



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**RITA DE CASSIA SOUSA PEREIRA**

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS POLIURETANOS A PARTIR DA  
VALORIZAÇÃO DIRETA DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU**

**FORTALEZA**

**2023**

RITA DE CASSIA SOUSA PEREIRA

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS POLIURETANOS A PARTIR DA VALORIZAÇÃO  
DIRETA DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Química. Área de concentração: Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto.

Coorientador: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- P495d Pereira, Rita de Cassia Sousa.  
Desenvolvimento de novos poliuretanos a partir da valorização direta do líquido da casca da castanha-decaju / Rita de Cassia Sousa Pereira. – 2023.  
90 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Profª. Dra. Selma Elaine Mazzetto.  
Coorientação: Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira.
1. Biomassa. 2. LCC. 3. Poliuretanos biobaseados. 4. Adesivos de madeira. 5. Fibra de coco. I. Título.  
CDD 540
-

RITA DE CASSIA SOUSA PEREIRA

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS POLIURETANOS A PARTIR DA VALORIZAÇÃO  
DIRETA DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutora em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Profa. Dra. Selma Elaine Mazzetto (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Diego Lomonaco Vasconcelos de Oliveira (Coorientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Claudenilson da Silva Clemente  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Adriano Lincoln Albuquerque Mattos  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)

---

Prof. Dr. Francisco de Assis Avelino de Figueiredo Sobrinho  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

À minha família, por todo amor e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À minha família, por todo amor, educação, cuidado, incentivo e por ser a base firme em todos os momentos da minha vida.

À Profa. Dra. Selma Mazzetto, pelos ensinamentos, conselhos, apoio e incentivo. Sou muito grata à senhora, por ter me acolhido de braços abertos no Laboratório de Produtos e Tecnologias em Processos (LPT) e ter acreditado no meu potencial. Seu exemplo de profissional e de mulher forte e determinada me inspiram.

Ao Prof. Dr. Diego Lomonaco, pela orientação, disponibilidade, atenção, por me instigar a buscar ser uma profissional cada vez melhor e por muitas vezes ter acreditado no meu potencial mais do que eu mesma. Seu entusiasmo em fazer pesquisa somado à disposição em ensinar e compartilhar conhecimentos tornou a minha trajetória na pós-graduação certamente mais proveitosa.

Ao mestre Thayllan Teixeira, pela amizade, cuja conexão iniciou logo no primeiro dia do mestrado, pela parceria nos estudos e conhecimentos compartilhados durante as disciplinas, pelo apoio, incentivo e por me fazer dar boas risadas mesmo durante os perrengues da pós-graduação.

Aos demais colegas do LPT e do Programa de Pós-Graduação em Química, por toda ajuda e conhecimentos compartilhados, especialmente àqueles com os quais tive a oportunidade de criar e nutrir uma amizade para além das paredes da universidade: Joyce, Luana, Mayara, Nayanne, Neto, Sara, Vanessa e Viviane, obrigada pela amizade, apoio, pelos momentos de descontração e por tornarem a minha jornada na pós-graduação mais leve e agradável.

Ao Prof. Dr. Avelino, por toda colaboração, apoio, incentivo, amizade e pelos momentos de descontração com seus trocadilhos “sensacionais”.

Ao Prof. Dr. Claudenilson, por todo apoio, incentivo e conhecimentos compartilhados nos nossos momentos de discussão sobre temas diversos.

Aos demais membros da banca examinadora, Prof. Dr. Pierre Basílio e Dr. Adriano Lincoln, pelo tempo, pelas valiosas colaborações e sugestões.

Ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN), pelas análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

À Embrapa Agroindústria Tropical, por ceder o espaço e equipamentos para a realização das análises de ângulo de contato e ensaios mecânicos.

À Central Analítica da UFC, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A todos que me apoiaram nessa trajetória e que de algum modo contribuíram para a realização deste trabalho.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin



## RESUMO

Poliuretanos (PUs) são classificados como o sexto tipo de polímero mais produzido no mundo em virtude de sua ampla variedade de aplicações. Esses polímeros são tradicionalmente obtidos a partir da reação de poliadição entre polióis e diisocianatos. Atualmente, os principais PUs disponíveis comercialmente ainda são preparados a partir de fontes petroquímicas. Diante desse contexto, a primeira parte deste trabalho propõe a preparação de PUs a partir da valorização direta do Líquido da Casca da Castanha-de-Caju (LCC), através de uma rota sintética desenvolvida em três etapas: (1) epoxidação do LCC com ácido peracético formado *in situ*; (2) síntese de novos polióis a partir da abertura do anel oxirânico utilizando etanol e etilenoglicol; (3) preparação de PUs a partir da combinação dos polióis com diisocianato de tolueno (TDI) em diferentes proporções NCO:OH (1,0; 1,5 e 2,0). Todos os PUs foram analisados através de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), teor de gel e Análise Termogravimétrica (TGA). Os PUs foram aplicados em superfícies de madeira e suas propriedades adesivas foram investigadas através de testes de resistência ao cisalhamento em uma Máquina Universal de Ensaio. Os resultados de teor de gel (90%-100%) indicaram que os PUs apresentaram alta densidade de reticulação. As curvas de TGA mostraram que os PUs sofreram degradação térmica por volta de 270 °C. Os ensaios mecânicos revelaram que os PUs obtidos com menor razão NCO:OH e a partir de polióis contendo hidroxilas primárias resultaram em adesivos com eficiência adesiva 2,5 vezes superior aos PUs obtidos com polióis contendo apenas hidroxilas secundárias. Na segunda parte deste trabalho, o polioliol obtido a partir de LCC e etilenoglicol foi combinado com TDI em três diferentes proporções NCO:OH (0,75; 1,0 e 1,5). Os PUs resultantes foram reforçados com fibras da casca do coco seco na proporção 30:70 matriz/reforço. Os compósitos fabricados apresentaram valores elevados de teor de gel (94% a 100%), indicando forte interação matriz/reforço. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) não revelou nenhuma separação de interface. Os resultados de TGA demonstraram que os biocompósitos apresentaram propriedades retardantes de chamas, com valores de LOI > 28. As análises mecânico-dinâmica (DMA) mostraram valores de transições vítreas de 85 °C, 95 °C e 121 °C para os compósitos com NCO:OH de 0,75, 1,00 e 1,50, respectivamente. Além disso, os resultados de resistência à flexão equibiaxial apresentaram valores variando de 71,2 MPa a 88,0 MPa. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho sugerem que a valorização direta do LCC pode ser explorada como uma alternativa ambientalmente correta para o desenvolvimento de PUs com propriedades térmicas e mecânicas apropriadas para aplicações de alto desempenho.

**Palavras-chave:** biomassa; LCC; poliuretanos biobaseados; adesivos de madeira.; fibra de coco; compósitos biobaseados.

## ABSTRACT

Polyurethanes (PUs) are ranked 6th in polymer global production due to their wide range of applications. These polymers are traditionally obtained from the polyaddition reaction between polyols and di-isocyanates. Currently, most commercially available PUs is still manufactured from petrochemical resources. In this sense, the first part of this work proposes the preparation of PUs from the direct valorization of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) through a synthetic route developed in three stages: (1) epoxidation of CNSL with peracetic acid formed *in situ*; (2) synthesis of novel polyols by oxirane ring-opening reaction, using ethanol and ethylene glycol; (3) preparation of PUs by combining polyols with toluene diisocyanate (TDI) at different NCO:OH ratios (1.0, 1.5 and 2.0). All formulations were analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), gel content, and Thermogravimetric Analysis (TGA). Also, PUs were applied onto wood surfaces and their adhesive properties were investigated through lap shear strength tests, using a Universal Testing Machine. Gel content results (90%-100%) indicated that PUs showed a high density of crosslinking. According to the TGA curves, PUs undergo thermal degradation around 270 °C. Mechanical tests showed that PUs obtained with a lower NCO:OH ratio and from polyols containing primary hydroxyls resulted in adhesives with adhesive efficiency 2.5 times higher than PUs obtained with polyols containing only secondary hydroxyls. In the second part of this work, CNSL and ethylene glycol-based polyol was combined with TDI in three different NCO:OH ratios (0.75; 1.0 and 1.5). The resulting PUs were reinforced with coconut husk fibers in a proportion of 30:70 matrix/reinforcement. The manufactured composites showed high values of gel content (94% to 100%), indicating a strong matrix/reinforcement interaction. Scanning electron microscopy (SEM) did not reveal any interphase separation. TGA results revealed that the bio-composites presented flame retardant properties, with LOI values > 28. Dynamic mechanical analyzes (DMA) showed values of glass transitions of 85 °C, 95 °C and 121 °C for the composites with NCO:OH molar ratios at 0.75, 1.00 and 1.50, respectively. In addition, equibiaxial flexural strength results showed values ranging from 71.2 MPa to 88 MPa. Therefore, the results obtained in the present work suggest that the direct valorization of cashew biomass could be explored as a eco-friendly alternative towards the development of bio-based polyurethanes with suitable thermal and mechanical properties for high performance applications.

**Keywords:** biomass; CNSL. bio-based PUs; wood adhesives; coir fiber; bio-based composites.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de biomassa vegetal. ....	21
Figura 2 – Caju e castanha-de-caju.....	22
Figura 3 – Produção nacional de castanha-de-caju. ....	23
Figura 4 – Castanha-de-caju e LCC. ....	23
Figura 5 – Principais constituintes do LCC.....	24
Figura 6 – Descarboxilação do ácido anacárdico. ....	25
Figura 7 – Representação de formação de poliuretano.....	26
Figura 8 – Volume do mercado mundial de poliuretano no período de 2015-2025, com previsão até 2029. ....	27
Figura 9 – Reações secundárias formadas durante a síntese de poliuretanos.....	28
Figura 10 – Isocianatos aromáticos. ....	29
Figura 11 – Formação de polioli poliéter a partir de epoxidação seguida de abertura de anel.....	29
Figura 12 – Formação de polioli poliéster.....	30
Figura 13 – Estrutura do coco seco. ....	32
Figura 14 – Principais estados produtores de coco no Brasil.....	33
Figura 15 – Resíduos sólidos do coco. ....	34
Figura 16 – Estruturas dos constituintes majoritários das fibras da casca do coco.....	35
Figura 17 – Esquema reacional de epoxidação do LCC.....	38
Figura 18 – Esquema reacional de síntese dos polióis baseados em LCC. ....	40
Figura 19 – Esquema de preparação dos sistemas de adesivos de acordo com a ASTM D906-20. ....	42
Figura 20 – Ensaio de resistência ao cisalhamento dos adesivos de poliuretano em máquina universal de ensaios. ....	46
Figura 21 – Polioli reticulado obtido a partir da abertura de LCC-E com etilenoglicol. ....	47
Figura 22 – Espectros de FT-IR do LCC, LCC-E, LCC-OH-Et e LCC-OH-EG.....	49
Figura 23 – Espectros de RMN de <sup>1</sup> H do (a) LCC e (b) LCC-E.....	50
Figura 24 – Espectros de RMN de <sup>1</sup> H do (a) LCC-OH-Et e (b) LCC-OH-EG.....	52
Figura 25 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG do LCC, LCC-E, LCC-OH-Et e LCC-OH-EG. ....	53
Figura 26 – Esquema de obtenção dos poliuretanos baseados em LCC. ....	54
Figura 27 – Espectros de FT-IR dos PUs baseados em LCC em diferentes razões molares NCO:OH. ....	56

Figura 28 – Resultados de teor de gel para os PUs baseados em LCC. ....	57
Figura 29 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos baseados em LCC.....	58
Figura 30 – Gráfico da correlação entre a força máxima de ruptura e a razão NCO:OH. ....	60
Figura 31 – Superfícies das madeiras após os ensaios de resistência ao cisalhamento: (a) PU-Et-1,0; (b) PU-Et-1,5; (c) PU-Et-2,0; (d) PU-EG-1,0; (e) PU-EG-1,5 e (f) PU-EG-2,0. ....	61
Figura 32 – Esquema de preparação dos biocompósitos.....	64
Figura 33 – Ensaio de resistência à flexão biaxial dos compósitos em máquina universal de ensaios. ....	68
Figura 34 – Espectros de FT-IR dos PUs baseados em LCC em diferentes razões molares NCO:OH. ....	69
Figura 35 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos PUs baseados em LCC.....	70
Figura 36 – Imagens dos ensaios de ângulo de contato da fibra do coco e dos biocompósitos. ....	74
Figura 37 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG em N <sub>2</sub> e (c) TGA e (d) DTG em Ar sintético da fibra do coco e dos compósitos baseados na biomassa.....	75
Figura 38 – Micrografias da seção transversal com ampliação de 7000x para (a) Fibra do coco, (b) CPU-0,75, (c) CPU-1,00 e (d) CPU-1,50.....	77
Figura 39 – Curvas de (a) módulo de armazenamento e (b) tan $\delta$ dos biocompósitos.....	78
Figura 40 – Curvas de carga versus deformação dos biocompósitos.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Principais empresas produtoras de polióis renováveis em 2021 e seus respectivos produtos. ....	31
Tabela 2	– Formulação dos poliuretanos baseados em LCC. ....	41
Tabela 3	– Composição química do LCC técnico. ....	47
Tabela 4	– Caracterização química do LCC, LCC-E, LCC-OH-Et e LCC-OH-EG. ....	48
Tabela 5	– Dados obtidos a partir dos termogramas de TGA dos poliuretanos sintetizados ....	59
Tabela 6	– Propriedades mecânicas dos adesivos. ....	59
Tabela 7	– Formulação dos poliuretanos baseados em LCC. ....	63
Tabela 8	– Composição química da fibra natural do coco. ....	65
Tabela 9	– Dados obtidos a partir dos termogramas de TGA dos PUs à base de LCC. ....	71
Tabela 10	– Resultados de densidade, absorção de água e teor de gel obtidos para os biocompósitos. ....	72
Tabela 11	– Resultados obtidos a partir dos termogramas de TGA dos compósitos baseados na biomassa. ....	75
Tabela 12	– Resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos dos biocompósitos. ....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância Total Atenuada
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CENAUREMN	Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear
CG-EM	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DTG	Termogravimetria Derivada
EC	Teor de Anéis Oxirânicos
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FC	Fibra da Casca do Coco
FT-IR	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LCC	Líquido da Casca da Castanha-de-Caju
LCC-t	Líquido da Casca da Castanha-de-Caju Técnico
LPT	Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos
MDI	4,4-difenilmetano diisocianato
MEK	Metil etil cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PIB	Produto Interno Bruto
PU	Poliuretano
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup> H
TGA	Análise Termogravimétrica
TDI	Diisocianato de tolueno

