cresceu enormemente, principalmente devido a sua inerente versatilidade e propriedades poliméricas que o tornam adequado a diversos tipos de aplicações.

Figura 6 – Síntese de poliuretano a partir de uma reação genérica entre um diisocianato e um diol.



Fonte: IONESCU, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005. Adaptado pelo autor.

Os poliuretanos cresceram rapidamente e se tornaram um dos mais diversos e utilizados tipos de plásticos, movimentando bilhões de dólares por ano e possuindo um mercado que cresce continuamente. O poliuretano possui um conjunto de características que o tornam único, como a baixa densidade, baixa condutividade térmica, baixa permeabilidade à umidade, alta razão força/peso e alta estabilidade dimensional (MAHMOOD et al., 2016). A forma comercial mais importante do poliuretano é a espuma, classificada em flexível, semi-rígida e rígida, dependendo da sua resistência mecânica e densidade. Outras formas comerciais do

poliuretano também estão bem difundidas no mercado, entre elas destacam-se os adesivos, fibras, elastômeros, revestimentos e biomateriais.

2.3.1 Mercado

O mercado mundial de poliuretanos teve início em meados da década de 30, chegando a marca de 10 milhões de toneladas em 2002, 11,6 em 2006 e 16,9 em 2010 (MELO, 2013). Atualmente, de acordo com a Market Research Store (2016), a produção global de poliuretano tem uma média de 18 milhões de toneladas ao ano e pode atingir a margem de 25 milhões de toneladas no ano de 2020. Esses dados evidenciam que o consumo mundial de poliuretanos vem aumentando ao longo dos anos de maneira acelerada, em virtude de suas diversas aplicações tecnológicas e de avanços que abrangem o seu uso. A Tabela 4 mostra o consumo global de poliuretano em milhares de toneladas nos anos 2000, 2005 e 2010. De acordo com os dados da Tabela 4, os maiores centros consumidores de poliuretanos são América do Norte, Europa e o continente Asiático.

Tabela 4 – Consumo global de poliuretano por região.

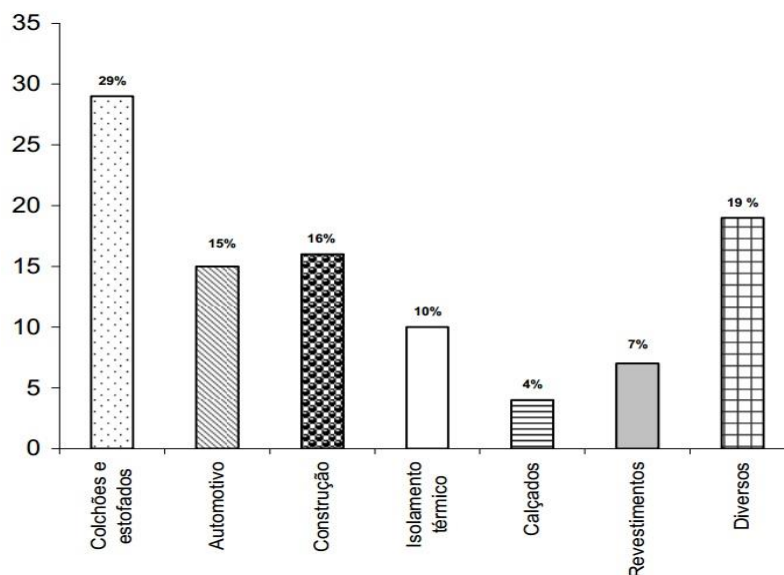
| Região | 2000 | 2005 | 2010 |
|-------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| América do Norte | 2946 | 3745 | 4114 |
| América do Sul | 475 | 470 | 568 |
| Oriente Médio e África | 491 | 796 | 1175 |
| Ásia Pacífico | 1143 | 1932 | 2300 |
| China | 1679 | 2910 | 4300 |
| Europa Ocidental | 2831 | 3.295 | 3.626 |
| Europa Oriental | 356 | 602 | 825 |
| TOTAL | 9923 | 13752 | 16907 |

Fonte MELO, L. F. L. Extração, caracterização e utilização da lignina da casca do coco verde em poliuretano. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição, cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos do mundo. Devido às várias características dos poliuretanos, é possível obter uma infinidade de produtos que se encaixam aos mais diversos segmentos do mercado, como mostrado na Figura 7. Além dos segmentos citados acima, que são em grande maioria espumas, os poliuretanos sólidos também são bem difundidos no mercado mundial, tendo como

principais representantes: elastômeros, tintas, adesivos, fibras, selantes, impermeabilizantes, revestimentos, etc.

Figura 7 – Consumo mundial de poliuretanos por segmento.



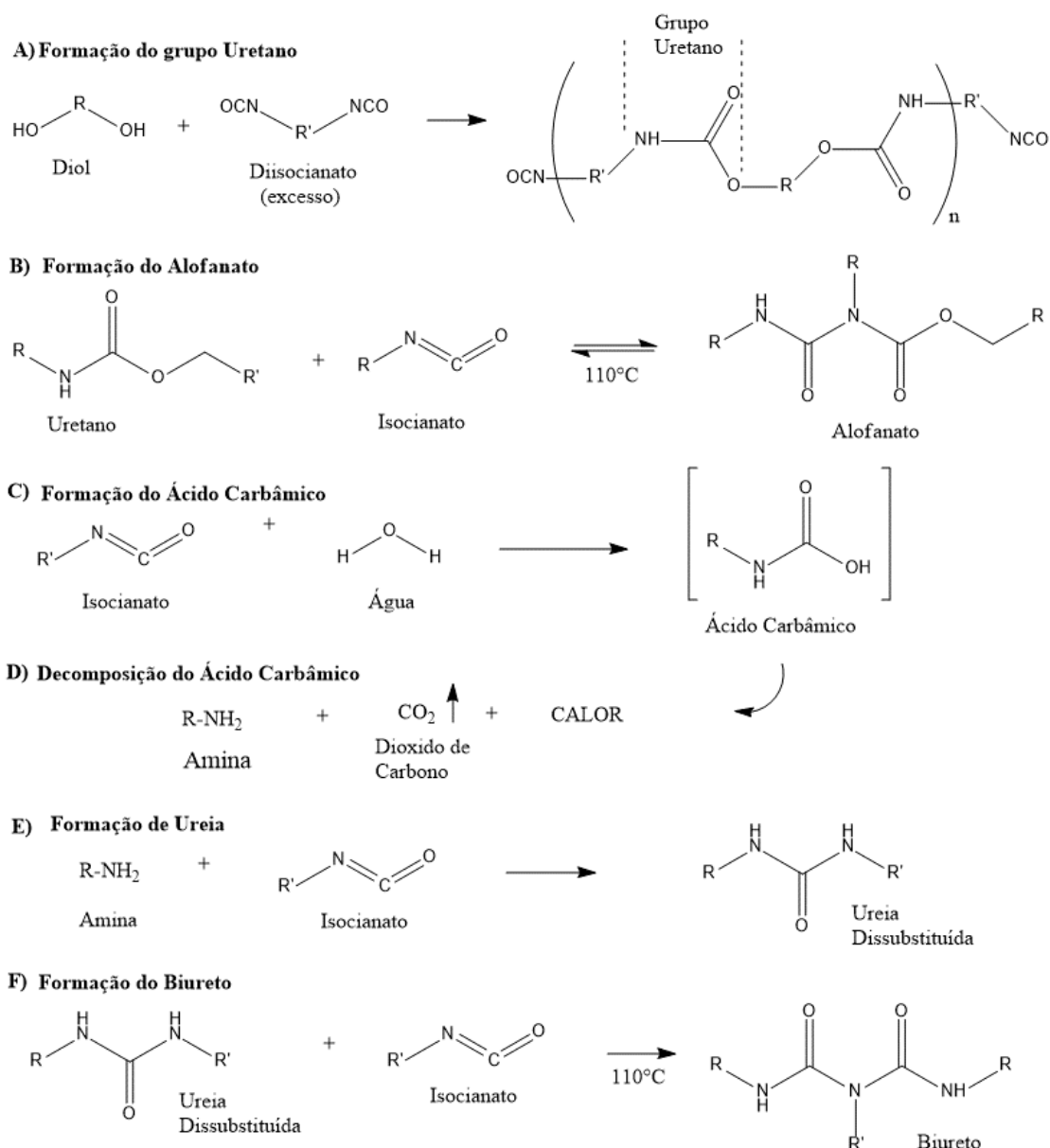
Fonte: HERNÁNDEZ, J. A. Lignina organosolv de eucalyptus dunnii maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.

2.3.2 Síntese de poliuretanos

Os poliuretanos são sintetizados pela reação de três principais componentes: um poliisocianato, um polioliol (poli-éster ou poli-éter) e um extensor de cadeia, que é usualmente um diol de baixa massa molecular ou uma diamina (MAHMOOD et al., 2016). A formulação dos poliuretanos pode variar dependendo das especificações do produto final e podem envolver, além dos principais componentes, agentes de reticulação, agentes de expansão (físico e/ou químico), catalisadores e surfactantes (MAHMOOD et al., 2016). Como já discutido anteriormente, a reação principal da síntese do poliuretano envolve o isocianato e um polioliol, mas também podem ocorrer diversas reações paralelas ou secundárias, as quais envolvem principalmente os grupos isocianatos (MAHMOOD et al., 2016). A Figura 8 ilustra as principais reações na produção do poliuretano.

O calor da reação de formação do poliuretano é em torno de 100-110 kJ/mol de uretano (A) (MELO, 2013). O hidrogênio próximo ao átomo de nitrogênio no grupo uretano é capaz de reagir com grupos isocianatos em excesso, para formar o grupo alofanato de acordo com a parte B da Figura 8 (MAHMOOD et al., 2016).

Figura 8 – Reações principais e secundárias na produção de poliuretano.



Fonte: O autor. Adaptado do artigo: MAHMOOD, N. et al. Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review.

Uma das reações secundárias mais importantes é a reação entre o isocianato e a água (C), a qual forma ácido carbâmico, que acaba se decompondo por ser instável, produzindo assim uma amina primária e dióxido de carbono (D), podendo provocar a expansão do polímero (CANGEMI; SANTOS; CLARO, 2009). Essa reação é de extrema importância para a produção de espumas de poliuretano, visto que o dióxido de carbono produzido acaba tendo a função de um agente de expansão. A quantidade de água utilizada nesse processo deve ser precisamente calculada, pois o uso excessivo de água pode causar um gradiente negativo de pressão devido à rápida difusão do CO₂ entre as paredes da célula, causando deformações na estrutura celular

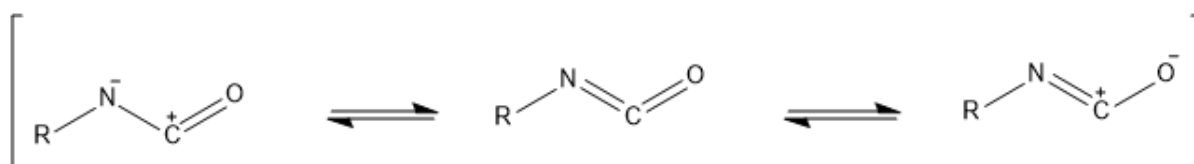
(MAHMOOD et al., 2016). Reações adicionais de isocianato com amina produziram ureia (E), com calor de reação aproximado de 196 kJ/mol, que por sua vez reagirá com isocianato para formar biureto (F).