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	20
<b>2.1</b>	<b>Biomassa e desenvolvimento sustentável</b> .....	20
<b>2.2</b>	<b>Líquido da Casca da Castanha-de-Caju</b> .....	21
<b>2.3</b>	<b>Poliuretanos</b> .....	26
<b>2.4</b>	<b>Polióis para a produção de poliuretanos</b> .....	29
<b>2.5</b>	<b>Biomassa do coco (Cocos nucifera L.)</b> .....	32
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	36
<b>3.1</b>	<b>Geral</b> .....	36
<b>3.2</b>	<b>Específicos</b> .....	36
<b>4</b>	<b>PREPARAÇÃO DE POLIURETANOS A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU E APLICAÇÃO COMO ADESIVOS PARA MADEIRA</b> .....	37
<b>4.1</b>	<b>Metodologia</b> .....	37
<b>4.1.1</b>	<b><i>Materiais</i></b> .....	37
<b>4.1.2</b>	<b><i>Epoxidação do LCC</i></b> .....	37
<b>4.1.3</b>	<b><i>Síntese dos polióis</i></b> .....	38
<b>4.1.3.1</b>	<b><i>Síntese do LCC-Et</i></b> .....	38
<b>4.1.3.2</b>	<b><i>Síntese do LCC-EG</i></b> .....	39
<b>4.1.4</b>	<b><i>Preparação dos poliuretanos</i></b> .....	40
<b>4.1.5</b>	<b><i>Preparação dos sistemas de adesivos</i></b> .....	41
<b>4.1.6</b>	<b><i>Caracterização</i></b> .....	42
<b>4.1.6.1</b>	<b><i>Determinação do Índice de iodo por titulação volumétrica</i></b> .....	42
<b>4.1.6.2</b>	<b><i>Determinação do teor de epóxi por titulação volumétrica</i></b> .....	43
<b>4.1.6.3</b>	<b><i>Determinação do número de hidroxilas por titulação volumétrica</i></b> .....	43
<b>4.1.6.4</b>	<b><i>Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG/EM)</i></b> .....	44
<b>4.1.6.5</b>	<b><i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i></b> .....	44
<b>4.1.6.6</b>	<b><i>Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H)</i></b> .....	44
<b>4.1.6.7</b>	<b><i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i></b> .....	45
<b>4.1.6.8</b>	<b><i>Determinação do teor de gel</i></b> .....	45
<b>4.1.6.9</b>	<b><i>Ensaio de resistência ao cisalhamento</i></b> .....	45



<b>4.2</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	46
<b>4.2.1</b>	<b>Síntese dos polióis</b> .....	46
<b>4.2.2</b>	<b>Caracterização do LCC técnico, resina epóxi e polióis sintetizados</b> .....	47
4.2.2.1	<i>Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas</i> .....	47
4.2.2.2	<i>Determinação do índice de iodo, teor de epóxi e valor de OH</i> .....	48
4.2.2.3	<i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier</i> .....	49
4.2.2.4	<i>Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H</i> .....	50
4.2.2.5	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	52
<b>4.2.3</b>	<b>Preparação dos poliuretanos</b> .....	53
<b>4.2.4</b>	<b>Caracterização dos poliuretanos</b> .....	55
4.2.4.1	<i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier</i> .....	55
4.2.4.2	<i>Teor de gel</i> .....	57
4.2.4.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	57
4.2.4.4	<i>Ensaio de resistência mecânica dos adesivos</i> .....	59
<b>4.3</b>	<b>Conclusões</b> .....	61
<b>5</b>	<b>DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU REFORÇADOS COM FIBRA DA CASCA DO COCO</b> .....	63
<b>5.1</b>	<b>Metodologia</b> .....	63
<b>5.1.1</b>	<b>Materiais</b> .....	63
<b>5.1.2</b>	<b>Preparação das matrizes de poliuretano</b> .....	63
<b>5.1.3</b>	<b>Preparação dos biocompósitos</b> .....	64
<b>5.1.4</b>	<b>Caracterização</b> .....	65
5.1.4.1	<i>Caracterização físico-química da fibra da casca do coco</i> .....	65
5.1.4.2	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	65
5.1.4.3	<i>Determinação do teor de gel</i> .....	65
5.1.4.4	<i>Determinação de absorção de água</i> .....	66
5.1.4.5	<i>Determinação da densidade</i> .....	66
5.1.4.6	<i>Determinação do ângulo de contato</i> .....	67
5.1.4.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	67
5.1.4.8	<i>Análise Dinâmico-Mecânica</i> .....	67
5.1.4.9	<i>Análise de Resistência à flexão</i> .....	67
<b>5.2</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	68
<b>5.2.1</b>	<b>Caracterização dos poliuretanos</b> .....	68

5.2.1.1	<i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier</i> .....	68
5.2.1.2	<i>Teor de gel</i> .....	69
5.2.1.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	70
5.2.2	<b><i>Preparação dos biocompósitos</i></b> .....	71
5.2.3	<b><i>Caracterização dos biocompósitos</i></b> .....	72
5.2.3.1	<i>Densidade, absorção de água e teor de gel</i> .....	72
5.2.3.2	<i>Ângulo de contato</i> .....	73
5.2.3.3	<i>Análise Termogravimétrica</i> .....	74
5.2.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	76
5.2.3.5	<i>Análise Dinâmico Mecânica</i> .....	77
5.2.3.6	<i>Ensaio de resistência à flexão equibiaxial</i> .....	79
5.3	<b>Conclusões</b> .....	80
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	81
	<b>APÊNDICE A – PRIMEIRO ARTIGO PUBLICADO RELACIONADO À TESE</b> .....	90
	<b>APÊNDICE B – SEGUNDA ARTIGO PUBLICADO RELACIONADO À TESE</b> .....	91

## 1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PUs) são uma das classes mais versáteis de polímeros e são largamente utilizados em uma ampla gama de aplicações, tais como: tintas, revestimentos, adesivos, selantes, elastômeros, espumas, termoplásticos, isolamentos acústicos e térmicos, além de dispositivos para aplicações biomédicas (SOMARATHNA *et al.*, 2018). Esses polímeros são tradicionalmente obtidos a partir da combinação de polióis e diisocianatos, o que possibilita a obtenção de produtos com uma grande variedade de arquitetura estrutural (DAS; MAHANWAR, 2020).

Os PUs estão entre os polímeros mais consumidos no mercado, especialmente em aplicações que requerem alto desempenho, por apresentarem curto tempo de cura, resistência à tração, excelente adesão, durabilidade, resistência à abrasão, alta resistência química e boa estabilidade térmica (LIU *et al.*, 2019; SHEN *et al.*, 2019; PATIL *et al.*, 2020).

No entanto, a maior parte dos poliuretanos comerciais disponíveis ainda é produzida a partir de fontes petroquímicas (KHATOON *et al.*, 2021). Com a crescente conscientização sobre o desenvolvimento sustentável, a intensificação das regulamentações ambientais e a volatilidade dos preços do petróleo, tem sido cada vez maior o interesse por parte da indústria e da comunidade científica por alternativas sustentáveis que levem a materiais com propriedades similares ou melhoradas, quando comparados aos produtos tradicionais.

À vista disso, a valorização da biomassa vem ganhando destaque como uma oportunidade de utilização de matérias-primas renováveis para o desenvolvimento de produtos ambientalmente corretos, diminuindo os impactos causados pela geração de resíduos industriais e colaborando com o desenvolvimento sustentável.

Diante desse contexto, o líquido da casca da castanha-de-caju (*Anacardium Occidentale* L.) ganha destaque como uma matéria-prima renovável e abundante, caracterizando-se como a fonte natural mais rica em lipídeos fenólicos, produzido como um subproduto da indústria do agronegócio do caju e de baixo valor agregado (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017).

Em virtude de sua origem renovável, alta disponibilidade e a versatilidade estrutural dos seus constituintes, o LCC é uma matéria-prima bastante atrativa para o desenvolvimento de materiais poliméricos. Cardanol, um dos componentes do LCC tem sido frequentemente relatado na literatura em trabalhos de preparação de poliuretanos para diferentes aplicações, tais como: adesivos (CHUNG; SHIH; CHIU, 2019), espumas (HUO *et al.*, 2019), revestimentos

anticorrosivos (HU *et al.*, 2019), retardantes de chamas (MESTRY; KAKATKAR; MHASKE, 2019), dentre outras.

Embora a utilização do cardanol para a síntese de PUs venha apresentando resultados bastante promissores, a utilização do próprio LCC, sem separação dos seus constituintes, apresenta-se como uma alternativa muito mais atrativa, pois permite a obtenção de polímeros com uma maior variabilidade estrutural, além dos menores custos envolvidos ao utilizar uma matéria-prima sem processo de purificação. Do ponto de vista ambiental, a valorização direta do LCC também contribui para a redução dos impactos negativos associados à poluição ambiental causada pelo descarte de resíduos industriais. Entretanto, o uso do próprio LCC ao invés de cardanol para o desenvolvimento de poliuretanos tem sido pouco explorado na literatura.

Diante da oportunidade de valorização da biomassa como matéria-prima renovável para a produção de materiais de valor agregado, este trabalho propõe a valorização direta do LCC para o desenvolvimento de PUs através de uma rota sintética desenvolvida em três etapas: (1) epoxidação do LCC com ácido peracético formado *in situ*; (2) síntese de novos polióis a partir da abertura do anel oxirânico utilizando etanol e etilenoglicol; (3) preparação de PUs a partir da combinação dos polióis com diisocianato de tolueno (TDI) em diferentes proporções NCO:OH. A fim de investigar o potencial dos PUs de LCC para aplicações que requeiram alta performance, os PUs foram preparados e aplicados como adesivos para madeira (seção 4) e combinados com a biomassa da casca do coco para a fabricação de compósitos poliméricos (seção 5).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Biomassa e desenvolvimento sustentável

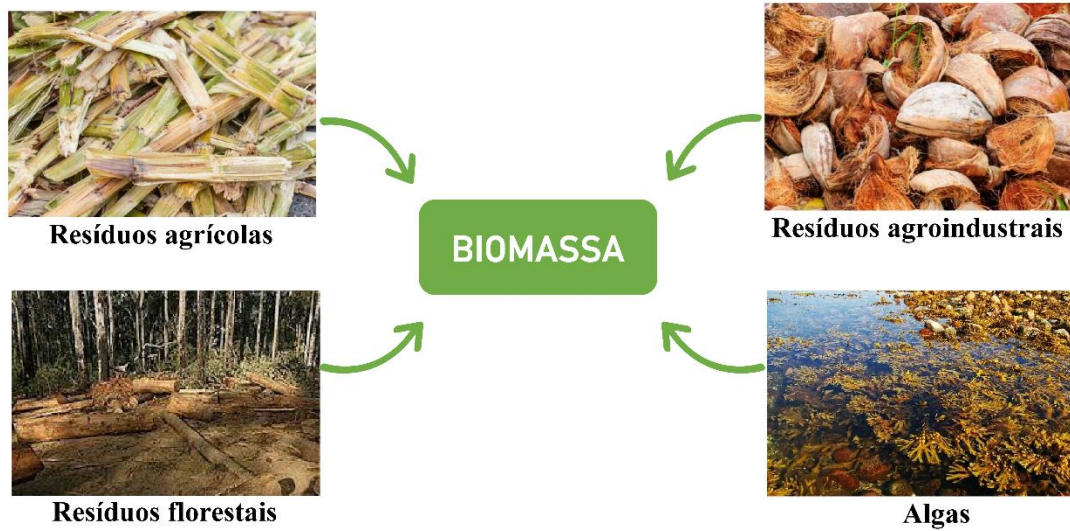
O crescente desenvolvimento industrial focado principalmente em acompanhar o crescimento da população mundial e suprir a alta demanda por bens de consumo e energia tem gerado relevantes discussões a nível global em razão dos impactos sociais e ambientais causados especialmente pelo uso de combustíveis fósseis. A instabilidade dos preços desses recursos, a origem não-renovável, as mudanças climáticas e a poluição ambiental são alguns dos fatores que têm impulsionado a busca por alternativas sustentáveis (GÜNEY; KANTAR, 2020; OKOLIE *et al.*, 2022).

O desenvolvimento sustentável tem como fundamento atender as necessidades da geração atual sem comprometer os recursos necessários para satisfazer as necessidades das gerações futuras, através de um equilíbrio entre o progresso social, econômico e a conservação ambiental (ASGHAR *et al.*, 2023). Diante desse desafio, a valorização da biomassa vem ganhando cada vez mais visibilidade como uma oportunidade de utilização de recursos renováveis para a fabricação de materiais ambientalmente corretos.

Por definição, biomassa é um material orgânico de origem vegetal ou animal que pode ser utilizado para gerar energia. É considerada um recurso renovável, pois tem origem em fontes que podem se regenerar ao longo do tempo através de práticas sustentáveis. A biomassa apresenta ampla disponibilidade em diversas partes do planeta e pode ser obtida a partir de culturas alimentares (cana-de-açúcar, milho, girassol etc.), resíduos agrícolas, florestais e agroindustriais, algas e plantas aquáticas, dentre outras (Figura 1) (NING *et al.*, 2021; SARANAVAN *et al.*, 2022).

Em virtude da abundância, enorme variabilidade química e por não competir com as culturas alimentícias, a biomassa de resíduos agrícolas e agroindustriais apresenta-se como uma fonte promissora de matéria-prima renovável para a produção de energia, biocombustíveis e para o desenvolvimento de produtos de valor agregado (OKOLIE *et al.*, 2022). Além disso, a utilização da biomassa de resíduos contribui para reduzir a poluição ambiental causada pela geração de subprodutos industriais, diminuir a dependência de combustíveis fósseis, além de contribuir para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa (DESSIE *et al.*, 2020).

Figura 1 – Tipos de biomassa.



Fonte: Elaborada pela autora.

O agronegócio brasileiro, responsável por gerar empregos, renda e alimentos para a população, é reconhecido como um dos setores que mais contribui para a economia nacional. Segundo projeções do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), o agronegócio deverá ser um dos setores responsáveis por impulsionar o crescimento da economia brasileira em 2023, com expectativa de crescimento de 11,3% do Produto Interno Bruto (PIB) do setor (IPEA, 2023). Por outro lado, as atividades agrícolas e de beneficiamento agroindustrial são responsáveis por gerar grandes volumes de biomassa residual.

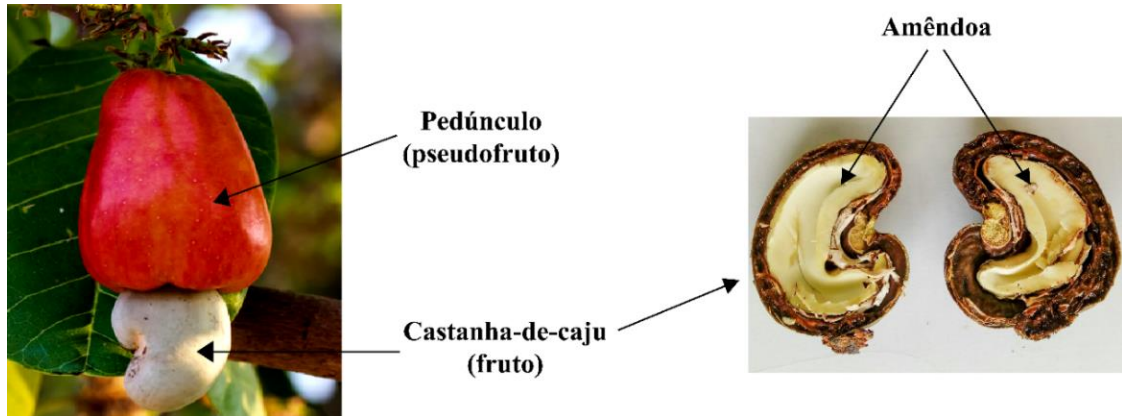
Em vista disso, o Brasil é um país com enorme potencial para explorar a utilização de matérias-primas renováveis através da biomassa residual do agronegócio. No entanto, é importante ressaltar que a utilização da biomassa por si só não necessariamente implica em uma prática sustentável. Na realidade, o aproveitamento desses resíduos como fonte de matéria-prima deve requerer a sua utilização direta ou um mínimo de etapas necessárias para a sua conversão em novos produtos, além de demandar baixo consumo de energia, solventes orgânicos e reagentes químicos.

## 2.2 Líquido da Casca da Castanha-de-Caju

O cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) é uma árvore perene, nativa do nordeste brasileiro e amplamente cultivada em países de clima tropical e subtropical (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017). Conforme ilustrado na Figura 2, o fruto do cajueiro é constituído basicamente de duas partes: o pedúnculo (pseudofruto), parte comestível *in natura*, utilizada na

fabricação de sucos, doces, licores, refrigerantes, dentre outros; e a castanha-de-caju (verdadeiro fruto), da qual é extraída a amêndoa, produto de elevada importância comercial, responsável pelo agronegócio do caju (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Figura 2 – Caju e castanha-de-caju.

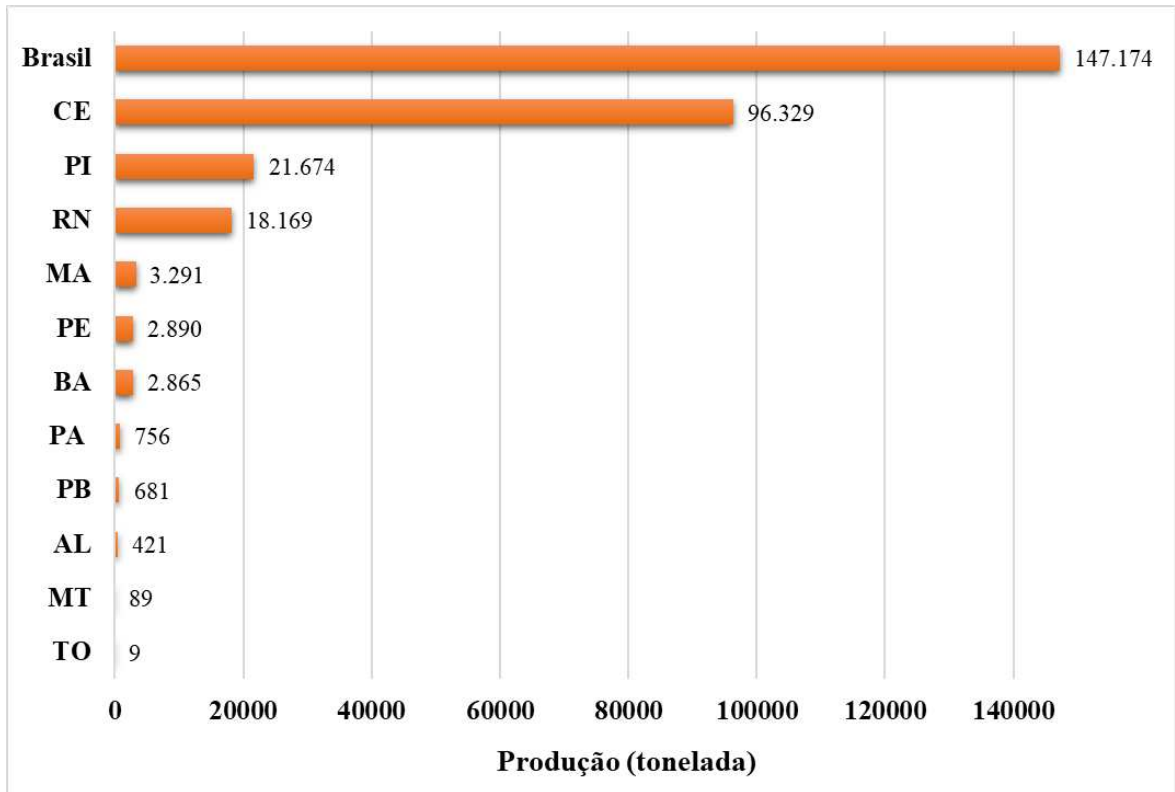


Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os últimos dados divulgados pela Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), a produção mundial de castanha-de-caju foi avaliada em cerca de 3,7 milhões de toneladas no ano de 2021 (FAOSTAT, 2021a). Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) referente à safra de 2022, a produção de castanha-de-caju no Brasil atingiu aproximadamente 147 mil toneladas (Figura 3) (IBGE, 2022a).

No Brasil, a cajucultura é uma atividade agrícola de grande importância socioeconômica, por gerar empregos e renda para pequenos e grandes produtores, principalmente na região Nordeste, a qual detém cerca de 99% da produção de castanha-de-caju do país, com 426.809 hectares de área cultivada. Dentre os principais produtores, o estado do Ceará responde por cerca de 65% da produção nacional, seguido do Piauí (15%) e Rio Grande do Norte (12%) (IBGE, 2022a).

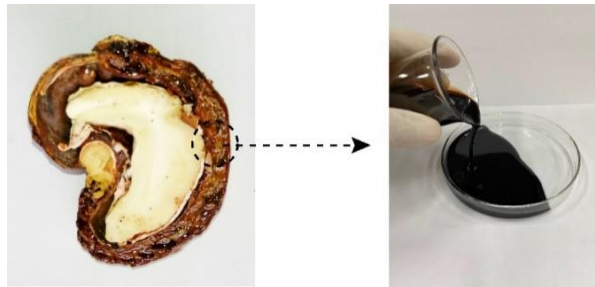
Figura 3 – Produção nacional de castanha-de-caju.



Fonte: IBGE, 2023.

Do ponto de vista econômico, a cadeia produtiva do caju é destinada principalmente à exportação da amêndoa, gerando receitas anuais em torno de 60 milhões de dólares (CONAB, 2022). Em paralelo, o processo de beneficiamento da castanha produz o líquido da casca da castanha-de-caju (LCC), um óleo marrom avermelhado escuro, viscoso e cáustico, encontrado no mesocarpo esponjoso que recobre as amêndoas e que representa cerca de 25% da massa da castanha (Figura 4) (MGAYA *et al.*, 2019).

Figura 4 – Castanha-de-caju e LCC.

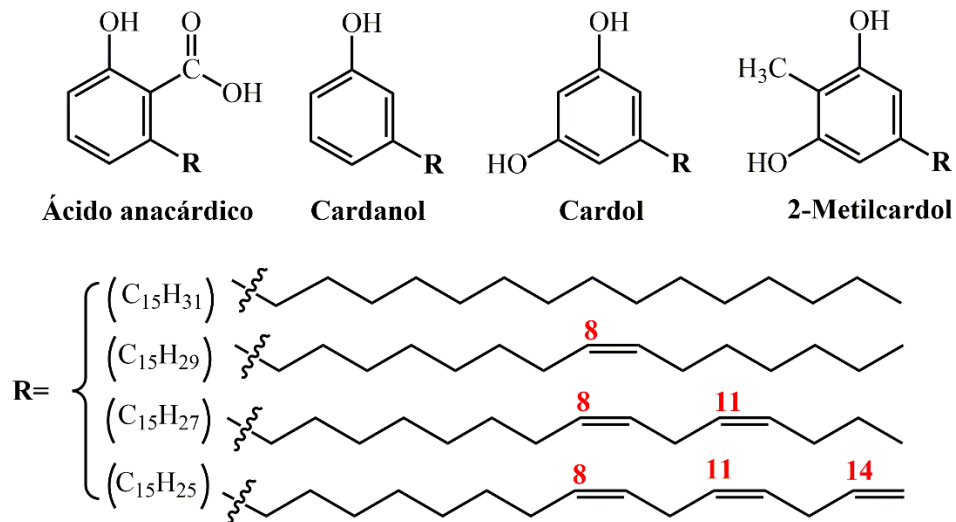


Fonte: Elaborada pela autora.



O LCC é considerado a fonte natural mais rica em lipídeos fenólicos, constituído majoritariamente de uma mistura de ácido anacárdico, cardol, cardanol e 2-metilcardol, em diferentes proporções. Esses compostos apresentam uma longa cadeia lateral com 15 átomos de carbonos na posição *meta* do anel aromático, podendo ser saturada ou insaturada, com até três insaturações do tipo *cis*, conforme representado na Figura 5 (CAILLOL, 2018).

Figura 5 – Principais constituintes do LCC.

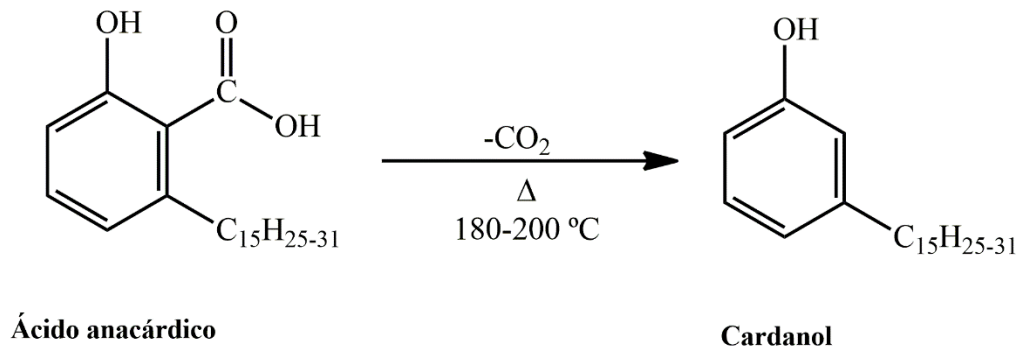


Fonte: Elaborada pela autora.

Em geral, o LCC pode ser extraído das cascas das castanhas-de-caju através de três métodos: extração com solvente, extração térmica e extração mecânica. De acordo com o processo de obtenção empregado, o LCC pode apresentar proporções químicas distintas entre os seus constituintes, sendo classificado em dois tipos: natural e técnico.

O LCC natural é obtido através de processo de extração por solvente e apresenta como componentes majoritários ácido anacárdico (60-70%), cardol (10-20%), cardanol (3-10%) e traços de 2-metilcardol. O LCC técnico (LCC-t) é obtido pela torrefação das castanhas, através de um processo térmico, no qual são empregadas elevadas temperaturas (180-190 °C). Nessas condições, o ácido anacárdico sofre descarboxilação (Figura 6), levando à formação de cardanol como constituinte majoritário (60-70%), além de cardol (10-20%), traços de 2-metilcardol e de materiais poliméricos (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017; MGAYA *et al.*, 2019). No Brasil, as indústrias de processamento da castanha empregam um processo térmico-mecânico, levando à produção de LCC-t como um subproduto industrial.

Figura 6 – Descarboxilação do ácido anacárdico.



Fonte: Elaborada pela autora.

O LCC caracteriza-se como uma matéria-prima alternativa para preparação de diferentes classes de compostos em virtude da grande versatilidade estrutural dos seus componentes, pois tanto a porção fenólica quanto a cadeia alifática podem ser modificadas por meio de diversas reações químicas. Por ser o componente majoritário do LCC técnico, o cardanol tem sido amplamente relatado como material de partida para diversas aplicações, tais como: compósitos (VACCHE; VITALE; BONGIOVANNI, 2019), plastificantes (YAO *et al.*, 2017), retardantes de chamas (MESTRY; KAKATKAR; MHASKE, 2019), benzoxazinas (PEREIRA *et al.*, 2019), revestimentos (DA SILVA *et al.*, 2020), dentre outras.

Por outro lado, as técnicas de extração e purificação do cardanol ainda apresentam grandes desvantagens. O processo de destilação, principal método comercial de extração do cardanol a partir do LCC-t, envolve alto consumo de energia e as condições empregadas neste método (200-240 °C sob pressão reduzida até 5 mm Hg) podem resultar em um produto com material polimerizado (SANJEEVA *et al.*, 2014; VISWALINGAM; SOLOMON, 2013).

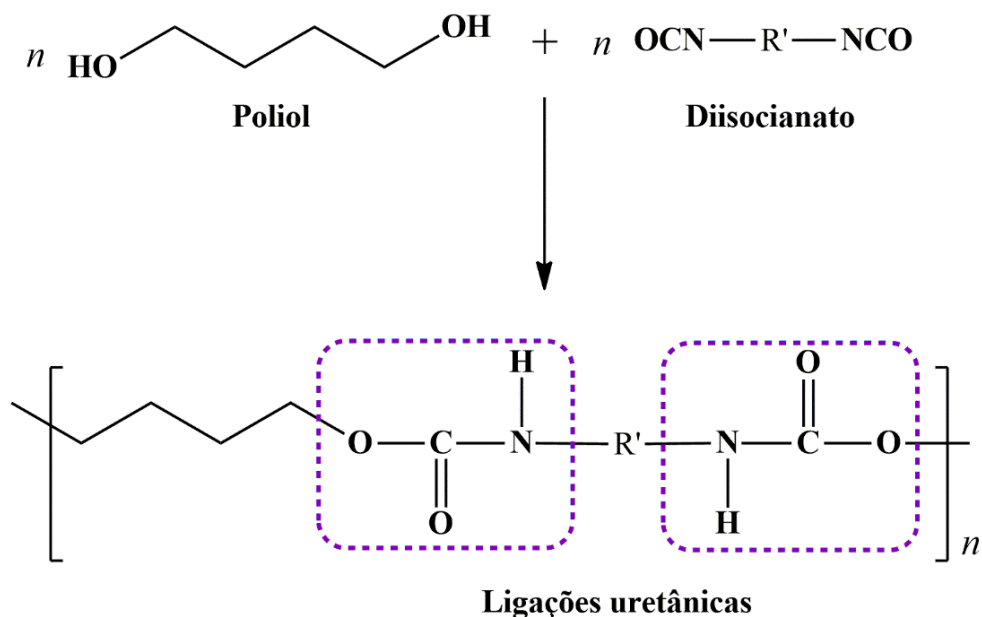
A cromatografia em coluna é um procedimento eficiente para isolar cardanol com elevada pureza (YULIANA; TRAN-THI.; JU, 2012). No entanto, esse método é inviável para produção em larga escala devido aos altos custos necessários, em virtude das grandes quantidades de sílica e de solventes utilizados, além do longo tempo demandado nesse processo (LOMONACO; MELE; MAZZETTO, 2017).

Assim, o uso direto do LCC-t sem processo de separação dos seus componentes apresenta-se como uma alternativa promissora e de baixo custo para o desenvolvimento de materiais ambientalmente corretos. Por ser um óleo vegetal não comestível, a utilização do LCC-t como matéria-prima não compromete a cadeia de abastecimento alimentar em contraste com outras fontes renováveis, como óleos vegetais comestíveis.