Os catalisadores e surfactantes são utilizados na síntese de alguns tipos de poliuretano com o objetivo de controlar a velocidade da reação de polimerização e aperfeiçoar o tamanho das células que constituem a estrutura do poliuretano. Os catalisadores mais comuns utilizados na síntese do poliuretano são aminas alifáticas terciárias ou aromáticas e compostos organometálicos (CANGEMI; SANTOS; CLARO, 2009). Os surfactantes são de suma importância, pois tem a função de promover a mistura dos reagentes, que são usualmente imiscíveis, dentre os mais comuns estão os ácidos graxos e os surfactantes a base de silicone (CANGEMI; SANTOS; CLARO, 2009).

2.3.3 Isocianatos

O grupo isocianato possui três estruturas de ressonância, como ilustrados na Figura 9. Como se pode perceber, a densidade de elétrons associada a cada átomo é bastante diferente. A característica do carbono central é predominantemente deficiência de elétrons, o que o torna um centro eletrofílico bastante reativo. A eletrofilicidade do carbono central torna todos os grupos funcionais que possuem regiões nucleofílicas em possíveis espécies reativas. Nos poliuretanos, grande parte das reações com isocianatos acontece através da adição à dupla ligação C=N (HERNÁNDEZ, 2007). As principais reações associadas com o grupo isocianato são as reações com álcoois, aminas, água, ureia, uretanos e entre dois ou mais grupos isocianatos, denominadas de reação de condensação.

Figura 9 – Estruturas de ressonância do grupo isocianato.



Fonte: O autor.

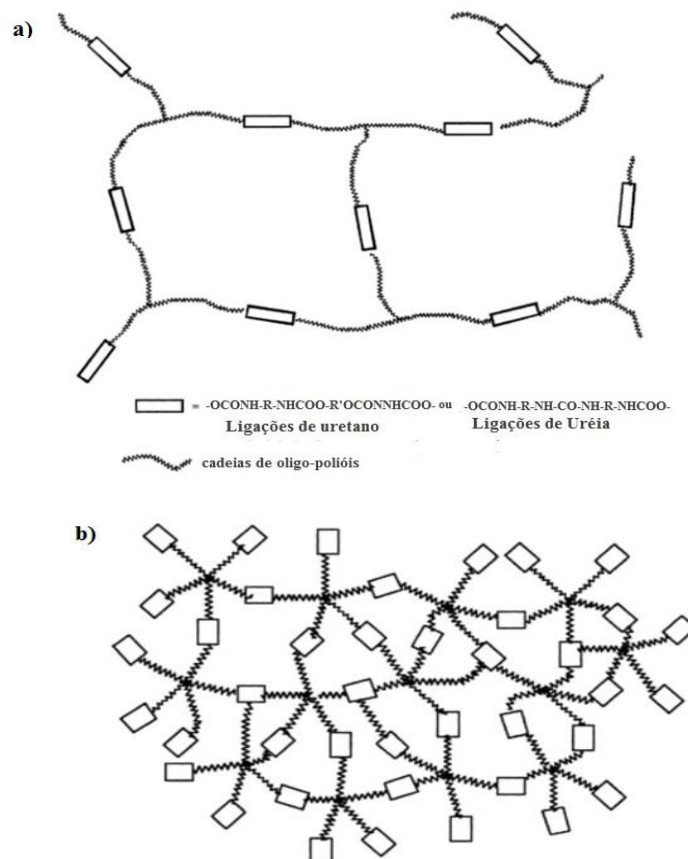
Os isocianatos mais utilizados na formulação de poliuretanos são o Diisocianato de Tolueno (TDI) e o Diisocianato de Difenilmetano (MDI). Os principais parâmetros de diferenciação dos isocianatos para a síntese de poliuretanos são a funcionalidade e o teor de

grupos NCO.

2.3.4 Polióis

Na síntese de poliuretanos, os polióis tem uma grande influência na estrutura do poliuretano que irão produzir quando reagem com grupos isocianatos. Os polióis utilizados para a produção de poliuretanos flexíveis contém uma grande massa molecular (3000 – 6500 g/mol) e uma baixa funcionalidade, que variam entre 2 a 3 grupos hidroxilas por mol (IONESCU, 2005). Quando esses polióis reagem com os grupos isocianatos formam poucas ligações cruzadas, resultando em um poliuretano de estrutura flexível (IONESCU, 2005). A Figura 10 (a) mostra um exemplo hipotético de um poliuretano de estrutura flexível

Figura 10 – Estrutura hipotética de poliuretano flexível (a) e rígido (b).



Fonte: IONESCU, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005.

As estruturas rígidas de poliuretanos são criadas com a utilização de polióis com pequena massa molecular (150-1000 g/mol) e que apresentam uma alta funcionalidade ou número de sítios ativos relevantes, que variam entre 3-8 grupos hidroxilas por mol (IONESCU,

2005). A alta rigidez do poliuretano é uma consequência imediata do alto teor de ligações cruzadas formadas (Figura 10 b).

A indústria dos poliuretanos é uma grande consumidora de polióis provenientes do petróleo, como exemplo, tem-se os derivados do poli(óxido de propileno)glicol, copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis, etc. (HERNÁNDEZ, 2007) Entretanto, devido ao alto preço do petróleo e por estes serem substâncias provenientes de fontes não renováveis, diversos esforços estão sendo feitos com o intuito de substituir esses polióis sintéticos por polióis de fontes renováveis e de baixo preço. Um dos biopolióis que tem gerado grandes expectativas para síntese de poliuretanos é a lignina, pois é um dos polímeros naturais mais abundantes do planeta e por possuir um alto teor de hidroxilas.

Tendo em vista que a lignina é um polímero natural, abundante e que possui um alto teor de hidroxilas na sua estrutura, ela pode ser uma excelente fonte de polióis para a produção de poliuretano. A lignina bruta, sem modificações, pode ser diretamente incorporada na produção de poliuretanos devido à presença de grupos hidroxilas alifáticas e aromáticas em sua estrutura, podendo substituir até 30% dos polióis provenientes do petróleo na formulação dos poliuretanos. Entretanto, a lignina bruta não é completamente aproveitada na síntese dos poliuretanos devido ao seu número reduzido de sítios ativos e ao impedimento estérico causado pela sua complexa estrutura (MAHMOOD et al., 2016). Portanto, um modo efetivo de melhorar a sua eficácia e aproveitamento, seria a utilização de reações de despolimerização da lignina para gerar produtos oligoméricos de menor peso molecular, os quais possuem um número muito maior de sítios ativos.

2.3.5 Aplicações do Poliuretano

O poliuretano é um polímero extremamente versátil e possui um amplo número de aplicações devido a vasta variabilidade de suas características que dependem da sua formulação. Atualmente, as espumas representam a forma comercial mais importante do poliuretano, entretanto, outras áreas de aplicação têm crescido notoriamente, como os biomateriais, revestimentos, entre outros (ZHANG et al., 2015). A figura 11 mostra as principais áreas de aplicações do poliuretano.

Figura 11 – Áreas de aplicação do poliuretano.



Fonte: ZHANG, Q. et al. Recent advances on ligin-derived polyurethane polymers. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 40, n. 2, p. 146–154, 2015.

2.3.5.1 Adesivos

Os primeiros poliuretanos adesivos foram produzidos há aproximadamente 50 anos atrás, e são utilizados em diversos setores como: calçados, construção, embalagens, móveis, livros e outros. Os poliuretanos adesivos podem se unir a diversos materiais e, portanto, substituir pregos, parafusos e diversos tipos de solda, pois produzem juntas de alta resistência (HERNÁNDEZ, 2007). Em geral, os adesivos de poliuretano apresentam uma excelente resistência química, excelentes propriedades de adesão, flexibilidade e podem ser curados rapidamente (VILAR, 2004).

2.3.5.2 Elastômeros

Em geral, os elastômeros de poliuretano apresentam excelente elasticidade, alta resistência mecânica e alta resistência a abrasão (ZHANG et al., 2015). Estas características estão relacionadas a uma estrutura específica entre os segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos, relacionados ao isocianato, contribuem para as propriedades de alta temperatura, enquanto que os segmentos flexíveis, relacionados ao polioliol, participam das propriedades em baixas temperaturas (ZHANG et al., 2015).

2.3.5.3 Espumas

As espumas são a forma comercial mais importante do poliuretano e são classificadas

em rígida, semi-rígida e flexível. A formulação típica da espuma de poliuretano inclui isocianato, um ou mais polióis, agente de reticulação, agente de expansão (físico e/ou químico), catalisadores e um surfactante, onde cada substância tem um papel fundamental na produção dos diferentes tipos de espuma (MAHMOOD et al., 2016). A espuma do poliuretano tem diversas aplicações, como em colchões, estofamentos, assentos automotivos, esponjas de lavar pratos, isolamento térmico de geladeiras, caminhões frigoríficos, solados, painéis, preservativos, pneus e etc. (CANGEMI; SANTOS; CLARO, 2009).

2.3.5.4 Revestimentos

Os revestimentos a base de poliuretano têm como principais funções a proteção de materiais e a liberação controlada de substâncias. No âmbito de proteção de materiais, membranas produzidas com poliuretano e nitrolignina exibem uma alta resistência a degradação provocada pela água, uma ótima estabilidade dimensional e podem proteger materiais contra a ação de radiação ultravioleta na região de 300 a 400 nm (ZHANG et al., 2015). Uma outra função dos revestimentos de poliuretano é a liberação controlada, que se baseia na decomposição do poliuretano pela ação do tempo ou por outras substâncias, resultando na liberação dos materiais encapsulados. Uma das aplicações que mais cresce no âmbito de pesquisas e inovações é a liberação controlada de fertilizantes, que visa proteger esses químicos contra perdas por evaporação ou lixiviação (AZEEM et al., 2014).

O principal foco desse trabalho é desenvolver poliuretanos a base de lignina que possam ser utilizados na liberação controlada de ureia. A ureia é um importante fertilizante utilizado na agricultura e tem como principal função fornecer nitrogênio para as plantas. Os principais problemas da utilização da ureia como fertilizante são a sua perda por evaporação e lixiviação (TRINH et al., 2014). A utilização de poliuretano a base de lignina no revestimento de ureia tem como objetivo proteger esse composto contra perdas por evaporação e lixiviação e promover sua liberação controlada de acordo com as necessidades da planta. O mecanismo de liberação funciona através da difusão da água pelos poros do poliuretano resultando na dissolução da ureia que posteriormente será liberada devido a pressão osmótica gerada no interior desse polímero (AZEEM et al., 2014).

3. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito do teor de lignina e da razão [NCO]/[OH] na formulação de poliuretanos, a fim de se obter características de porosidade, densidade e estabilidade térmica adequadas que possibilitem sua aplicação na liberação controlada de ureia.