### 2.3 Poliuretanos

Os poliuretanos são uma classe versátil de polímeros formados a partir da reação de poliadição entre polióis e diisocianatos (ou poliisocianatos), que se ligam através de ligações uretânicas (Figura 7). Dependendo da aplicação, as formulações dos PUs podem ser combinadas com outros reagentes, como: extensores de cadeia, retardantes de chamas, agentes de cura, surfactantes e catalisadores (SAWPAN, 2018).

Figura 7 – Representação de formação de poliuretano.



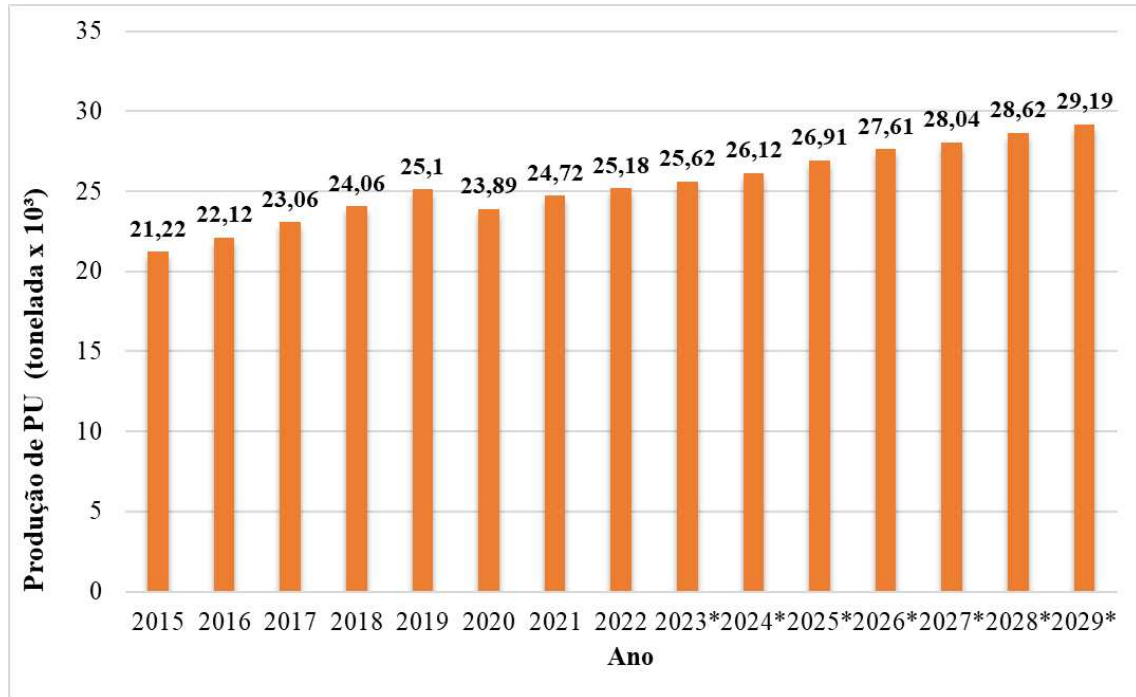
Fonte: Elaborada pela autora.

O primeiro relato de síntese de PU é atribuído ao cientista alemão Otto Bayer, em meados da década de 1930 (BAYER *et al.*, 1937). Durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945), esses polímeros foram produzidos em larga escala como um substituto da borracha (WENDELS, AVÉROUS, 2021). Desde então, os PUs têm ganhado grande importância comercial sendo amplamente empregados nos mais variados segmentos, como por exemplo: construção civil, indústria moveleira, calçados, embalagens, carpetes, interiores de veículos e assentos de automóveis (BRZESKA; PIOTROWSKA-KIRSCHLING, 2021).

A demanda por materiais à base de PUs tem crescido ao longo dos anos, o que os colocam na posição do sexto tipo de polímero mais produzido no mundo, com produção anual

de cerca de 24 milhões de toneladas. Estima-se que a produção global de PUs deverá atingir cerca de 29 milhões de toneladas até 2029 (Figura 8) (STATISTA, 2023).

Figura 8 – Volume do mercado mundial de poliuretano no período de 2015-2025, com previsão até 2029.



Fonte: STATISTA, 2023.

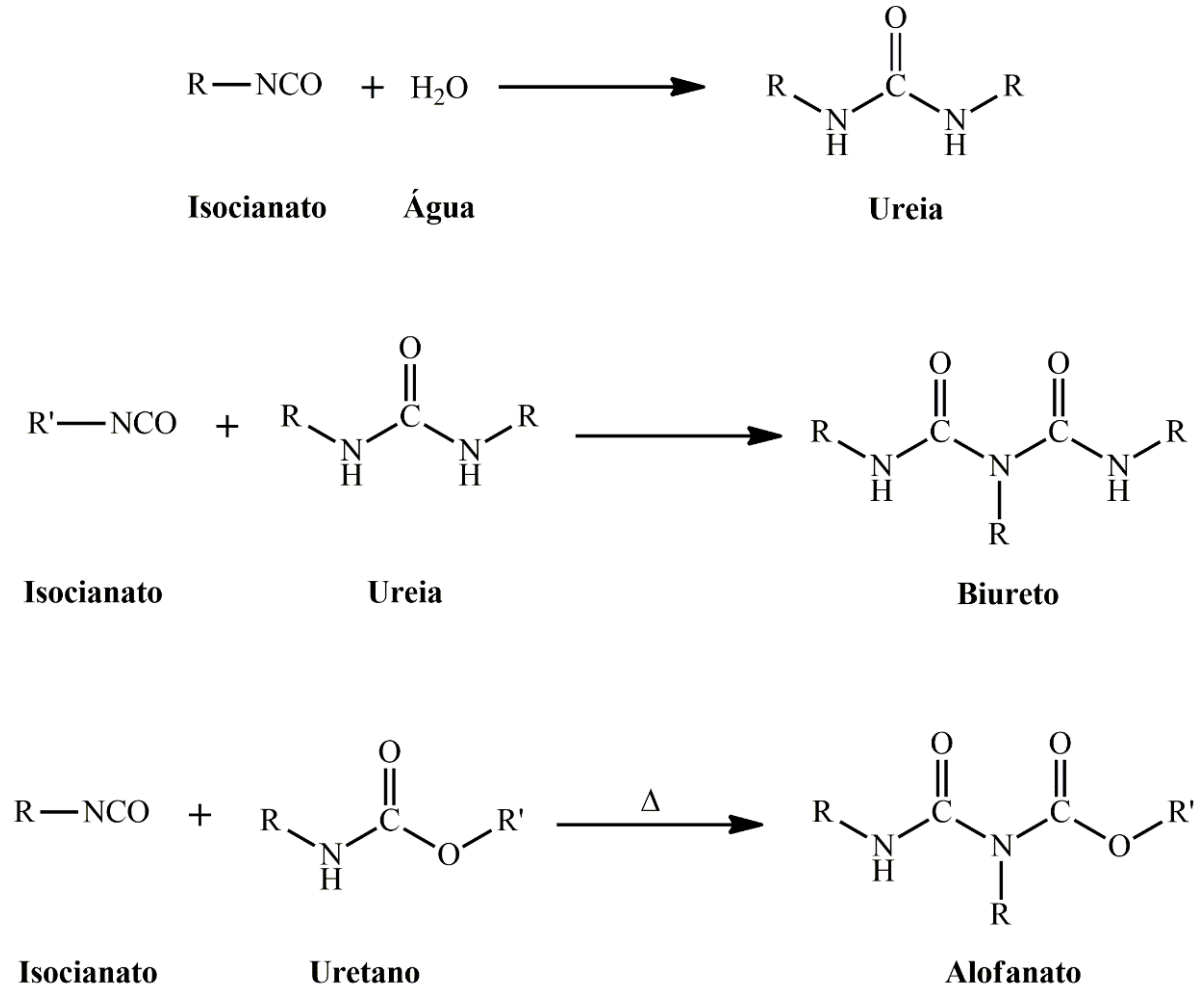
De acordo com o instituto de pesquisa de mercado Grand View Research, o mercado global de poliuretanos é voltado principalmente para a produção de espumas rígidas e flexíveis, revestimentos, elastômeros, adesivos e selantes, com mercado global avaliado em 75,19 bilhões de dólares em 2022 e com expectativa de crescimento a uma taxa anual de 4,4% de 2023 a 2030 (GRAN VIEW RESEARCH, 2023).

A grande versatilidade da síntese de PUs permite modelar suas estruturas de acordo com as necessidades de aplicação. A natureza química e a morfologia dos reagentes de partida utilizados definem as características e propriedades dos materiais resultantes. Os polióis atuam como o agente nucleofílico e seus segmentos alifáticos são responsáveis pela flexibilidade dos polímeros, enquanto os isocianatos atuam como o agente eletrofílico, uma vez que o átomo de carbono ligado à dois átomos altamente eletronegativos (N e O) apresenta alta deficiência eletrônica (DAS; MAHANWAR, 2020).

Durante a formação dos PUs também ocorrem algumas reações secundárias que podem contribuir para a reticulação desses polímeros. Na presença de umidade, isocianatos reagem produzindo ureia. Em paralelo, o excesso de isocianato reage com a ureia formada para

formar biuretos. Em altas temperaturas (>110 °C), o excesso de isocianato pode ainda reagir com um grupo uretano levando à formação de alofanatos (Figura 9) (SINGH *et al.*, 2020).

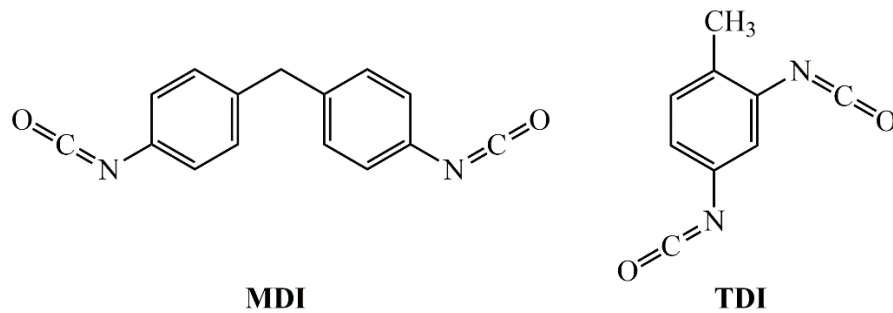
Figura 9 – Reações secundárias formadas durante a síntese de poliuretanos.



Fonte: Elaborada pela autora.

Atualmente, a maior parte dos PUs disponíveis é fabricada a partir de polióis e isocianatos oriundos de fontes não-renováveis. Em relação aos isocianatos, o MDI (4,4-difenilmetano diisocianato) e o TDI (diisocianato de tolueno) (Figura 10) representam cerca de 90% dos diisocianatos consumidos na indústria de poliuretanos. Esses compostos são amplamente utilizados na síntese dos PUs por serem aromáticos e apresentarem alta reatividade, além de conferirem rigidez e propriedades retardantes de chamas aos materiais resultantes (FURTWENGLER; AVÉROUS, 2018; SHEN *et al.*, 2019).

Figura 10 – Isocianatos aromáticos.



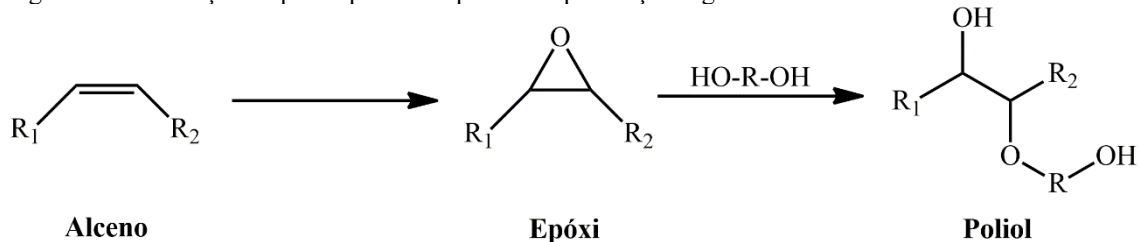
Fonte: Elaborada pela autora.

## 2.4 Polióis para a produção de poliuretanos

Polióis são compostos que apresentam dois ou mais grupos hidroxilas em suas estruturas e podem ser sintetizados através de reações de transesterificação, metátese, hidroformilação, ozonólise e epoxidação seguida de abertura de anel (KHATOON *et al.*, 2021). Os polióis são largamente utilizados como precursores para a preparação de poliuretanos, sendo comumente classificados em dois principais grupos: poliéteres e poliésteres.

Os polióis poliéteres constituem o grupo de polióis mais utilizados na indústria de PUs e são geralmente obtidos a partir da reação de abertura de epóxido (Figura 11). Um método bastante utilizado em escala industrial consiste na epoxidação de ligações C=C de óleos vegetais, seguida de reação de abertura do anel oxirânico por agentes nucleofílicos, os quais podem ser desde moléculas simples como a água, quanto moléculas mais complexas, como álcoois, aminas e ácidos carboxílicos. Esse procedimento possibilita a obtenção de uma variedade de estruturas dependendo do nucleófilo utilizado, além de ser simples e de baixo custo (PROCIAK *et al.*, 2018).

Figura 11 – Formação de polioli poliéter a partir de epoxidação seguida de abertura de anel.

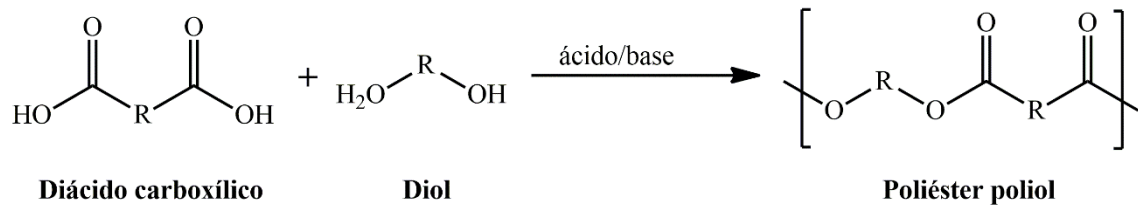


Fonte: Elaborada pela autora.

Os polióis poliésteres são geralmente produzidos a partir da reação de policondensação de diácidos carboxílicos e dióis (Figura 12). Em geral, esses polióis são menos

utilizados para preparação de poliuretanos comerciais, em comparação com os polióis poliéteres, devido ao maior custo e por apresentarem menor resistência à hidrólise e menor funcionalidade (DAS; MAHANWAR, 2020).

Figura 12 – Formação de poliól poliéster.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tendo em vista que polímeros biobaseados são polímeros em que pelo menos uma parte é oriunda da biomassa e com a crescente demanda do consumo de poliuretanos, a utilização de polióis obtidos a partir de matérias-primas renováveis tem sido uma alternativa cada vez mais explorada (FURTWENGLER; AVÉROUS, 2018).

Visando minimizar o uso de reagentes oriundos de fontes petroquímicas, os óleos vegetais têm se tornado as fontes alternativas mais exploradas para obtenção de polióis, por serem renováveis, versáteis e biodegradáveis. Vários trabalhos relatam o uso de óleos vegetais para obtenção de polióis utilizados na preparação de poliuretanos biobaseados, tais como: óleos de mamona (ZHANG *et al.*, 2019), soja (BHOYATE *et al.*, 2018), girassol (DOLEY; DOLUI, 2018), milho (KASPRZYK; DATTA, 2019), palma (POLACZEK *et al.*, 2021), colza (PROCIAK *et al.*, 2018), jojoba (MOKHTARI *et al.*, 2019), dentre outros.