3.2 Objetivos específicos

- Extrair lignina do endocarpo do coco seco pelo método etanosolv utilizando condição previamente otimizada;
- Sintetizar poliuretanos utilizando lignina e PEG como polióis;
- Utilizar delineamento experimental a fim de verificar o efeito do teor de lignina e da razão [NCO]/[OH] nas propriedades dos poliuretanos obtidos;
- Caracterizar os poliuretanos obtidos utilizando técnicas de Infravermelho Médio por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar as possíveis formulações que geram poliuretanos com porosidade, densidade e estabilidade térmica aceitáveis para aplicação na liberação controlada de ureia;

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza analítica e sem purificação prévia.

4.2 Extração da lignina pelo método etanosolv

A extração da lignina foi realizada pelo método organosolv, utilizando uma solução de etanol de concentração 65% v/v em água, juntamente com H₂SO₄ 1% m/m como catalisador. O pó do ECS e a solução previamente descrita foram misturadas na razão de 1:10 (g/mL), respectivamente, e transferidos para um tubo de teflon de 500 mL, o qual foi acoplado a um mini reator de alta pressão (Berghof, Highpreactor BR – 300). A solução foi aquecida à 130 °C por 73 minutos, sendo monitorada automaticamente através de um dispositivo de controle de temperatura (Berghof, modelo BTC – 3000), equipado com termostato PID (Photoionization Detector).

Após o tempo de hidrólise de 73 minutos, a reação foi interrompida e o sistema foi resfriado em um banho de gelo. A solução contida no tubo de teflon foi transferida para um sistema de filtração a vácuo, onde foi devidamente filtrada e lavada com etanol quente (≈70 °C). Para a filtração, foi utilizado um papel de filtro com poros de 28 μm de diâmetro. O licor obtido foi devidamente transferido para um frasco e armazenado em um refrigerador.

4.3 Precipitação da lignina

O licor negro obtido após os processos de extração e filtração foi pré-concentrado através de um sistema de rotoevaporação. Em seguida, o licor negro concentrado foi misturado a um volume de água destilada previamente aquecida à 70 °C e acidificada (pH 3). A proporção de licor negro e água destilada foi de 1:3 respectivamente. A mistura, após atingir a temperatura ambiente, foi deixada em repouso por 24 horas. Após o tempo de repouso, a mistura foi filtrada à vácuo, utilizando-se papel de filtro com poros de 8 μm de diâmetro. Após a filtração, o papel filtro contendo a lignina foi levado à estufa a 50 °C por 24 horas. A lignina obtida foi transferida para um recipiente e armazenada a temperatura ambiente.

4.4 Avaliação do índice de hidroxilas totais

A metodologia utilizada para a avaliação do índice de hidroxilas totais foi adaptada do procedimento descrito por HERNÁNDEZ (2007). Para tanto, uma mistura acilante composta de piridina e anidrido acético foi previamente preparada. A mistura acilante foi composta por 15,5 mL de anidrido acético e 200 g de piridina. Em um balão de fundo chato e boca esmerilhada foram pesados 0,5 g de lignina e adicionados 25 mL da mistura acilante. O balão de fundo chato foi adaptado a um sistema de refluxo e deixado sob agitação magnética por 1 hora a uma temperatura de 60 °C. Após o tempo de reação, o sistema foi deixado em repouso até atingir temperatura ambiente, em seguida foram adicionados 25 mL de piridina, 50 mL de água destilada e 3 gotas de solução de fenolftaleína. A mistura foi então titulada potenciométricamente com hidróxido de sódio 1 M. Paralelamente foi realizada uma titulação colorimétrica com o branco.

4.5 Avaliação do teor de grupos carboxila

Para a avaliação do teor de grupos carboxilas, utilizou-se a metodologia adaptada do procedimento descrito por HERNÁNDEZ (2007). Por meio desse método, foram pesados 100 mg de lignina em um Erlenmeyer de 200 mL e adicionaram-se 100 mL de hidróxido de sódio 0,0001M. A mistura foi mantida sob agitação por 3 horas. Transcorrido esse tempo, o pH foi ajustado para 12 com NaOH 0,1 M. A mistura foi titulada potenciométricamente com uma solução padronizada de ácido clorídrico 0,1M. O teor de carboxilas foi calculado pelo consumo de HCl.

4.6 Determinação do teor de hidroxilas fenólicas

Para a determinação do teor de hidroxilas fenólicas, utilizou-se metodologia descrita por GOLDSCHMID (1954). Para tanto, duas soluções tampões de pH 6 e 12 foram previamente preparadas. Para o preparo da solução tampão de pH 12, 12,4 g de ácido bórico foram diluídos para 2 L com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. A solução tampão de pH 6 foi preparada pela mistura de 495 mL de KH_2PO_4 0,2 N com 113 mL de NaOH 0,1N, diluídos para 2 L com água destilada.

Para a análise espectrométrica na região do ultravioleta e do visível, foi preparada uma solução contendo 0,1 g de lignina e 100 mL da solução tampão pH 12. Dessa solução,

foram retiradas duas alíquotas de 2 mL. A primeira alíquota foi diluída para 50 mL com a solução tampão pH 12 e a segunda foi adicionada de 2 mL de H₂SO₄ 0,2 M e diluída para 50 mL com a solução tampão pH 6.

A solução neutralizada foi utilizada como branco e foi posicionada na célula de referência do espectrofotômetro. A célula de amostra foi ocupada pela solução alcalina e um espectro foi construído a partir da absorbância das duas soluções. As medidas foram feitas nas regiões de 280 a 400 nm.

4.7 Determinação de grupos isocianatos

A determinação de grupos isocianato foi realizada utilizando-se a metodologia tolueno/dibutilamina descrita por INTERNATIONAL STANDARD (2006).

4.8 Obtenção de poliuretano

As formulações dos poliuretanos foram elaboradas a partir da lignina extraída do endocarpo do coco seco, polietilenoglicol (PEG 400) e tolueno diisocianato (TDI). Os reagentes foram misturados em diversas proporções com o objetivo de avaliar o efeito do teor de lignina e da razão dos grupos [NCO]/[OH] na formulação do poliuretano.

Para a síntese dos poliuretanos utilizou-se uma adaptação da metodologia descrita por CATETO et al. (2011). Nesse método, a lignina e o PEG foram pesados nas devidas proporções e secos em uma estufa à vácuo por aproximadamente 24h a 60°C. Os reagentes foram então transferidos para um Becker, onde permaneceram sob agitação contínua a uma temperatura de 80°C por 60 minutos, afim de que a lignina fosse solubilizada. Transcorrido esse tempo, adicionou-se TDI ao meio reacional. Após 30 segundos, a reação foi interrompida e a mistura foi transferida para um molde, o qual foi levado para a uma estufa a 80°C por 24 horas para a cura do poliuretano.

4.9 Planejamento experimental

Para a análise estatística realizada utilizou-se delineamento composto central rotacional (DCCR) 2² (dois níveis e duas variáveis independentes), ponto central (nível 0) em triplicata e quatro pontos axiais, aplicáveis à metodologia de superfície de resposta (MSR), a fim de avaliar os efeitos das variáveis independentes (teor de lignina e razão [NCO]/[OH])

sobre as dependentes (densidade e porosidade). A análise estatística foi realizada utilizando-se o *software* Statistica 7.0.

4.10 Determinação da porosidade

As porosidades dos poliuretanos foram estimadas utilizando o princípio de Arquimedes, que se baseia na medição do deslocamento de um fluido após a inserção de um corpo. O procedimento utilizado para a medição da porosidade se baseia na metodologia reportada por SHARIFPOOR (2010) com algumas modificações.

Um béquer de 100 mL contendo 40 mL de água destilada foi pesado em uma balança analítica e sua massa foi registrada (w_1). Com o auxílio de uma balança analítica, a massa do poliuretano foi determinada (w_p). O poliuretano foi inserido na água contida no béquer e permaneceu em repouso por 5 minutos. Finalizado o tempo, o béquer contendo a água e o poliuretano foi pesado e sua massa foi registrada (w_2). O poliuretano foi então retirado de dentro da solução e o béquer foi novamente pesado (w_3). A porosidade foi determinada pela expressão:

$$Porosidade \% = \frac{(w_2 - w_3 - w_s) / \rho_l}{(w_1 - w_3) / \rho_l} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

O símbolo ρ_l representa a densidade do líquido em questão, que no caso foi a água.

4.11 Determinação da densidade

Para a avaliação da densidade dos poliuretanos produzidos, foram determinados a massa e o volume de cada poliuretano. A massa dos poliuretanos foi obtida através do uso de uma balança analítica e o volume foi determinado do princípio de Arquimedes. Esse método se baseia no deslocamento de volume provocado por um material quando este é inserido em uma proveta contendo um líquido ou um sólido. O volume final obtido após o material ser inserido na proveta subtraído do volume inicial, expressará o volume do material.

Para a realização do método, uma proveta de 250 mL foi preenchida até a marca de 50 mL com esferas de vidros de 3 mm de diâmetro. Então, inseriu-se o poliuretano na proveta de modo que ficasse acomodado entre as esferas de vidro. O volume final foi subtraído de 50 mL e foi registrado como o volume do poliuretano em questão.

4.12 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando-se utilizado um analisador térmico STA 6000 Perkin Elmer. A análise foi conduzida num intervalo de temperatura de 25 °C a 700 °C, com fluxo de ar atmosférico de 50 mL/min utilizando-se cadinho de alumina. Uma amostra foi aquecida a uma taxa constante de 10 °C/min e pesava aproximadamente 8,4 mg.

4.13 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A análise de DSC foi conduzida em um calorímetro diferencial de varredura Q20 Universal V4.7A (TA Instruments). Uma amostra de aproximadamente 7 mg foi resfriada a 20 °C e, em seguida, aquecida até 400 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL/min e foram utilizados cadinhos de platina hermeticamente fechados.

4.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a visualização da porosidade e da morfologia da superfície do poliuretano, uma amostra de poliuretano foi montada em stub e foi recoberta com uma camada de 60 nm de espessura de platina em metalizador Emitech K550. Em seguida, a amostra foi observada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940A, sob uma voltagem de aceleração de 15Kv.

4.15 Análise de Infravermelho Médio por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier foram obtidos em um espectrômetro Agilent (Cary 660) na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} através do modo Attenuated Total Reflection (ATR).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Formulações dos poliuretanos

Para a otimização do processo de produção dos poliuretanos, um planejamento experimental foi empregado utilizando como variáveis independentes o teor de lignina (%) e a razão $[NCO]/[OH]$. O planejamento foi composto por onze combinações, envolvendo uma triplicata do ponto central e quatro pontos axiais, visando avaliar o efeito dessas variáveis sobre a porosidade e densidade dos poliuretanos obtidos. Para o desenvolvimento do planejamento experimental, foi necessário a determinação do teor hidroxilas da lignina, já que a razão $[NCO]/[OH]$ depende desse índice. Os resultados obtidos pelas metodologias descritas pelos itens 4.4, 4.5 e 4.6, referentes as determinações quantitativas dos grupos funcionais da lignina estão organizados na Tabela 5.

Tabela 5 – Teores dos principais grupos funcionais da lignina.

| Grupos hidroxila | Concentração (mmol de OH/ g de lignina) | Coefficiente de variação (%) |
|---------------------------------|--|-------------------------------------|
| OH_{Totais} | 7,15 | 3,81 |
| OH_{COOH} | 0,16 | 7,84 |
| OH_{fenólicas} | 3,34 | 0,90 |
| OH_{alifáticas*} | 3,81 | - |

*OH_{alifáticas} = OH_{totais} - OH_{fenólicas}

Fonte: O autor

De acordo com o procedimento descrito por CATETO et al. (2011), a razão $[NCO]/[OH]$ e o teor de lignina foram calculados pelas equações 2 e 3 respectivamente. As condições experimentais escolhidas foram: 0-50% para o teor de lignina e 1.0 a 1.5 para a razão $[NCO]/[OH]$. O motivo pelo qual os teores de lignina escolhidos não ultrapassaram 50% deve-se aos resultados encontrados na literatura que reportam características indesejáveis quando os teores são superiores a este valor. Exemplos desses resultados foram descritos por PAN & SADDLER (2013) e ABDEL HAKIM et al. (2011), que reportam poliuretanos com estrutura celular heterogênea, altamente rígidos, quebradiços, poros com formatos irregulares e etc.

$$\text{Teor de lignina (\%, m/m)} = \frac{W_{\text{lig}}}{W_{\text{lig}} + W_{\text{PEG}}} \times 100 \quad (2)$$

$$[\text{NCO}]/[\text{OH}] = \frac{W_{\text{TDI}[\text{NCO}]}}{W_{\text{lig}[\text{OH}]_{\text{lig}} + W_{\text{PEG}[\text{OH}]_{\text{PEG}}}} \quad (3)$$

5.2 Análise estatística dos dados obtidos no planejamento experimental

Os resultados das determinações de porosidade e densidade dos poliuretanos estão apresentados na Tabela 6, de acordo com o delineamento experimental realizado.

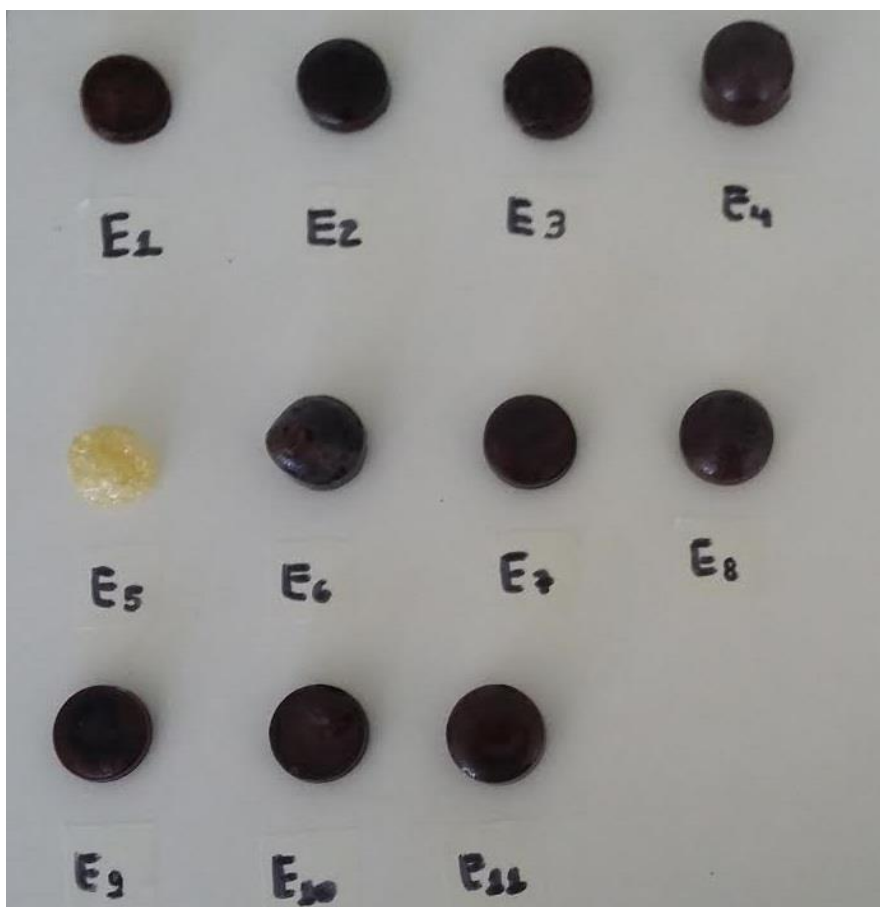
Tabela 6 – Experimentos realizados e respostas obtidas na otimização da síntese de poliuretano.

| Experimento | Lignina (%, m/m) | Índice NCO:OH | Porosidade (%) | Densidade (g/ml) |
|--------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| E1 | 7,32 | 1,07 | 98 | 0,772 |
| E2 | 42,68 | 1,07 | 89 | 0,481 |
| E3 | 7,32 | 1,43 | 89 | 0,503 |
| E4 | 42,68 | 1,43 | 85 | 0,246 |
| E5 | 0,00 | 1,25 | 87 | 0,668 |
| E6 | 50,00 | 1,25 | 87 | 0,223 |
| E7 | 25,00 | 1,00 | 80 | 0,326 |
| E8 | 25,00 | 1,50 | 83 | 0,534 |
| E9 | 25,00 | 1,25 | 80 | 0,428 |
| E10 | 25,00 | 1,25 | 76 | 0,482 |
| E11 | 25,00 | 1,25 | 82 | 0,435 |

Fonte: O autor.

Os poliuretanos produzidos exibiram diferenças empíricas quanto ao seu volume, formato, rigidez e flexibilidade. De uma maneira geral, observou-se que os poliuretanos mais rígidos possuíram um maior teor de lignina incorporados em sua estrutura. Esse enrijecimento do poliuretano pode ser pela da estrutura da lignina, que é caracterizada por um grande número de ligações cruzadas e por apresentar uma cadeia polimérica bastante rígida. Como esperado, o poliuretano que apresentou maior flexibilidade foi o que continha o menor teor de lignina (E5), o qual não possuía uma forma definida e era altamente aderente. A Figura 12 é uma imagem dos onze poliuretanos sintetizados através do planejamento experimental.

Figura 12 – Poliuretanos obtidos através do planejamento experimental.



Fonte: O Autor

5.2.1 Porosidade

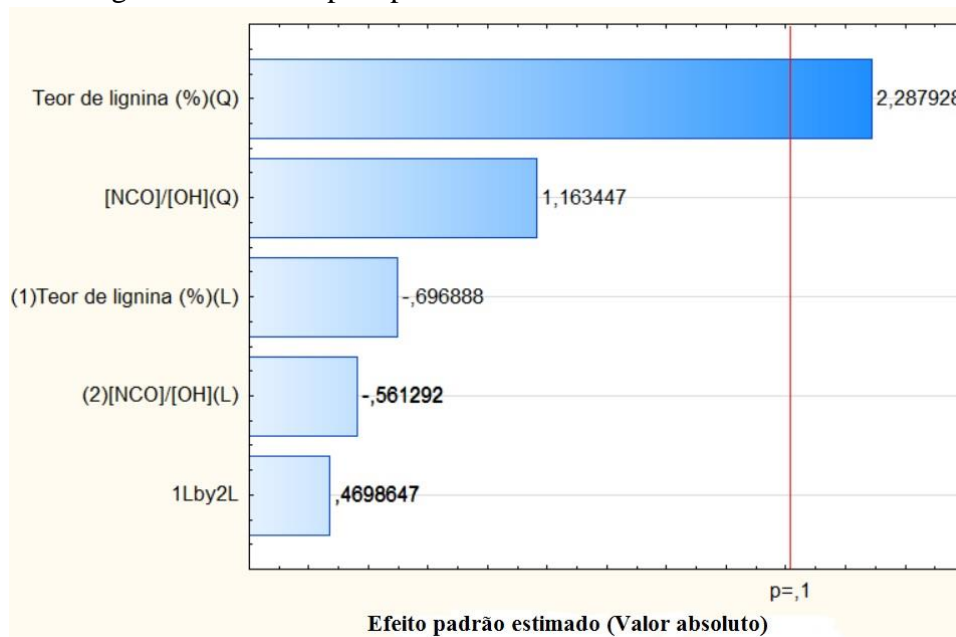
O estudo da porosidade dos poliuretanos tem grande importância para sua aplicação na liberação controlada de ureia, visto que o mecanismo de liberação depende, principalmente, da porosidade desse polímero.

Analisando a Tabela 6, é possível notar que os valores máximo e mínimo de porosidade obtidos, os quais foram 98% e 76%, demonstram um intervalo de valores de porosidade pequeno, mas ainda assim significativo. Esses valores são bem próximos dos obtidos por GUAN et al. (2005) 80-96%, que produziram poliuretanos utilizando policaprolactona (PCL) e 1,4-diisocianatobutano (BDI), indicando que características similares podem ser obtidas utilizando diferentes reagentes na síntese de poliuretanos. É importante que a porosidade dos poliuretanos obtidos possua um intervalo significativo para que futuros

estudos de liberação controlada de ureia possam analisar a influência da porosidade na eficiência da liberação.

A análise do diagrama de Pareto mostrado na Figura 13, mostra que, para o espaço amostral estudado (90% de confiança), o teor de lignina tem um efeito quadrático positivo e significativo sobre a porosidade dos materiais. Já a razão [NCO]/[OH] não apresenta efeitos linear e quadrático significativos, demonstrando que essa variável não afeta de forma significativa a porosidade do material dentro do intervalo estudado.

Figura 13 – Diagrama de Pareto para porosidade.