Polióis obtidos a partir de matérias-primas sustentáveis também têm despertado grande atenção da indústria química. Atualmente, algumas empresas têm comercializado poliuretanos biobaseados, preparados a partir de polióis de fontes renováveis, para aplicações como revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros, além da produção de espumas rígidas e flexíveis, (SARDON *et al.*, 2021). A Tabela 1 resume os principais produtores de polióis de origem renovável e seus respectivos produtos e aplicações.

Tabela 1 – Principais empresas produtoras de polióis renováveis em 2021 e seus respectivos produtos.

<b>Empresa</b>	<b>Produto</b>	<b>Matéria-prima</b>	<b>Valor de OH<sup>a</sup></b>	<b>Aplicação</b>
<b>Alberdingk Boley</b>	Albodur®	Mamona	-	CASE <sup>b</sup>
<b>BASF</b>	Sovermol®	Soja	145-460	Diversos
<b>Cardolite</b>	NX	Cardanol	175-200	CASE
<b>Cargill</b>	BiOH®	Soja	40-68	CASE, PUs rígidos
<b>Croda</b>	Priplast™	Diversos	56-71	CASE
<b>Eagle chemicals</b>	T series	Mamona	102-168	PU flexíveis
<b>Emery oleochemicals</b>	Emerox®	Palma	50-370	CASE, PUs flexíveis
<b>ExaPhen</b>	XFN	Cardanol	180-550	CASE e PUs rígidos
<b>Itoh oil chemicals</b>	Uric	Mamona	90-340	CASE e PUs rígidos
<b>NivaPol</b>	Polem A	Mamona	160-330	CASE e PUs rígidos
<b>Oléon</b>	Radia	Diversos	28-73	CASE e PUs rígidos
<b>Palmer International</b>	Perreniol™	Cardanol	430-470	PU rígidos
<b>Polylabs</b>	BioPolyol	Colza	360-410	PU rígidos
<b>Stahl</b>	Relca Bio®	Colza	56-120	PU flexíveis
<b>Vertellus</b>	Polycin™	Mamona	52-160	CASE

<sup>a</sup> valor expresso em mg KOH/g amostra; <sup>b</sup> CASE – revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros.

Fonte: Adaptada de Sardon *et al.*, 2021.

Diante desse contexto, o LCC apresenta-se como uma matéria-prima alternativa bastante interessante para a síntese de polióis para o desenvolvimento de poliuretanos. Chung *et al.* (2019) relataram o uso de um diol à base de cardanol como um precursor para a preparação de adesivos de PU para a colagem de placas de aço. Os materiais resultantes mostraram boa resistência à tração e excelente resistência à hidrólise. Shaily *et al.* (2022) recentemente relataram o desenvolvimento de novos revestimentos de poliuretano a partir da combinação de uma resina novolac de LCC com TDI, em diferentes proporções NCO:OH. Os revestimentos

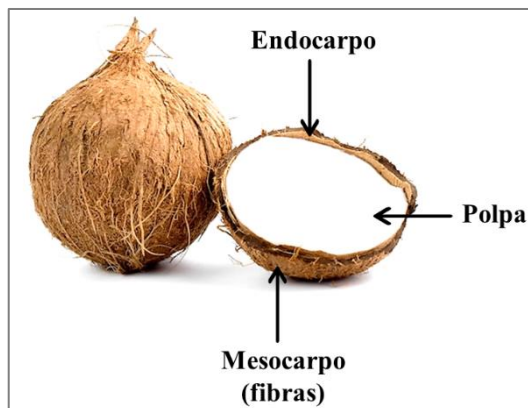


obtidos apresentaram excelente adesão, resistência química em diferentes ambientes químicos, boa estabilidade térmica e propriedades anticorrosivas. Esses trabalhos reforçam o grande potencial de polióis de LCC para o desenvolvimento de poliuretanos para aplicações que exijam alta performance.

## 2.5 Biomassa do coco (*Cocos nucifera* L.)

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é uma árvore perene pertencente à família Arecaceae e amplamente cultivada em países de clima tropical e subtropical. O coco, fruto do cajueiro, é constituído basicamente por uma camada fibrosa (mesocarpo), uma camada intermediária rígida que envolve a parte comestível (endocarpo) e uma camada interna comestível, a polpa (Figura 13).

Figura 13 – Estrutura do coco seco.



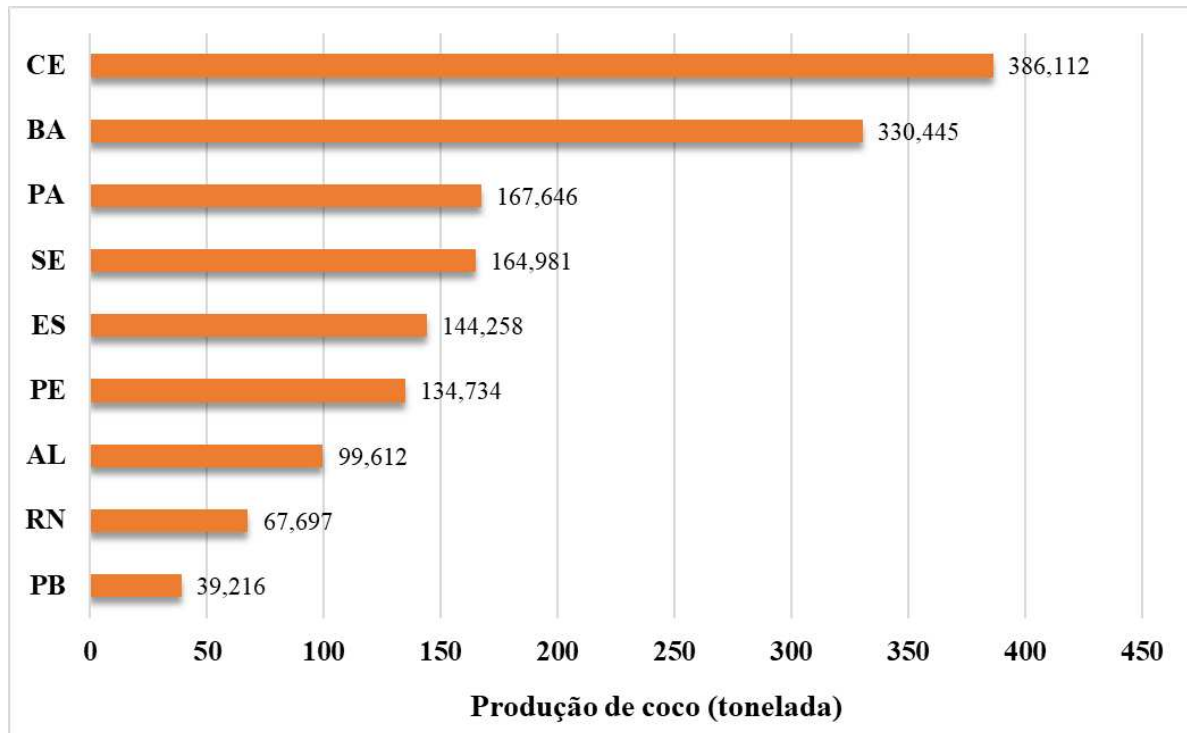
Fonte: Elaborada pela autora.

Do ponto de vista econômico, a coicultura é destinada principalmente ao mercado do coco verde e do coco seco. No início da maturação, o coco na sua forma verde é coletado principalmente para extração da água, a qual é amplamente comercializada. No final da maturação o coco seco é coletado para extração da polpa, a qual pode ser consumida *in natura* ou processada para obtenção de diversos produtos alimentícios, como leite de coco, biscoitos, doces, bolos, sorvetes, iogurtes, óleo de coco, dentre outros.

Segundo os últimos dados divulgados pela FAO, a produção mundial de coco atingiu cerca de 63 milhões de toneladas em 2021, sendo o Brasil responsável por produzir cerca de 2,4 milhões de toneladas e ocupando a quinta posição dentre os maiores produtores mundiais, atrás da Indonésia, Filipinas, Índia e Sri Lanka (FAOSTAT, 2021b). No âmbito

nacional, a região Nordeste é responsável por cerca de 75% da produção nacional. Em 2020, o Ceará tornou-se o maior produtor de coco do Brasil e atualmente responde por cerca de 24% (386.112 toneladas) da produção nacional, seguido da Bahia, com 330.445 toneladas (20%) e do Pará, com 167.646 toneladas (10%), conforme representado pela Figura 14 (IBGE, 2022b).

Figura 14 – Principais estados produtores de coco no Brasil.



Fonte: IBGE, 2022b.

Apesar da cultura do coco ser uma atividade de grande relevância socioeconômica, ainda enfrenta grandes desafios relacionados à geração de resíduos sólidos, visto que o mercado é destinado principalmente à extração da água e beneficiamento da polpa. Após processamento, as cascas fibrosas são geralmente descartadas e levam de oito a dez anos para se decompor na natureza, formando montanhas de lixões (Figura 15), ou são subaproveitadas como combustíveis em fornos industriais (MARAFON *et al.*, 2019).

As cascas do coco podem ser melhor reaproveitadas e utilizadas como fonte de matéria-prima renovável para o desenvolvimento de produtos de valor agregado. As fibras das cascas do coco seco (FC) são bastante atrativas por apresentarem baixo custo, disponibilidade, baixa densidade, alto alongamento na ruptura e baixa elasticidade (GIRIJAPPA *et al.*, 2019). Essas propriedades são associadas à composição lignocelulósica das fibras da casca do coco, as

quais são constituídas majoritariamente por lignina, celulose e hemicelulose (NASCIMENTO; PEREIRA, AVELINO, 2021).

Figura 15 – Resíduos sólidos do coco.



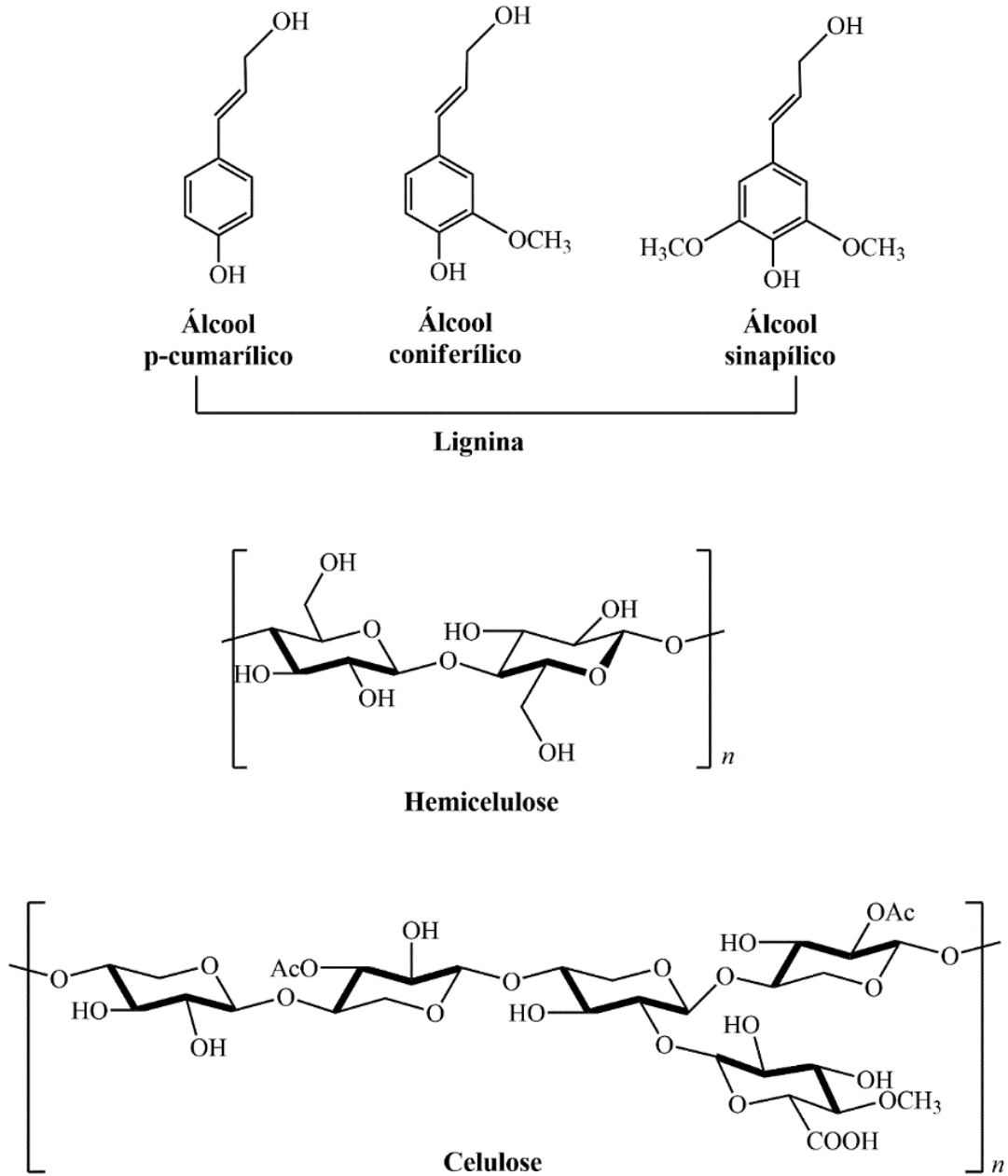
Fonte: <https://www.indiamart.com/proddetail/coconut-shell-15654937930.html>, acessado em 25/06/2023.

A celulose e a hemicelulose são polissacarídeos, enquanto a lignina é caracterizada como um polímero tridimensional amorfo formado por três tipos de unidades fenilpropanóides derivadas dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico, conforme ilustrado na Figura 16 (NING *et al.*, 2021). Quando comparadas à outras fibras naturais, as fibras da casca do coco apresentam maior teor de lignina e menores percentuais de celulose e hemicelulose, o que as tornam mais interessantes para aplicações que exijam alto desempenho mecânico (GIRIJAPPA *et al.*, 2019).

Vários trabalhos têm demonstrado o potencial da fibra da casca do coco como reforço para fabricação de compósitos poliméricos, utilizando diferentes matrizes, tais como: epóxi (MISHRA *et al.*, 2021), ácido polilático (DANGE; GNANAMOORTHY, 2023), polipropileno (ZAMAN; KHAN; CHOWDHURY, 2023) e poliuretano (FARIA *et al.*, 2020). Por apresentar uma composição química rica em sítios ativos, a fibra do coco pode ser explorada

e combinada com matrizes de poliuretano a fim de produzir materiais de acordo com as propriedades desejadas.

Figura 16 – Estruturas dos constituintes majoritários das fibras da casca do coco.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Geral

Desenvolver novos poliuretanos a partir da valorização direta do LCC e avaliar o potencial dos polímeros resultantes em aplicações como adesivos de madeira e compósitos poliméricos.