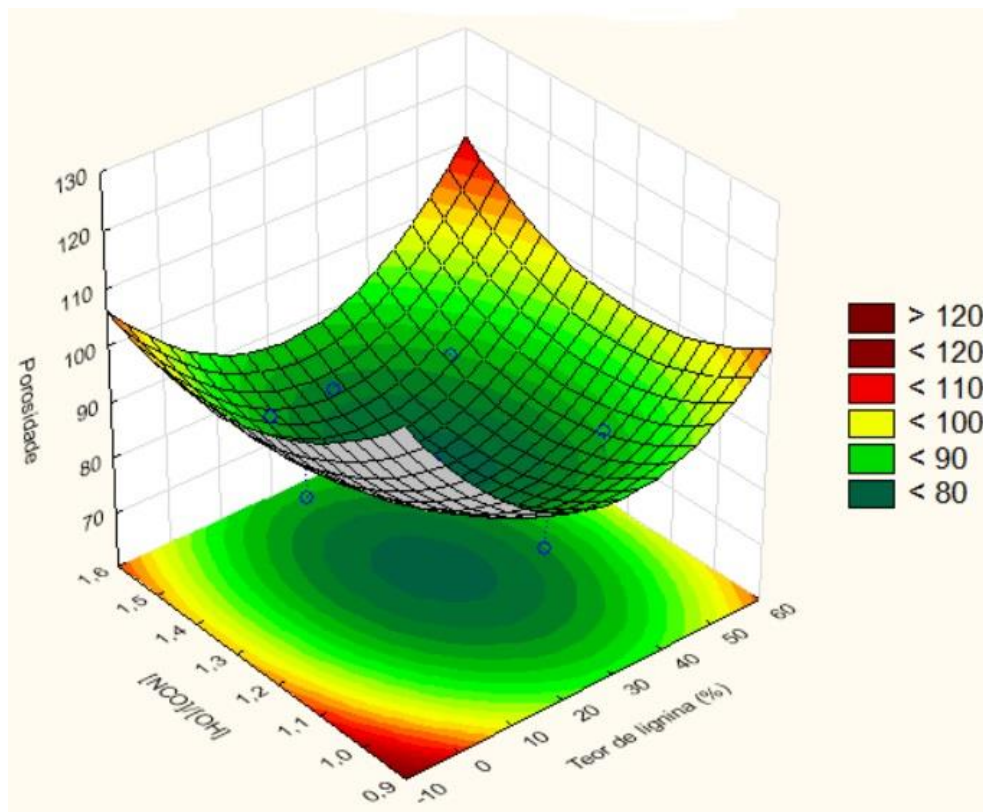
Fonte: O autor.

O coeficiente de correlação obtido pela análise de regressão ($R^2=0,57$) foi relativamente baixo (Figura 14), indicando que o modelo preditivo criado pelo método estatístico não se ajustou de forma adequada aos pontos experimentais. Em outros termos, a superfície de resposta não pode ser utilizada como forma de predição. Entretanto, os resultados experimentais são válidos e podem ser utilizados para determinar uma possível tendência da porosidade.

O comportamento da porosidade obtido experimentalmente, assim como o seu modelo preditivo são mostrados na Figura 14. Observa-se que o teor de lignina não segue um comportamento linear de influência na porosidade, confirmando os resultados encontrados pelo diagrama de Pareto. Diante da análise da Figura em questão, o qual contém dois pontos máximos e um mínimo para porosidade, intende-se que, em valores mínimos de teor de lignina,

o material se beneficia da rigidez desse polímero e assume uma forma mais definida, melhorando, assim, sua porosidade. Entretanto, para teores de lignina mais elevados, a estrutura do material é prejudicada e o tamanho dos poros se torna muito irregular, comprometendo desta forma a porosidade do poliuretano, o que justifica o ponto de mínimo na Figura 14. Para valores muito altos de teor de lignina, a estrutura do poliuretano se torna muito rígida e quebradiça, promovendo fissuras em sua superfície e, portanto, promovendo um acréscimo na porosidade.

Figura 14 – Superfície de resposta da porosidade versus teor de lignina e índice [NCO]/[OH].



$$R^2 = 0,5667$$

$$\text{Equação: } z = 247,96 - 1,45 \cdot x + 0,017 \cdot x^2 - 233,33 \cdot y + 86,72 \cdot y^2 + 41 \cdot x \cdot y$$

Fonte: O autor

Onde:

A porosidade é representada pela letra z, x representa o teor de lignina e y a razão [NCO]/[OH].

5.2.2 Densidade

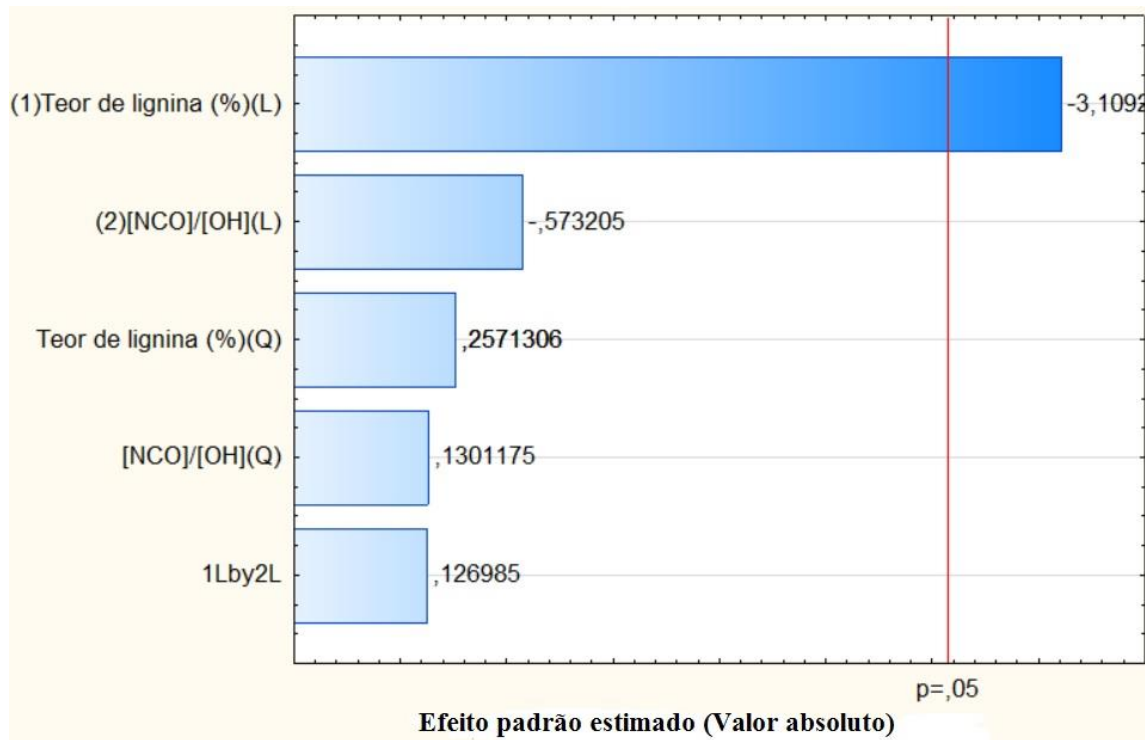
O estudo da densidade dos poliuretanos tem uma importância significativa para sua aplicação na liberação controlada de ureia, visto que a densidade do poliuretano pode

determinar o posicionamento do fertilizante no solo. Idealmente, a ureia revestida por poliuretano não deve apresentar uma densidade menor do que a da água, pois a água proveniente da irrigação pode deslocar o fertilizante para a superfície e acarretar sua lixiviação.

O diagrama de Pareto e a superfície de resposta mostrados nas Figuras 15 e 16 representam as análises estatísticas realizados para a variável dependente densidade.

No que diz respeito à variável densidade, a análise do diagrama de Pareto (figura 15), para o nível de confiança de 95%, indica que o teor de lignina teve efeito linear negativo significativo sobre a densidade. Portanto, o aumento do teor de lignina diminui linearmente a densidade do material. O diagrama de Pareto também mostra que a variável [NCO/OH] não teve influência significativa sobre a densidade no espaço amostral estudado.

Figura 15 – Diagrama de Pareto para a densidade.

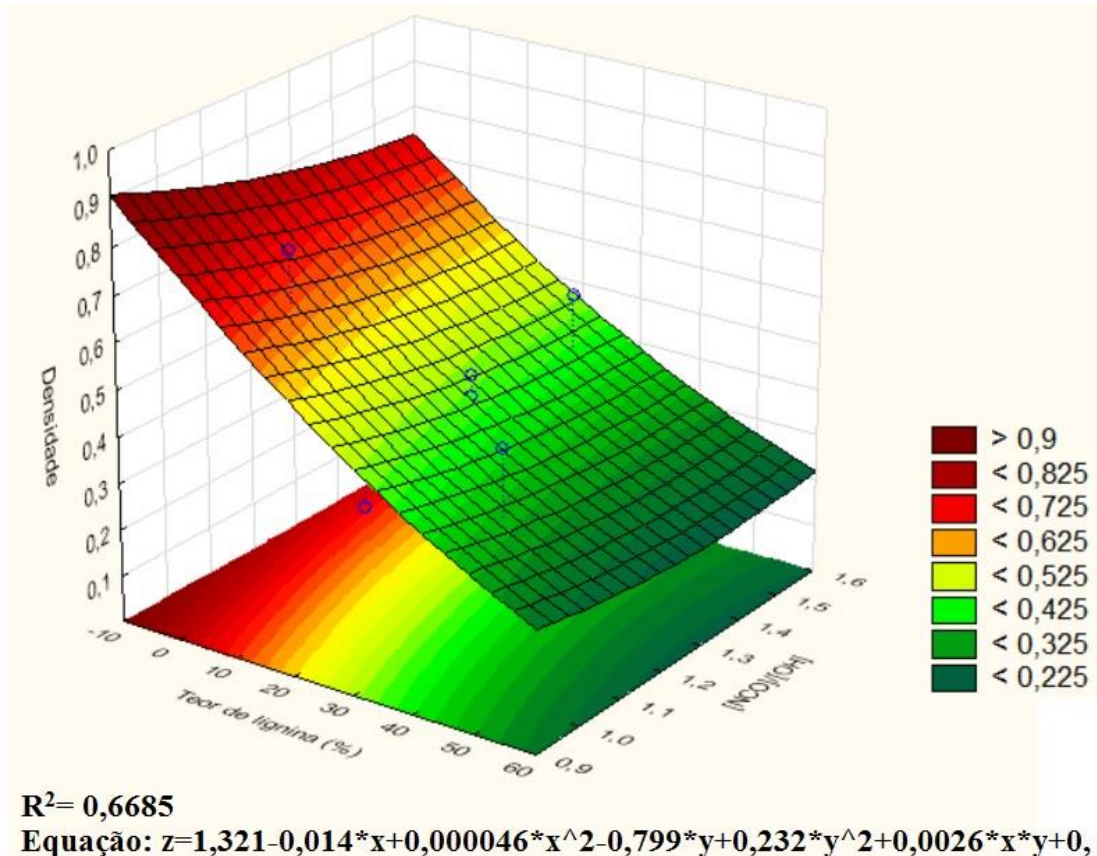


Fonte: O autor.

O coeficiente de correlação obtido pela análise de regressão ($R^2=0,67$) foi baixo (Figura 16), indicando que o modelo preditivo criado pelo método estatístico não se ajustou de forma adequada aos pontos experimentais, entretanto, esta análise obteve um melhor coeficiente de correlação quando comparado com o da superfície de resposta da porosidade. Apesar do coeficiente de correlação (R^2) não ter tido um valor ideal (acima de 0,9), os resultados experimentais são válidos e podem ser utilizados para determinar uma tendência para

densidade. Essa tendência de decréscimo da densidade com o aumento do teor de lignina pode ser percebida através de observações empíricas, que mostraram um aumento de volume com o aumento dessa variável independente.

Figura 16 - Superfície de resposta da densidade versus teor de lignina e índice [NCO]/[OH].



Fonte: O autor.

5.3 Caracterizações dos Poliuretanos

Tendo em vista que a porosidade é o parâmetro mais importante para o mecanismo da liberação controlada, foram escolhidos três poliuretanos com porosidades distintas para as caracterizações, sendo eles: E1 (98%), E3 (89%) e E9 (80%).

5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise espectroscópica foi realizada para quatro amostras: Lignina, E1, E3 e E9. A interpretação dos resultados possibilitou a identificação de grupos funcionais característicos da lignina e do poliuretano, tornando possível a confirmação de que a síntese de poliuretano foi

bem-sucedida. De acordo com CIOBANU et al. (2004), os módulos vibracionais mais importantes e característicos para os poliuretanos são encontrados nas regiões referentes as ligações N-H, NCO e C-O-C. A Tabela 7 ilustra os números de onda característicos dos poliuretanos e da lignina.

Tabela 7 – Módulos vibracionais no IR para poliuretano e lignina.

| Número de onda (cm ⁻¹) | Intensidade relativa | Grupo funcional |
|------------------------------------|----------------------|---|
| 3600 | Média | v(N-H); livre |
| 3420 | Forte | va (O-H) |
| 3340 | Forte | v(N-H); ligado |
| 3140,3090,3060 | Fraca | s(C-H); aromático |
| 1900 | Fraca | γ(CH); aromático |
| 1740,1715,1605 | Muito forte | v(C=O); uretano, éster e carbonila |
| 1610 | Forte | v(C=C); aromático |
| 1540 | Muito forte | δ(N-H) e v(C-N); amida II |
| 1270 | Forte | s(C=O) |
| 1230 | Forte | s (C-C), s(C-O) |
| 1240,1210 | Muito forte | s(C-O-C); nos segmentos flexíveis e do poliéter |
| 1180,1150 | Muito forte | s(C-O-C); nos segmentos rígidos. |
| 1140,1040 | Média ou muito forte | δ(CH) |
| 1075 | Forte | va (C-O-C) |
| 1030 | Média | vs (C-O-C) |
| 960 | Fraca | δ(N-H); amida IV |
| 920 | Fraca | δ(N-H); amida V |
| 870,820,775,725,650,625,520 | Fraca ou média | γ((CH); aromático |
| 670 | Fraca | δ(N-H); amida VI |

Fonte: CIOBANU, C. et al. Properties of lignin – polyurethane films prepared by casting method. v. 20, p. 231–241, 2004.

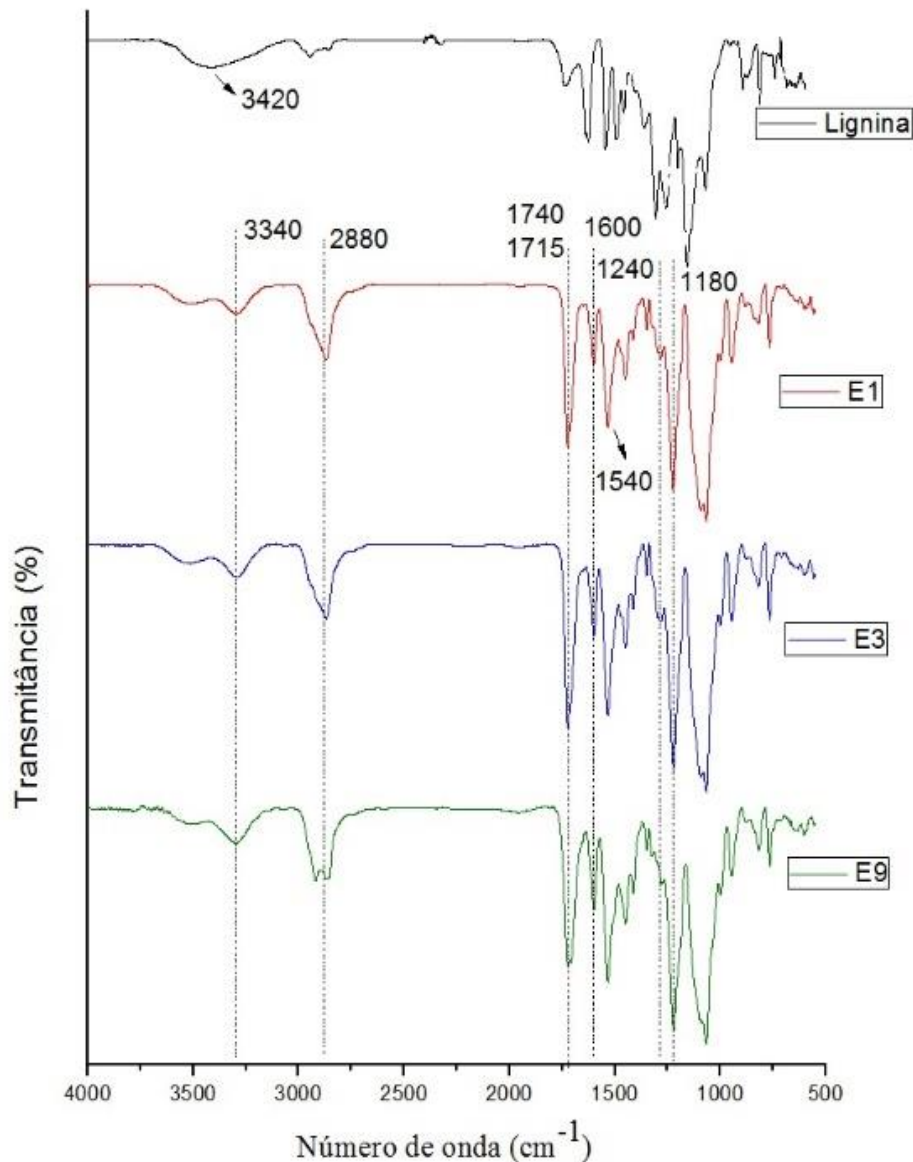
Onde:

s: Vibração de estiramento, δ: modo de dobra, v: estiramento.

va: estiramento assimétrico, vs: estiramento simétrico, γ: torção fora do plano.

A análise do espectro da lignina (Figura 17) exibe um pico largo e bem característico na região de 3420 cm^{-1} , atribuído ao estiramento dos grupos hidroxila. Ao se observar os espectros referentes aos três poliuretanos, pode-se notar que o pico nessa região já não é tão pronunciado, apresentando um sinal menos intenso e deformado, demonstrando que ocorreu uma diminuição da quantidade dos grupos hidroxila, devido à reação delas com os grupos isocianato. Com a conversão das hidroxilas, um novo sinal centrado em 3320 cm^{-1} pode ser verificado, o qual é atribuído ao estiramento da ligação N-H e corresponde a formação da ligação uretânica (CATETO, 2008).

Figura 17 – Espectros de infravermelho da lignina e dos experimentos E1, E3 e E9 do delineamento experimental.



Fonte: O autor.

Ao analisar os espectros dos poliuretanos na figura 17, nota-se a ausência de picos na região 2200 cm^{-1} , que é atribuído aos grupos NCO livres, demonstrando que o TDI foi totalmente consumido. Os módulos vibracionais presentes nas regiões 1740, 1715 e 1600 cm^{-1} estão presentes em todos os espectros dos poliuretanos e são atribuídos aos grupos carbonila e éster, os quais são característicos da ligação uretânica. Outros grupos característicos da ligação uretânica, que se encontram nos três espectros de poliuretano, são (N-H) e (C-N) localizados na região 1540 cm^{-1} e que apresentam modos vibracionais de estiramento e deformação, respectivamente.

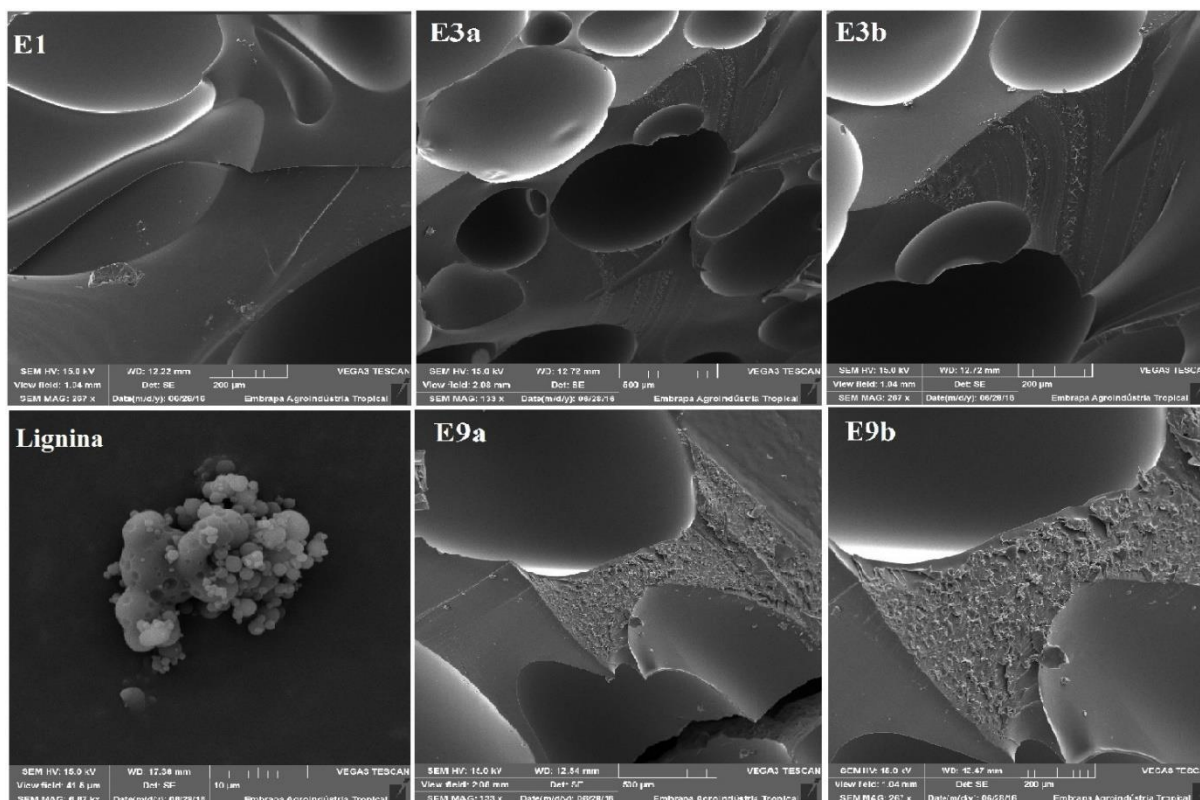
De acordo com a Tabela 7, a região localizada em 1240 cm^{-1} , que pode ser encontrada em todos os espectros, é característica das ligações C-O-C dos segmentos flexíveis. Esse pico se encontra também no espectro da lignina e é oriundo das ligações éteres. A região de 1180 cm^{-1} , representa a incidência das ligações C-O-C dos segmentos rígidos, que está bem pronunciada em todos os espectros dos poliuretanos.