#### 3.2 Específicos

Caracterizar o LCC técnico através das técnicas de FT-IR, CG-EM, RMN de  $^1\text{H}$ , índice de iodo (I) e valor de hidroxilas (OH);

Epoxidar o LCC técnico e caracterizar o LCC epoxidado através das técnicas de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  e determinação do teor de anéis oxirânicos (EC) e índice de iodo;

Sintetizar polióis a partir do LCC epoxidado e caracterizá-los através das técnicas de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$ , teor de epóxi e valor de OH;

Preparar poliuretanos a partir dos polióis de LCC e TDI, em diferentes razões NCO:OH (0,75; 1,0; 1,5 e 2,0) e caracterizá-los através das técnicas de FT-IR, TGA e determinar o teor de gel;

Aplicar os PUs de LCC em madeira e investigar as propriedades mecânicas dos adesivos através de ensaios de resistência ao cisalhamento em Máquina Universal de Ensaios (EMIC);

Fabricar compósitos poliméricos a partir dos PUs de LCC e fibra da casca do coco seco;

Caracterizar os compósitos fabricados através de determinação de densidade aparente, absorção de água, teor de gel e ângulo de contato.

Investigar o comportamento térmico dos compósitos através de análises de TGA e as propriedades dinâmico-mecânicas através de análises de DMA;

Avaliar o desempenho mecânico dos compósitos através de ensaios de resistência à flexão equibiaxial em EMIC.

## 4 PREPARAÇÃO DE POLIURETANOS A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU E APLICAÇÃO COMO ADESIVOS PARA MADEIRA

### 4.1 Metodologia

#### 4.1.1 Materiais

O líquido da casca da castanha-de-caju foi cedido pela empresa Amêndoas do Brasil LTDA (Fortaleza – CE, Brasil). Os seguintes reagentes foram usados conforme recebidos por LabSynth (Brasil): acetato de etila, acetona, ácido acético, ácido fórmico (85%), amberlite IR-120H, amido solúvel, anidrido acético, bicarbonato de sódio, butanol, etanol, etilenoglicol, fenolftaleína, hidróxido de sódio, metil etil cetona (MEK), peróxido de hidrogênio (35%), piridina, sulfato de sódio anidro e tiosulfato de sódio pentahidratado. Ácido sulfúrico (98%), ácido bromídrico (33%), cristal violeta (para microscopia), clorofórmio-d (99,96%) e diisocianato de tolueno (95%) foram obtidos de Sigma-Aldrich (EUA).

#### 4.1.2 Epoxidação do LCC

O LCC-E foi obtido segundo procedimento realizado por Da Silva *et al.* (2020), com algumas modificações. A metodologia consistiu na epoxidação do LCC com ácido peracético formado *in situ* por meio da reação entre ácido fórmico e peróxido de hidrogênio, catalisada por Amberlite IR 120H (Figura 17). A razão molar dos reagentes utilizada foi de 1:0,5: 3,3 (insaturação: ácido fórmico: peróxido de hidrogênio).

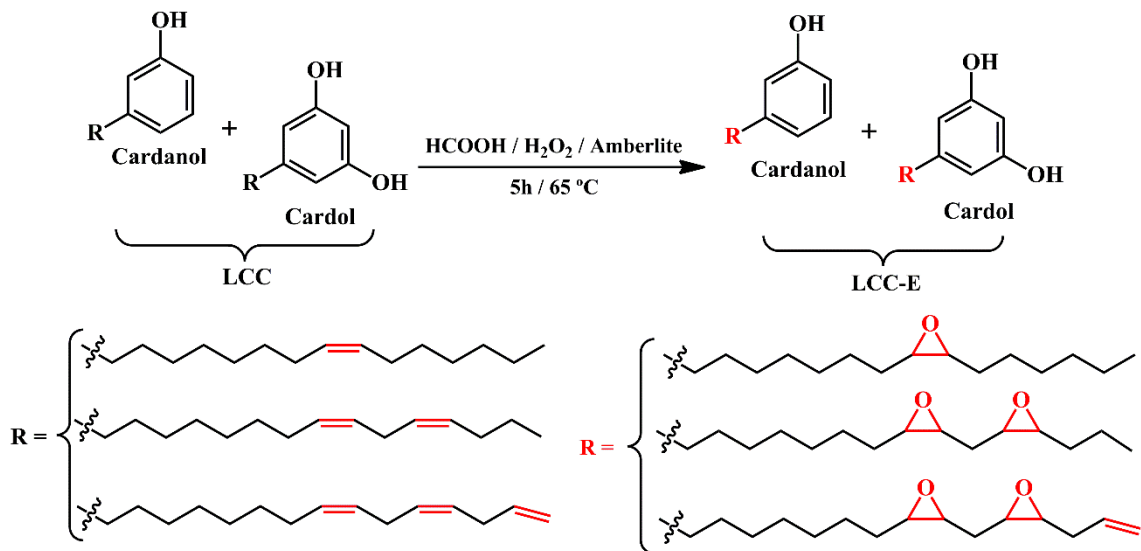
Em um béquer (1 L) foram pesados 100 g de LCC técnico (0,666 mol de insaturação) e acrescentados 14,8 mL de ácido fórmico (0,333 mol) e 20 g de Amberlite IR 120H (20% em massa de LCC). A mistura permaneceu sob agitação mecânica (80 rpm) por 10 minutos, em banho de gelo. Em seguida, foram adicionados 190 mL de peróxido de hidrogênio (2,22 mol) gota a gota, com auxílio de uma bureta, sob agitação constante. Após completa adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a mistura foi aquecida em banho de silicone a 65 °C e mantida, sob agitação mecânica (120 rpm), durante 5 horas. O progresso da reação foi acompanhado por Cromatografia em Camada Delgada (CCD). Ao término da reação, o produto reacional foi resfriado à temperatura ambiente e solubilizado em 200 mL de acetato de etila. A mistura foi filtrada a vácuo, para remoção do catalisador heterogêneo. O filtrado foi transferido para um funil de separação (2 L), neutralizado com solução saturada de bicarbonato de sódio e extraído

com acetato de etila (400 mL). A fase orgânica foi coletada, secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida. Após remoção do solvente, o **LCC-E** foi obtido como um óleo viscoso castanho-avermelhado e caracterizado pelas técnicas de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$ , índice de iodo e teor de epóxi.

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7,13 (t); 6,74 (d); 6,67 (d); 5,84 (m); 5,16 (m); 3,18 (m); 2,94 (m); 2,55 (t); 1,79 (m); 1,52 (m); 1,33 (m); 0,90 (m).

**FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3374; 2925; 2854; 1722; 1640; 1588; 1456; 1351; 1274; 1233; 1155; 1069; 997; 916; 872; 825; 774; 749; 723; 693; 629; 600; 559.

Figura 17 – Esquema reacional de epoxidação do LCC.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 4.1.3 Síntese dos polióis

#### 4.1.3.1 Síntese do LCC-Et

A síntese do LCC-Et foi realizada conforme representado na Figura 18. Em um balão de 100 mL, foram pesados 20 g de LCC-E e acrescentados 100 mL de etanol. Após completa solubilização, foi adicionado  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5% mol/mol de LCC-E) e a mistura permaneceu sob agitação magnética, à temperatura ambiente durante 10 minutos. A mistura foi aquecida a  $65\text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação magnética, durante 2 horas. O progresso da reação foi acompanhado por CCD. Após resfriada à temperatura ambiente, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação de 250 mL e neutralizada com solução saturada de bicarbonato de sódio (10 mL).

O produto foi extraído com acetato de etila. A fase orgânica foi coletada, secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida, obtendo o polioliol **LCC-Et** como um óleo castanho avermelhado, com rendimento de 98% em relação ao teor de epóxi do LCC-E. O produto foi caracterizado por FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$ , teor de epóxi e valor de hidroxila (valor de OH).

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7,12 (t); 6,73 (d); 6,65 (d); 5,84 (m), 5,11 (m); 4,25-3,34 (m); 2,82 (m); 2,55 (t); 1,59 (m); 1,38 (m), 1,31 (m), 0,88 (m).

**FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3353; 2925; 2854; 1734; 1637; 1588; 1456; 1370; 1340; 1275; 1235; 1154; 1073; 947; 913; 872; 779; 746; 723; 693; 651; 596; 554.

#### 4.1.3.2 Síntese do LCC-EG

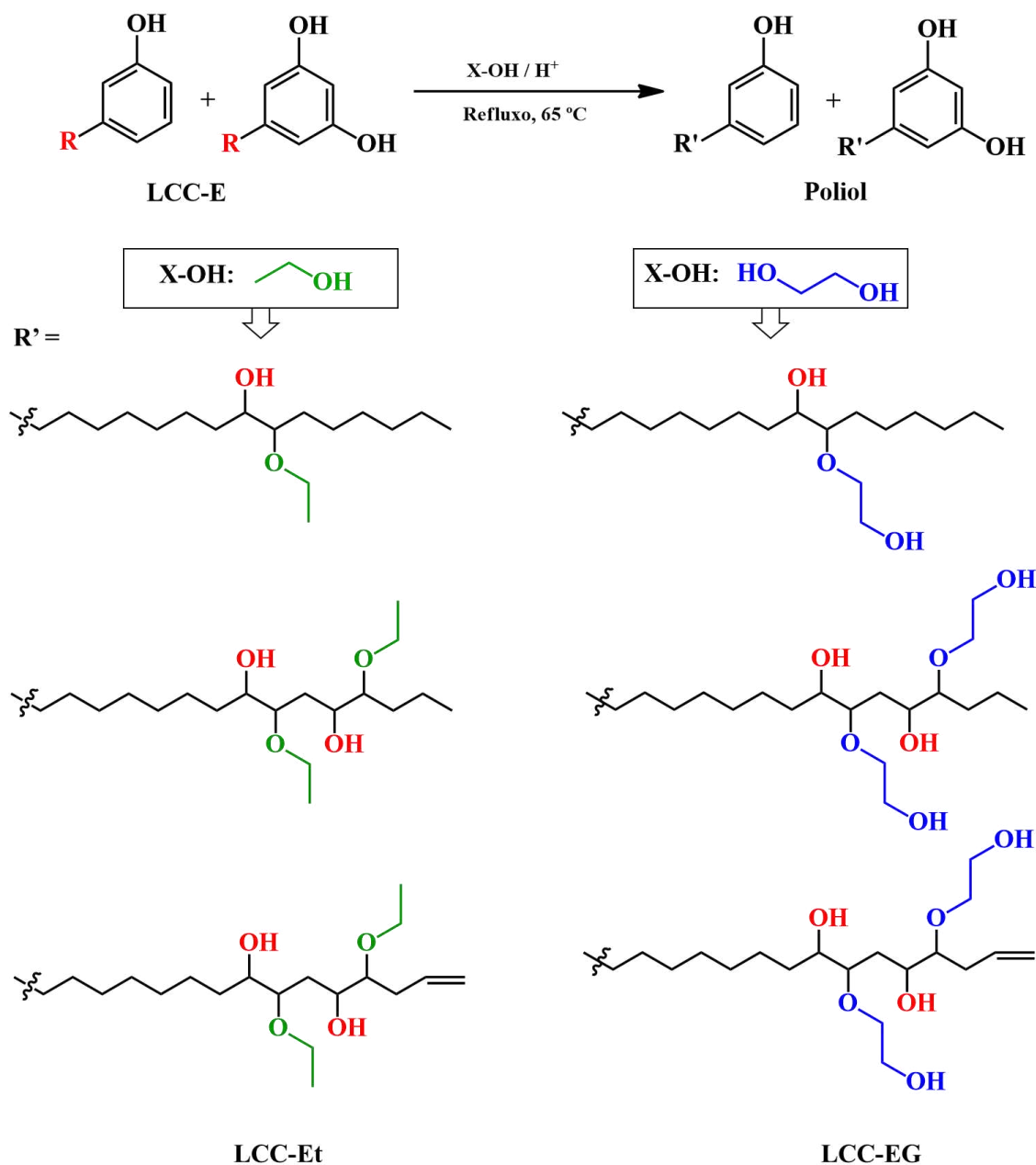
A síntese do LCC-EG foi realizada conforme ilustrado na Figura 18. Em um balão de 250 mL, foram pesados 20 g de LCC-E e solubilizados em 50 mL de acetato de etila. Após completa solubilização, foi adicionado  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5% mol/mol de LCC-E) e a mistura permaneceu sob agitação magnética, à temperatura ambiente durante 10 minutos. Em seguida, foram acrescentados 50 mL de etilenoglicol. A mistura reacional foi aquecida a 65 °C, sob agitação magnética, durante 1 hora. Após resfriado à temperatura ambiente, o produto reacional foi transferido para um funil de separação, neutralizado com solução saturada de bicarbonato de sódio (10 mL) e extraído com acetato de etila. A fase orgânica foi coletada, secada com sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada sob pressão reduzida, obtendo o polioliol **LCC-EG** como um óleo castanho avermelhado, que foi caracterizado por FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$ , teor de epóxi e valor de OH.

**RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm):  $\delta$  7,13 (t); 6,73 (d); 6,66 (d); 5,83 (m); 5,11 (m); 4,27-3,17 (m); 2,82 (m); 2,55 (t); 1,59 (m); 1,38 (m); 1,31 (m); 0,88 (m).

**FT-IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3353; 2925; 2854; 1734; 1637; 1588; 1456; 1370; 1340; 1275; 1235; 1154; 1073; 947; 913; 872; 779; 746; 723; 693; 651; 596; 554.



Figura 18 – Esquema reacional de síntese dos polióis baseados em LCC.



Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.1.4 Preparação dos poliuretanos

Os PUs foram preparados a partir da combinação dos polióis de LCC, individualmente, com TDI em diferentes razões NCO:OH (1,0; 1,5 e 2,0). Em um béquer de 25 mL, foi pesado o respectivo polioli e adicionado MEK. Em seguida, acrescentou-se o TDI e a mistura permaneceu sob agitação magnética por 5 minutos. Os pré-polímeros resultantes foram obtidos com 80% em massa de teor de sólidos em MEK.

Para realização das análises de FT-IR, teor de gel e TGA dos polímeros, cada formulação foi transferida para um molde de silicone e submetida a uma desgaseificação a vácuo por 30 min para remoção das bolhas de CO<sub>2</sub> produzidas a partir da reação entre o isocianato e a umidade. Em seguida, as amostras foram curadas em estufa a 80 °C por 30 min e 100 °C por 1 h. As formulações utilizadas para a preparação dos PUs foram agrupadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Formulação dos poliuretanos baseados em LCC.