5.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Analisando as imagens dispostas na figura 18, pode-se notar, de uma maneira geral, que os poros dos três poliuretanos possuem forma esférica e que alguns deles estão interconectados. Uma segunda característica que abrange os três é a heterogeneidade quanto ao tamanho dos poros, o que é uma tendência esperada quando se utiliza lignina como copoliol na síntese de poliuretanos. PAN et al. (2013) e CINELLI et al. (2013) encontraram resultados semelhantes quanto ao aumento da irregularidade dos poros com o aumento do teor de lignina como copoliol. Essa irregularidade do tamanho dos poros pode ser explicada pela heterogeneidade dos fragmentos da lignina, que por serem diferentes resultam em material final que não é homogêneo.

Ao analisar o tamanho dos poros nas micrografias E1 e E3b que possuem a mesma ampliação e o mesmo teor de lignina (7,32%), estes apresentaram tamanhos de poros semelhantes apesar de possuírem razões diferentes de $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$. Já a amostra E9, que possui um maior teor de lignina (25%), apresentou poros com tamanhos bem maiores do que as outras duas e exibiu, também, cavidades profundas. O alto teor de lignina da amostra E9 pode ter causado uma irregularidade bem mais significativa no tamanho dos poros e ter resultado na formação de bolhas, que acabaram provocando fissuras na superfície do poliuretano em questão. Essas fissuras puderam ser notadas a olho nu em algumas partes de sua superfície e também na micrografia E9a.

Figura 18 – Micrografias feitas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de poliuretano e lignina nos seguintes aumentos: (E1) 267 x, (E3a) 133 x, (E3b) 267 x, (E9a) 133 x e (E9b) 267 x, lignina 6670 x.



Fonte: O autor. Obtidas por: MUNIZ, C.R.

Comparando as micrografias da lignina e das amostras, nota-se claramente a diferença de morfologia de suas superfícies, sendo isso um indicativo de que a lignina de fato reagiu e houve a formação do poliuretano.

5.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria derivativa (DTG)

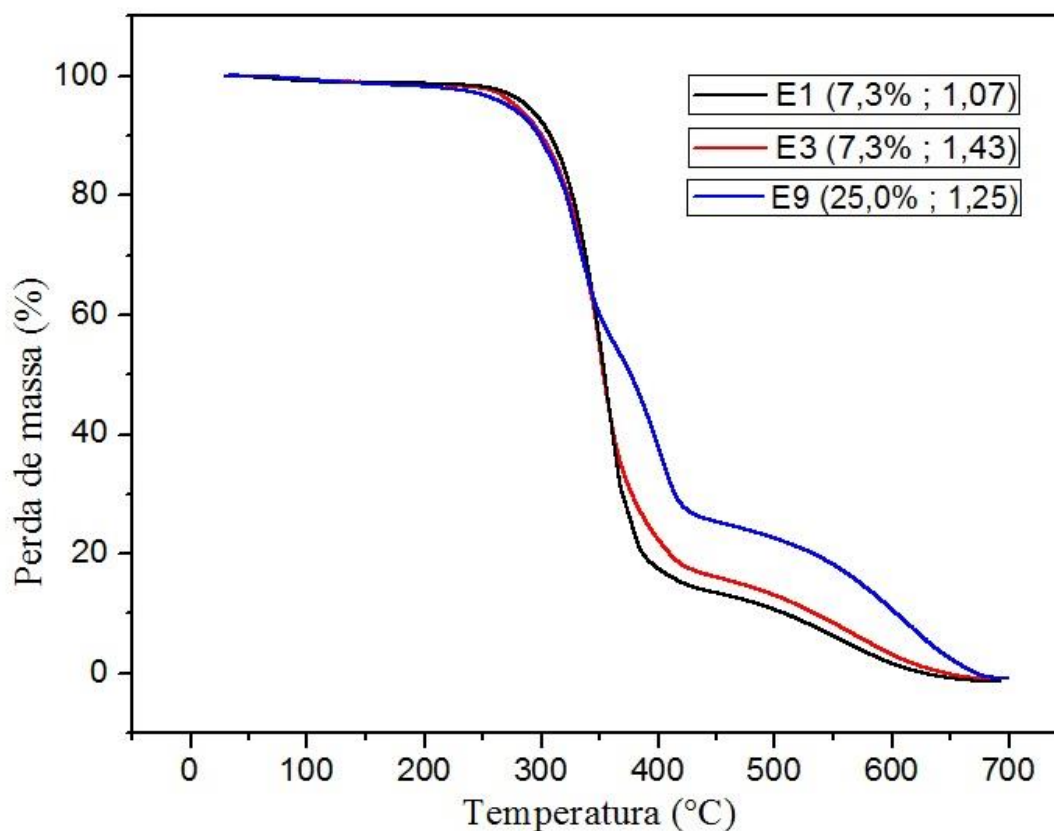
Os poliuretanos produzidos nesse trabalho têm como principal objetivo a sua utilização como revestimento para liberação controlada de ureia. Portanto, é fundamental conhecer a sua estabilidade térmica, pois suas propriedades funcionais podem ser modificadas com a variação da temperatura. Esse comportamento pode ser analisado a partir das técnicas de termoanálise TGA e DTG.

As Figuras 19 e 20 mostram os termogramas e os termogramas derivativos para as amostras de poliuretano escolhidas. A partir da análise dos termogramas, pode-se observar a perda de massa dos poliuretanos em função do aumento da temperatura. Além disso, com o

auxílio do termograma derivativo, pode-se observar com melhor nitidez as faixas em que os processos de perda de massa ocorreram. Nas curvas, são apresentados os comportamentos da degradação térmica dos poliuretanos E1, E3 e E9 com teores de lignina 7,32%, 7,32% e 25,0% respectivamente e razões $[NCO]/[OH]$ 1,07, 1,43 e 1,25 respectivamente.

A análise das Figuras 19 e 20 mostram dois eventos predominantes de degradação térmica para todos os três poliuretanos. O primeiro evento pode ser observado em torno de 300 °C e está associado a degradação dos segmentos rígidos das ligações uretânicas (HERNÁNDEZ, 2007). Nos primeiros estágios de degradação (~300 °C), os poliuretanos E1 e E3 que contem menor teor de lignina apresentaram uma maior estabilidade térmica do que a amostra E9, demonstrando que a estabilidade térmica diminui levemente com o aumento do teor de lignina. Esse comportamento também foi encontrado por WANG et al. (2013), mas de maneira mais pronunciada. A explicação para este fato está relacionada a faixa de temperatura em que a lignina começa a se degradar 150-220 °C, a qual é mais baixa do que as dos poliuretanos 220-400 °C, isso indica que o aumento do teor de lignina na formulação dos poliuretanos acaba diminuindo a temperatura dos primeiros estágios de sua degradação (CIOBANU et al., 2004).

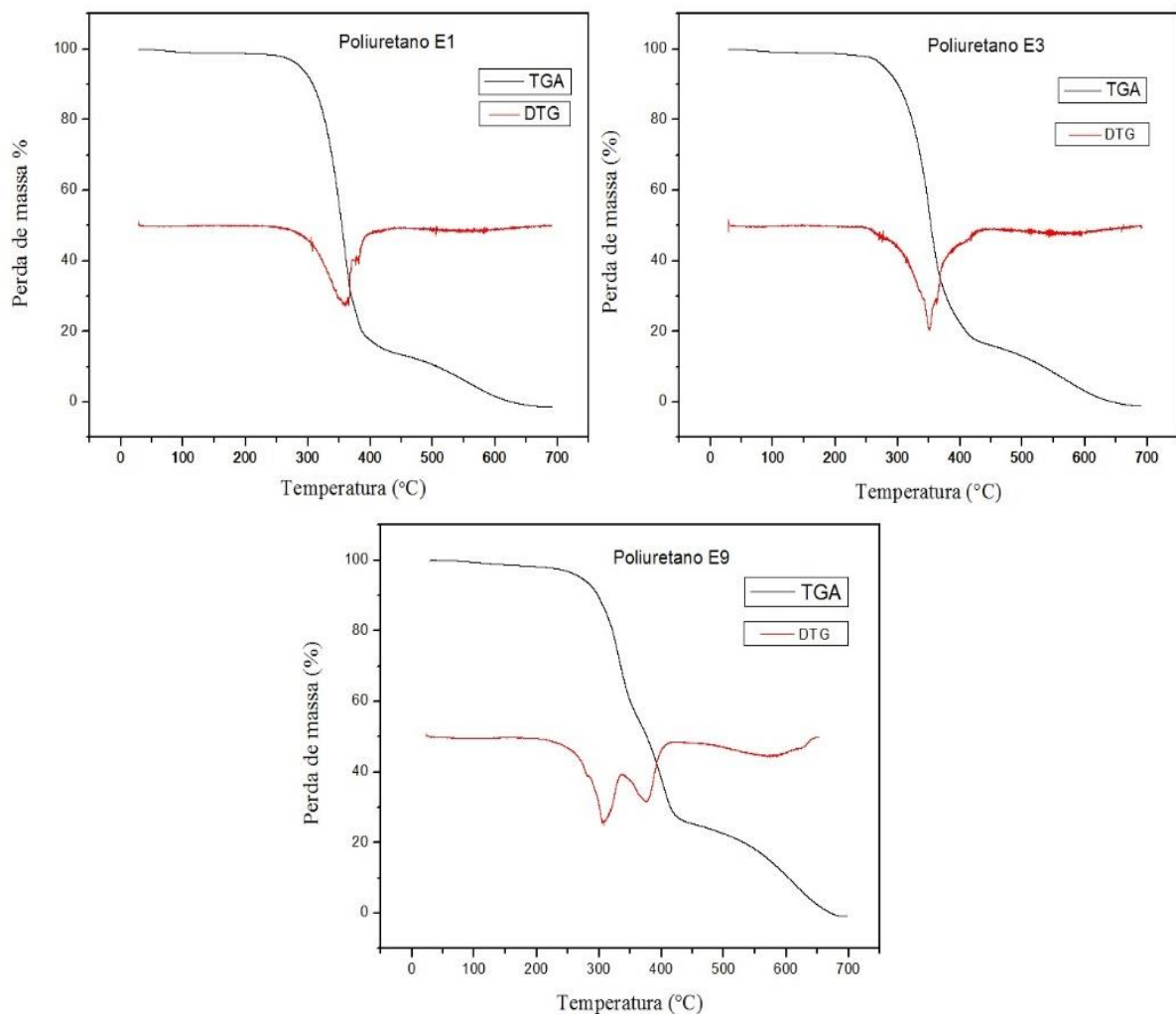
Figura 19 – Termograma (TGA) para as amostras de poliuretano.



Fonte: O autor.

O segundo evento, observado na região 400-500 °C, está associado a degradação dos segmentos flexíveis do poliuretano e também a quebra das ligações uretânicas (HERNÁNDEZ, 2007)(WANG et al., 2013). Nota-se que na etapa da degradação que ocorre de 400 a 700°C, os três poliuretanos apresentaram diferentes comportamentos, sendo possível perceber que o poliuretano E9 demonstrou uma menor perda de massa, seguido pela amostra E3. Este comportamento pode ser explicado devido a maior presença de ligações cruzadas geradas com o aumento do teor de lignina.

Figura 20 – Termogramas TGA e DTG para as amostras de poliuretano.

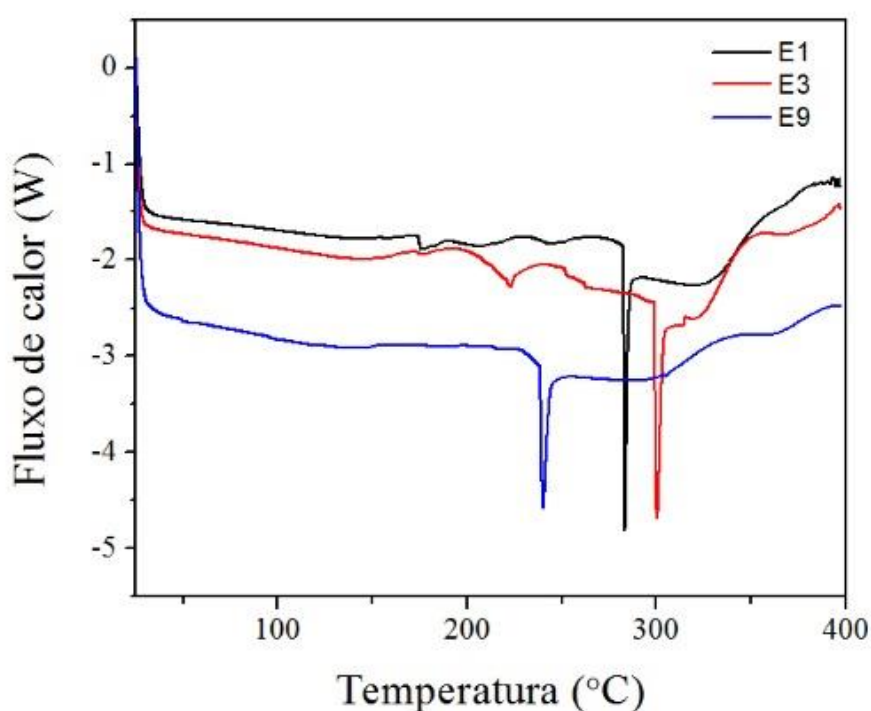


Fonte: O autor.

5.3.4 Calorimetria diferencial dos poliuretanos

A análise das curvas de DCS mostradas na Figura 21, indica que o evento mais pronunciável, que se encontra na região 240-300°C para os três poliuretanos, coincide com o mostrado na análise de TGA e está relacionada a degradação dos segmentos rígidos da ligação uretânica. Eventos superiores a 400 °C que evidenciaríamos o segundo evento térmico mais pronunciável, relativo a degradação dos segmentos flexíveis, não foi observado devido a limitações relativas a análise.

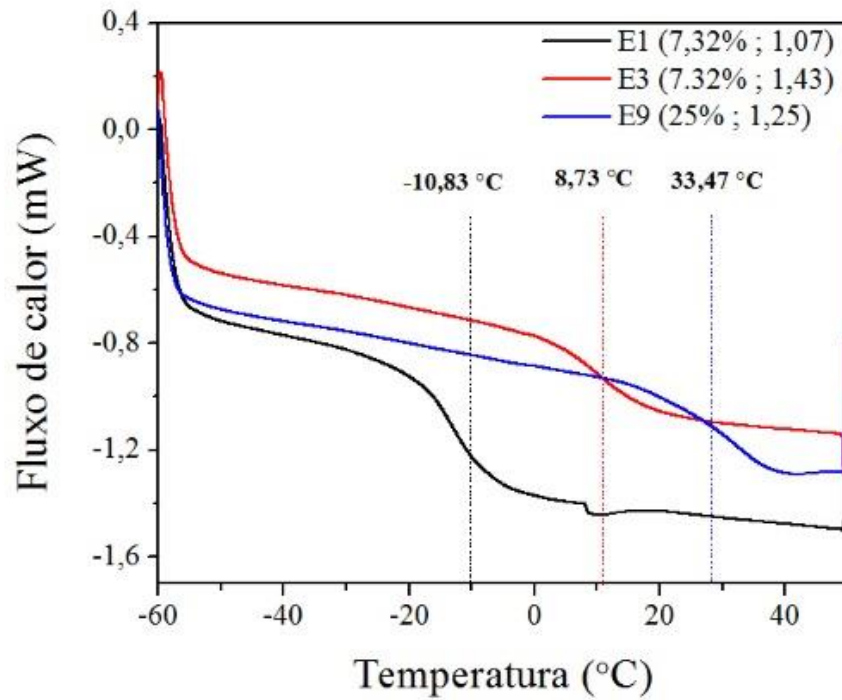
Figura 21 – Termograma diferencial de varredura para as amostras de poliuretano



Fonte: O autor.

Os resultados relativos a temperatura de transição vítrea estão representadas na Figura 22. Esses resultados mostram que quando o teor de lignina e a razão $[NCO]/[OH]$ aumentam, a temperatura de transição vítrea também aumenta. Isso pode ser atribuído ao aumento da densidade das ligações cruzadas e diminuição dos segmentos flexíveis devido à incorporação da lignina, como também ao aumento das ligações uretânicas influenciadas pela razão $[NCO]/[OH]$.

Figura 22 – Termograma diferencial de varredura mostrando as temperaturas de transição vítrea dos poliuretanos



Fonte: O autor

A tabela 8 reúne as informações extraídas do DSC, como a temperatura de decomposição onset (TOG), a energia (ΔH) envolvida em cada processo e as temperaturas de transição vítrea (T_g).

Tabela 8 – Resumo das informações obtidas pelo DSC

| Amostra | Temperatura de decomposição onset | ΔH (J g ⁻¹) | Temperatura de transição vítrea |
|---------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| E1 | 282,86 °C | 8,45 | -10,83 °C |
| E3 | 299,22 °C | 9,35 | 8,73 °C |
| E9 | 238,78 °C | 7,93 | 33,47 °C |

Fonte: O autor

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que a utilização de lignina como copoliol na síntese de poliuretano foi eficiente e que esse processo é viável, visto que as caracterizações confirmaram a presença de ligações uretânicas e comprovaram que os poliuretanos estudados possuem características aceitáveis quanto a estabilidade térmica, morfologia da superfície, porosidade dentre outras. A análise estatística dos resultados experimentais ajudou a entender a influência do teor de lignina e da razão $[NCO]/[OH]$ na porosidade e densidade dos materiais, e comprovou que o teor de lignina tem influência significativa nessas variáveis. Ademais, a formulação ideal de poliuretano para aplicação na liberação controlada de ureia não foi determinada, devido ao fato de que todos os poliuretanos estudados demonstraram características satisfatórias. Conclui-se, então, que os poliuretanos obtidos pela metodologia desenvolvida neste trabalho possuem potencial para futuras aplicações na liberação controlada de ureia, como também em outras aplicações tecnológicas. Futuras pesquisas se fazem necessárias para avaliar os possíveis efeitos da porosidade e densidade desses poliuretanos na liberação controlada de ureia.

REFERÊNCIAS

- ABDEL HAKIM, A. A. et al. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1-2, p. 301–307, 2011.
- AZEEM, B. et al. Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer. **Journal of Controlled Release**, v. 181, p. 11–21, 2014.
- BERNARDINI, J. et al. Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 147–156, 2015.
- BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 44, n. 9, p. 353–363, 2010.
- CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. DOS; CLARO, N. Poliuretano: de travesseiros a preservativos, um polímero versátil. **Química Nova na Escola**, v. 31, p. 159–164, 2009.
- CATETO, C. A. Lignin-Based Polyurethanes: Characterisation, Synthesis and Applications. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP). 2008.
- CATETO, C. A. et al. Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 8, p. 863–869, 2011.
- CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1174–1184, 2013.
- CIOBANU, C. et al. Properties of lignin – polyurethane films prepared by casting method. v. 20, p. 231–241, 2004.
- CUENCA, M. A. G. A Cultura do Coqueiro. p. 1–4, 2007.
- DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 259–276, 2011.
- DUVAL, A.; LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 78–96, 2014.
- FONTENELE, R. E. S. Cultura do coco no Brasil: Caracterização do mercado atual e perspectivas futuras. **XII Congresso da SOBER**, p. 1–20, 2005.
- GHAFFAR, S. H.; FAN, M. Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 264–279, 2013.
- GOLDSCHMID, O. Phenolic Hydroxyl Content. **Analytical Chemistry**, v. 26, n. September, p. 1421–1423, 1954.
- GUAN, J. et al. Preparation and characterization of highly porous , biodegradable polyurethane scaffolds for soft tissue applications. v. 26, p. 3961–3971, 2005.

- HERNÁNDEZ, J. A. Lignina organosolv de eucalyptus dunnii maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.
- INTERNATIONAL STANDARD. Plastics – Polyurethane raw materials – Determination of isocyanate content. Second edition, 2006-06-01.
- IONESCU, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005.
- KLEIN, A. P. et al. Accelerated solvent extraction of lignin from aleurites moluccana (candlenut) nutshells. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 18, p. 10045–10048, 2010.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.
- LECHTENBERG, D. Coconut shells as an alternative fuel. **Alternative Fuels**, n. October, p. 12–13, 2012.
- Luciana Franco, O maior coqueiral do mundo, SINDICOCO, 2012
- MAHMOOD, N. et al. 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.
- Market Research Store (MRS). Global Polyurethane Market Set for Rapid Growth, To Reach Around USD 77.0 Billion by 2020. Publicado em fevereiro de 2016.
- MARTINS, C. R.; ALVES, L. J. J. Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama 2014.
- MELO, L. F. L. Extração, caracterização e utilização da lignina da casca do coco verde em poliuretano. 2013. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- NACEUR MOHAMED BELGACEM, ANNE BLAYO, ALESSANDRO GANDINI. Organosolv lignin a filler in inks, varnishes and paints”. *Industrial Crops and Products* 18, pág. 145-153, 2004.
- PAN, X.; SADDLER, J. N. Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. **Biotechnology for biofuels**, v. 6, n. 1, p. 12, 2013.
- SARKI, J. et al. Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2381–2385, 2011.

SHARIFPOOR, S. et al. Acta Biomaterialia A study of vascular smooth muscle cell function under cyclic mechanical loading in a polyurethane scaffold with optimized porosity. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 11, p. 4218–4228, 2010.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, n. 2, p. 202–207, 2008.

TRINH, T. H. et al. Use of Multi-Diffusion Model to Study the Release of Urea from Urea Fertilizer Coated with Polyurethane-Like Coating (PULC). **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 8, n. Caas 2013, p. 146–150, 2014.

Umberto Klock, Polpa e Papel: Processo Kraft. Curso de Engenharia Industrial Madeireira. Universidade Federal do Paraná. s.d.

VILAR WALTER. Química e Tecnologia dos Poliuretanos. 3a. edição atualizada (2004), Disponível em: www.poliuretanos.com.br.

WANG, Z. et al. Mechanical and thermal properties of polyurethane films from peroxy-acid wheat straw lignin. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 3833–3843, 2013.

ZHANG, Q. et al. Recent advances on ligin-derived polyurethane polymers. **Reviews on Advanced Materials Science**, v. 40, n. 2, p. 146–154, 2015.