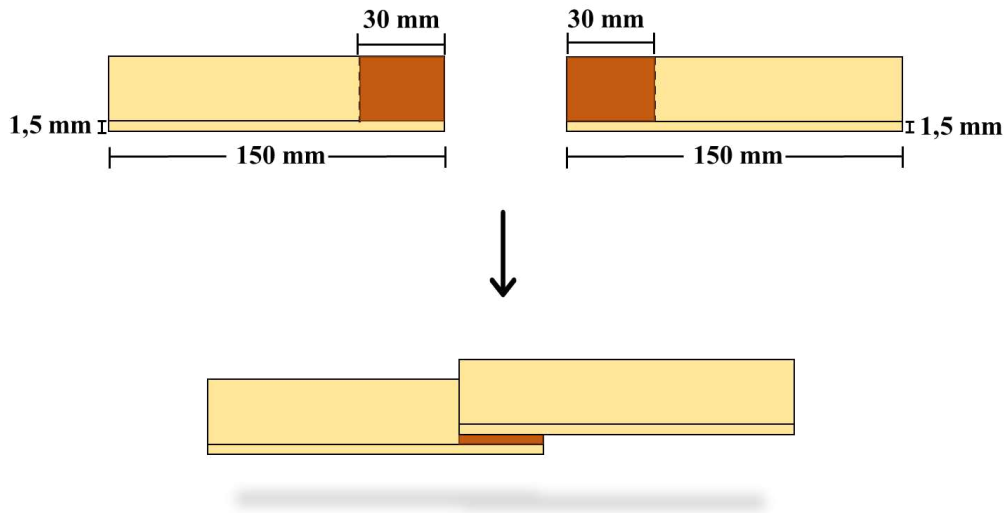
Amostra	NCO:OH	Massa (g)			
		LCC-Et	LCC-EG	TDI	MEK
<b>PU-Et-1,0</b>	1,0	1,19	-	0,53	0,34
<b>PU-Et-1,5</b>	1,5	1,04	-	0,70	0,35
<b>PU-Et-2,0</b>	2,0	1,05	-	0,95	0,40
<b>PU-EG-1,0</b>	1,0	-	1,14	0,60	0,35
<b>PU-EG-1,5</b>	1,5	-	1,15	0,90	0,41
<b>PU-EG-2,0</b>	2,0	-	0,96	1,00	0,39

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.1.5 Preparação dos sistemas de adesivos

Os sistemas de adesivos foram preparados de acordo com a ASTM D906-20, com adaptações. Os adesivos foram aplicados em superfícies de madeira do tipo Pinus (dimensões de 30 x 150 x 1,5 mm com área de contato de 30 x 16,5 mm<sup>2</sup>) previamente polidas com lixa nº 40 e secadas em estufa a 100 °C por 1 hora. As duas peças de madeira foram coladas (Figura 19) e prensadas em uma prensa hidráulica sob pressão de 1,0 MPa a 100 °C durante 20 min. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente e umidade relativa de 50% ± 5% durante sete dias e então submetidas aos ensaios de resistência ao cisalhamento em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC.

Figura 19 – Esquema de preparação dos sistemas de adesivos de acordo com a ASTM D906-20.



Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.1.6 Caracterização

##### 4.1.6.1 Determinação do Índice de iodo por titulação volumétrica

A determinação do índice de iodo foi realizada de acordo com metodologia desenvolvida por Tubino e Aricetti (2013), a fim de determinar o número de mols de insaturações no LCC e no LCC-E. Em um erlenmeyer de 500 mL, foi pesada a amostra (0,10-0,15 g) e solubilizada em 15 mL de etanol, seguida da adição de 20 mL de solução etanólica de iodo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A mistura permaneceu sob agitação magnética moderada por 5 minutos. Então, foram adicionados 200 mL de água destilada à mistura, a qual permaneceu sob agitação magnética por mais 5 minutos. A amostra foi então titulada com solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando solução aquosa de amido 1% m/v como indicador colorimétrico, até o desaparecimento da coloração azul. No ponto final da titulação, a solução adquiriu coloração branca. Realizou-se ensaios em branco e em triplicata para todas as amostras. O índice de iodo foi determinado através da Equação 1:

$$\text{Índice de iodo (g I}_2\text{/100g de amostra)} = \frac{(B - A) \times C \times 12,69}{m} \quad (1)$$

Onde:

B: volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , em mL, gasto no branco;

A: é o volume de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , em mL, gasto na amostra;

C: é a concentração da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  padronizada em  $\text{mol L}^{-1}$ ;

m: é a massa da amostra em gramas.

#### 4.1.6.2 Determinação do teor de epóxi por titulação volumétrica

O teor de anéis oxirânicos (EC) foi quantificado de acordo com ASTM D1652. Em um erlenmeyer de 125 mL, foi pesada a amostra (0,6 g), solubilizada em 50 mL de acetato de etila e titulada com solução padronizada de HBr  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (em ácido acético), utilizando violeta de cristal ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$  em ácido acético) como indicador colorimétrico. O ponto final da titulação corresponde à mudança da coloração da solução de vermelho para verde. Os ensaios foram realizados em triplicata. O EC das amostras foi determinado através da Equação 2:

$$\text{EC (mmol/g)} = \frac{4,3 \times V \times N}{m} \quad (2)$$

Onde:

V: volume de HBr, em mL, gasto na titulação;

N: concentração da solução de HBr padronizada em  $\text{mol L}^{-1}$ ;

m: massa da amostra em gramas.

#### 4.1.6.3 Determinação do número de hidroxilas por titulação volumétrica

O teor de OH foi determinado de acordo com ASTM E222-17, com modificações. Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foi pesada a amostra (1,0 g) e solubilizada em 10 mL de solução de anidrido acético em piridina (3:1 v/v). O balão foi acoplado a um condensador de refluxo e aquecido em banho de silicone a  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação magnética constante por 50 minutos. Após esse período, foram acrescentados 10 mL de água destilada ao balão e a mistura permaneceu sob aquecimento por mais 10 minutos. Ao final, a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente e solubilizada em 10 mL de butanol. O produto foi então titulado com solução de NaOH  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , utilizando fenolftaleína (1% m/v em piridina) como indicador colorimétrico. Foram realizados ensaios em branco e em triplicata para todas as amostras. O valor de OH para cada amostra foi determinado através da Equação 3.

$$\text{Teor de OH (mg KOH/g amostra)} = \frac{(A - B) \times C \times 56,1}{m} \quad (3)$$

Onde:

B: volume de NaOH, em mL, gasto no branco;

A: volume de NaOH, em mL, gasto na amostra;

C: é a concentração da solução de NaOH padronizada em mol L<sup>-1</sup>;

m: massa da amostra em gramas.

#### 4.1.6.4 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM)

As análises de CG-EM foram realizadas em cromatógrafo CG-MS-QP 2010 da SHIMADZU®, pertencente ao LPT, equipado com uma coluna DB-5 (5% fenilmetilpolisiloxano). Utilizou-se gás hélio como gás de arraste e o volume injetado de cada amostra foi de 1 µL. Foi utilizada uma pressão total de 58 KPa, fluxo total de 87,4 mL min<sup>-1</sup> e razão de Split de 100, com uma razão de detecção de massas de 50-800. As temperaturas da fonte de íons e da interface foram 230 °C e 300 °C, respectivamente.

#### 4.1.6.5 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo FT-IR/NIR FRONTIER, pertencente ao LPT, utilizando acessório de ATR com superfície de cristal de seleneto de zinco (ZnSe), com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, usando a média aritmética de 64 varreduras na faixa de número de ondas de 4000-550 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.1.6.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN de <sup>1</sup>H)

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H foram obtidos em espectrômetro BRUKER, modelo Avance DPX, pertencente ao CENAUREMN, operando em uma frequência de 300 MHz. Cada amostra (30 mg) foi solubilizada em 0,4 mL de clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) com CHCl<sub>3</sub> residual usado como referência interna (δ 7,27 ppm). Para os polióis, foi adicionada acetona (0,003 mL) ao CDCl<sub>3</sub> para melhorar a solubilidade das amostras. Os prótons da acetona foram observados como um singleto em δ 2,17 ppm.

#### 4.1.6.7 *Análise Termogravimétrica (TGA)*

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>, pertencente ao LPT, sob atmosfera de N<sub>2</sub> (fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>), com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em uma faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C. Utilizou-se cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

#### 4.1.6.8 *Determinação do teor de gel*

O teor de gel dos corpos de prova de poliuretanos foi determinado de acordo com ASTM D2765, com adaptações. Aproximadamente 30 mg de cada amostra foi imersa em 3 mL de MEK por 24 horas à temperatura ambiente a fim de extrair o conteúdo solúvel. Após esse período, as amostras foram secadas à temperatura ambiente até que não houvesse variação de massa. As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra e o teor de gel foi calculado conforme a Equação 4.

$$\text{Teor de gel (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

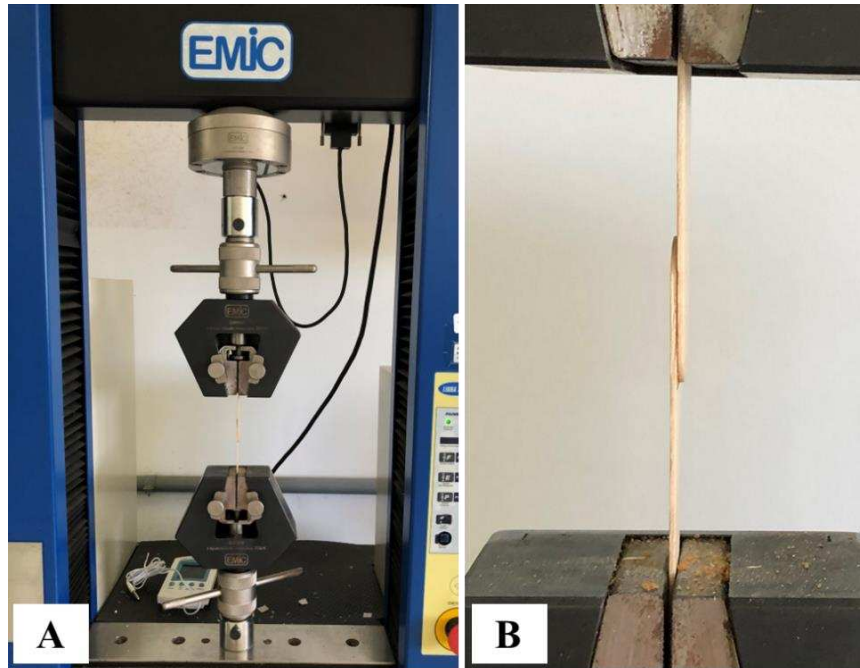
$m_i$ : massa inicial da amostra, em gramas.

$m_f$ : massa da amostra, em gramas, após o ensaio.

#### 4.1.6.9 *Ensaio de resistência ao cisalhamento*

A resistência ao cisalhamento dos adesivos foi determinada através de ensaios realizados em máquina universal de ensaios mecânicos EMIC, modelo DL3000, pertencente à EMBRAPA, com célula de carga de 30 kN. Os testes foram realizados a uma taxa de cisalhamento de 10 mm min<sup>-1</sup> à temperatura de 23 °C e umidade de 50% ± 5 (Figura 20). Os ensaios foram realizados utilizando 10 corpos de prova para cada formulação de adesivo.

Figura 20 – Ensaio de resistência ao cisalhamento dos adesivos de poliuretano em máquina universal de ensaios.



Fonte: Elaborada pela autora.

## 4.2 Resultados e Discussão

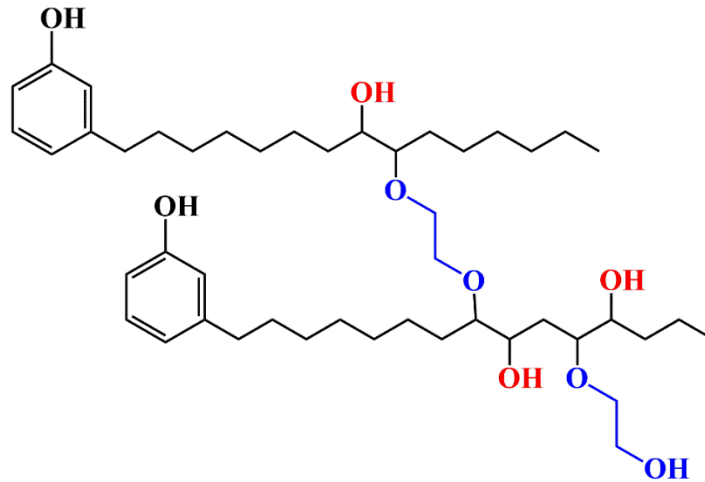
### 4.2.1 Síntese dos polióis

A preparação dos poliuretanos baseados em LCC foi realizada através de uma metodologia desenvolvida em três etapas: a primeira etapa consistiu na preparação de uma resina epóxi de LCC a partir da conversão das insaturações da cadeia alifática do cardanol e cardol em grupos oxirânicos; na segunda etapa, dois diferentes polióis foram sintetizados a partir da abertura dos anéis oxirânicos do LCC epoxidado; a última etapa consistiu na formulação dos PUs a partir dos polióis sintetizados e TDI, em diferentes razões molares NCO:OH (1,0; 1,5 e 2,0).

A fim de obter polióis com diferentes tipos de hidroxilas, foram utilizados dois diferentes álcoois para a preparação dos polióis: etanol e etilenoglicol. Ambos apresentam larga aplicação na indústria química por serem considerados solventes “verdes” alternativos que podem ser produzidos a partir da biomassa (TEKIN *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2020). A abertura do epóxi com etanol resulta em estruturas com hidroxilas secundárias, enquanto a abertura com etilenoglicol leva à formação de polióis com hidroxilas primárias e secundárias (Figura 18,

página 40). Além disso, por ser um álcool bifuncional, o etilenoglicol também pode levar à formação de polióis com estrutura reticulada (Figura 21).

Figura 21 – Poliálcool reticulado obtido a partir da abertura de LCC-E com etilenoglicol.



Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.2 Caracterização do LCC técnico, resina epóxi e polióis sintetizados

##### 4.2.2.1 Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas

O LCC técnico foi inicialmente caracterizado através da técnica de CG-EM a fim de determinar a proporção percentual dos seus constituintes. Os resultados obtidos a partir dos cromatogramas foram resumidos na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição química do LCC técnico.

Constituintes	M/z	Teor (%)	Tempo de retenção (min)
<b>Cardanol saturado</b>	304	5,50	24,22
<b>Cardanol monoinsaturado</b>	302	65,44	23,87
<b>Cardanol di-insaturado</b>	300	16,39	23,98
<b>Cardol di-insaturado</b>	316	5,36	35,38
<b>Cardol tri-insaturado</b>	314	7,31	35,17

Fonte: Elaborada pela autora.



O LCC-t apresentou cardanol insaturado como componente majoritário (81,83%), além de uma menor quantidade do respectivo fenol saturado (5,50%). Em menor proporção, cardol di- e tri-insaturado representam 12,67% da composição química do LCC utilizado neste trabalho.

#### 4.2.2.2 Determinação do índice de iodo, teor de epóxi e valor de OH

Na Tabela 4 foram agrupados os resultados de índice de iodo, teor de epóxi e valor de OH obtidos para o LCC, LCC-E e os respectivos polióis sintetizados. Os parâmetros obtidos para o LCC-E estão de acordo com os resultados obtidos por Da Silva *et al.* (2020). A redução do valor de índice de iodo de 169 g I<sub>2</sub>/100 g no LCC para 72 g I<sub>2</sub>/100 g no LCC-E indica um consumo significativo das insaturações da cadeia lateral do cardanol e cardol. É importante ressaltar que a rota sintética usada neste trabalho não é eficiente para a epoxidação das ligações duplas terminais da cadeia alifática dos constituintes do LCC em virtude da natureza primária em comparação às ligações duplas internas, como demonstrado nos estudos de Kinaci *et al.* (2020a).

Tabela 4 – Caracterização química do LCC, LCC-E, LCC-OH-Et e LCC-OH-EG.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de iodo (g I<sub>2</sub>/100g amostra)</b>	<b>EC (mmol/g)</b>	<b>Valor de OH (mg KOH/g)</b>
<b>LCC</b>	169 ± 1,00	-	204 ± 0,00
<b>LCC-E</b>	72,0 ± 1,00	2,24 ± 0,02	-
<b>LCC-Et</b>	-	0,04 ± 0,00	290 ± 0,33
<b>LCC-EG</b>	-	0,06 ± 0,00	339 ± 0,20

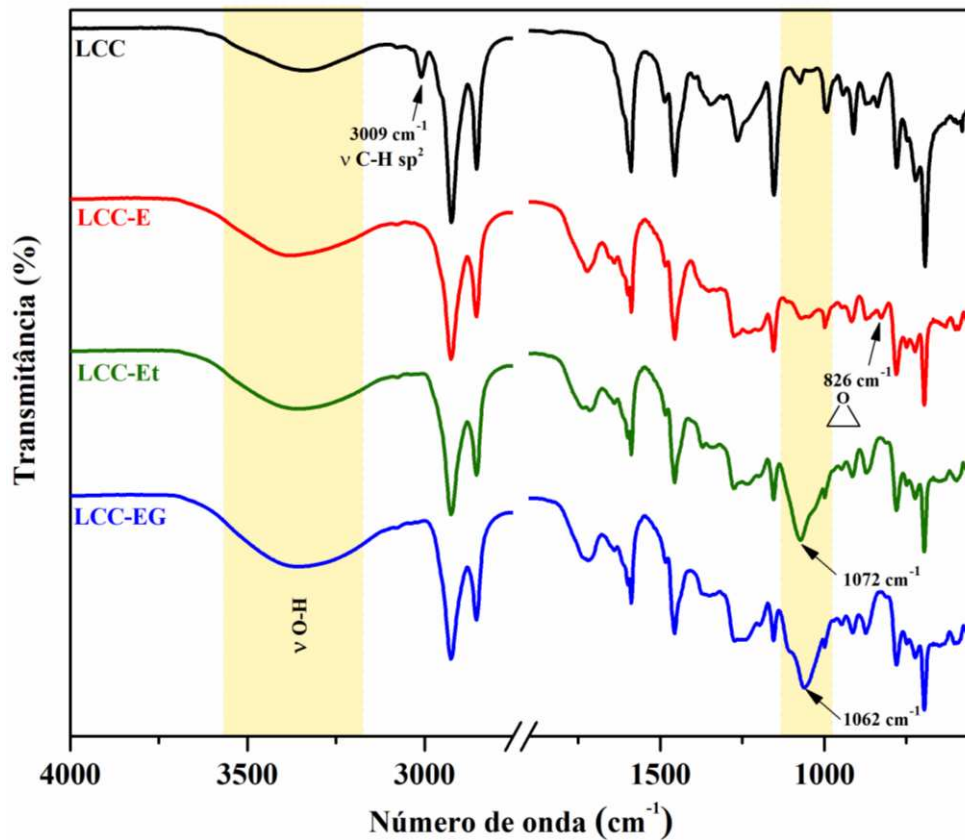
Fonte: Elaborada pela autora.

No que se refere aos polióis de LCC, a primeira evidência do sucesso da síntese foi observada a partir dos valores de EC. Os resultados obtidos para LCC-Et (0,04 mmol/g) e LCC-EG (0,06 mmol/g) em comparação com o LCC-E (2,24 mmol/g) indicaram a eficiência da conversão dos anéis oxirânicos em grupos OH. Em relação aos valores de OH determinados para os polióis, o maior valor de OH obtido para LCC-EG (339 mg KOH/g) em comparação com LCC-Et (290 mg KOH/g) foi coerente com o esperado, tendo em vista que a abertura de epóxi com etilenoglicol leva à formação de polioliol com maior conteúdo de OH.

#### 4.2.2.3 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 22 ilustra os espectros de FT-IR do LCC, LCC-E e dos polióis sintetizados. Ao analisar o espectro do LCC epoxidado, foi possível observar o desaparecimento da banda em  $3009\text{ cm}^{-1}$  característica de estiramento vibracional das ligações  $=\text{C}-\text{H}$  da cadeia insaturada do cardanol e cardol. Outra evidência da conversão das ligações duplas em grupos oxirânicos foi observada através da banda em  $826\text{ cm}^{-1}$  característica de modos vibracionais de grupos epóxidos (LIU *et al.*, 2016).

Figura 22 – Espectros de FT-IR do LCC, LCC-E, LCC-OH-Et e LCC-OH-EG.



Fonte: Elaborada pela autora.

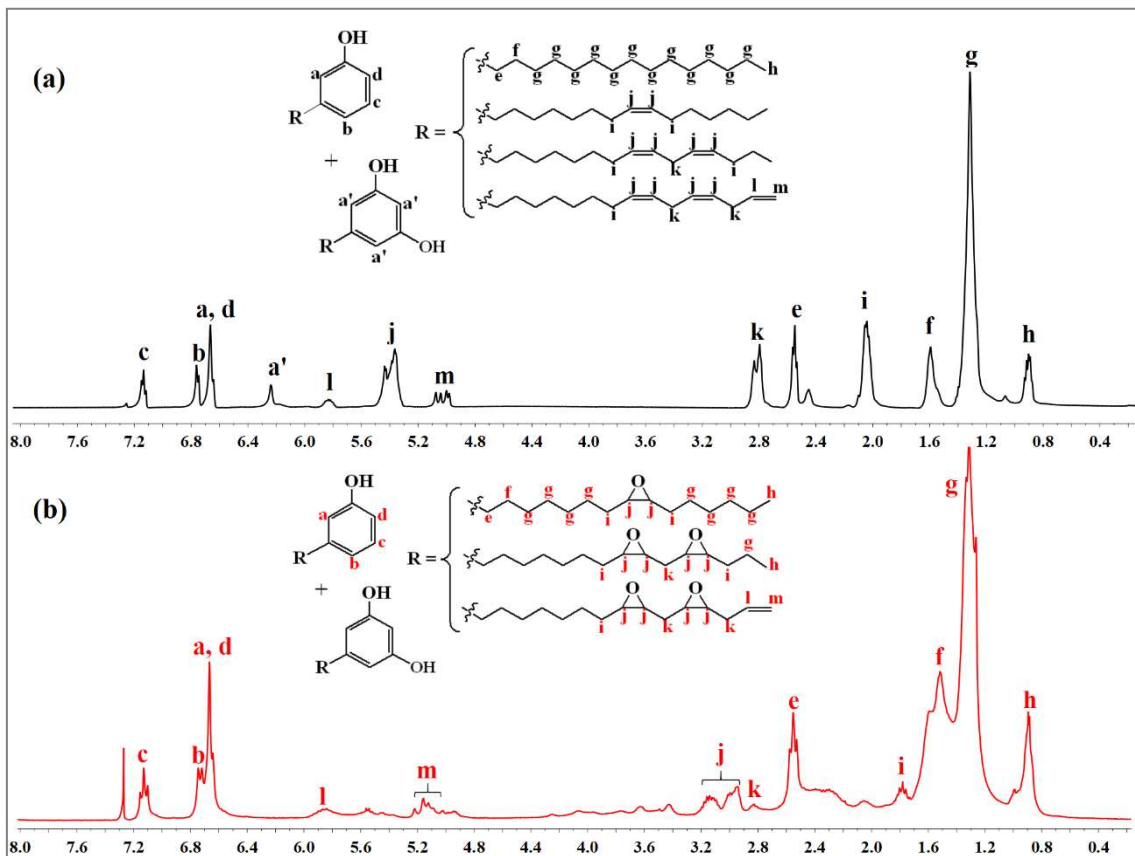
As bandas em  $1069\text{ cm}^{-1}$  e  $1233\text{ cm}^{-1}$  foram associadas aos modos de estiramentos assimétrico e simétrico  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ . Além disso, verificou-se também uma banda em  $3356\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\text{O}-\text{H}$  do grupo fenólico, além de bandas em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2853\text{ cm}^{-1}$  correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico  $-\text{C}-\text{H}$  dos grupos metilênicos da cadeia lateral e bandas em  $1471\text{ cm}^{-1}$  e  $1568\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos estiramentos das ligações  $\text{C}=\text{C}$  do anel aromático (HU *et al.*, 2018; DA SILVA *et al.*, 2020).

Ao analisar os espectros de FT-IR dos polióis é possível verificar que ambos apresentaram perfis bastante similares. A formação dos polióis a partir da abertura do epóxi foi comprovada pela ausência da banda em  $826\text{ cm}^{-1}$ , além da maior intensidade da banda de absorção em torno de  $3360\text{ cm}^{-1}$ , atribuída aos estiramentos das ligações O–H. As bandas intensas em torno de  $1070\text{ cm}^{-1}$  e  $1060\text{ cm}^{-1}$  foram associadas aos estiramentos das ligações –C–OH do LCC-Et e LCC-EG, respectivamente (JAYAVANI *et al.*, 2017).

#### 4.2.2.4 Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$

A Figura 23 apresenta os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do LCC e LCC-E. Ambos os espectros revelaram um conjunto de sinais com deslocamentos químicos entre 7,20-6,67 ppm referentes aos prótons do anel aromático (**a**, **b**, **c** e **d**) e sinais na faixa de 2,55-0,90 correspondentes aos hidrogênios metilênicos e metílicos da cadeia alifática (**e-i**) (DA SILVA *et al.*, 2020).

Figura 23 – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do (a) LCC e (b) LCC-E.



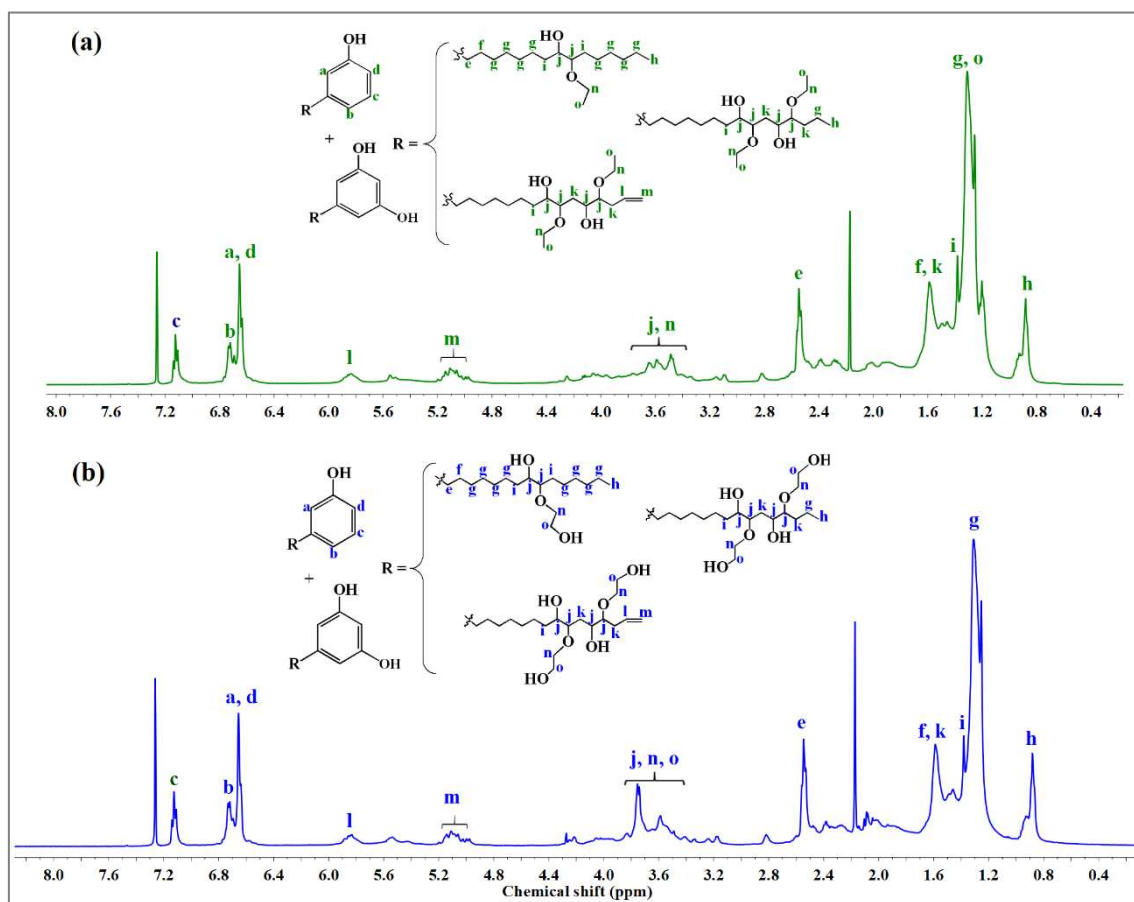
Fonte: Elaborada pela autora.

A epoxidação do LCC foi evidenciada pela redução significativa dos sinais com deslocamentos entre 5,43-5,37 ppm correspondentes aos prótons  $-\text{CH}=\text{CH}-$  das ligações duplas internas da cadeia alifática. Além disso, a conversão das insaturações em grupos epóxi foi confirmada pelos novos sinais com deslocamentos químicos entre 3,18-2,94 ppm característicos de hidrogênios metínicos do anel oxirânico (prótons **j** – Figura 23b) (LIU *et al.*, 2016; KINACI *et al.*, 2020b). O sinal referente aos hidrogênios aromáticos do cardol em 6,24 ppm foi reduzido após a epoxidação possivelmente devido ao tratamento alcalino durante a purificação do LCC-E.

A Figura 24 apresenta os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos polióis de LCC. A formação do polióis foi comprovada pela redução dos sinais referentes aos prótons metínicos dos anéis oxirânicos. Os sinais verificados com deslocamentos químicos na região de 4,25-3,34 ppm para o LCC-Et (prótons **j** e **n**) e 4,27-3,17 ppm para o LCC-EG (prótons **j**, **n** e **o**) foram associados aos hidrogênios dos grupos  $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-$  e  $-\text{CH}-\text{OH}$  (SOMISETTI; NARAYAN; KOTHAPALLI, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

Ambos os espectros também apresentaram sinais que compreendem os deslocamentos químicos nas faixas de 7,13-6,65 ppm e 2,55-0,88 ppm, característicos das ressonâncias dos prótons do anel aromático e da cadeia alifática, além do singlete em 2,17 ppm referente aos prótons da acetona utilizada na preparação das amostras.

Figura 24 – Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do (a) LCC-OH-Et e (b) LCC-OH-EG.



Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.2.5 Análise Termogravimétrica

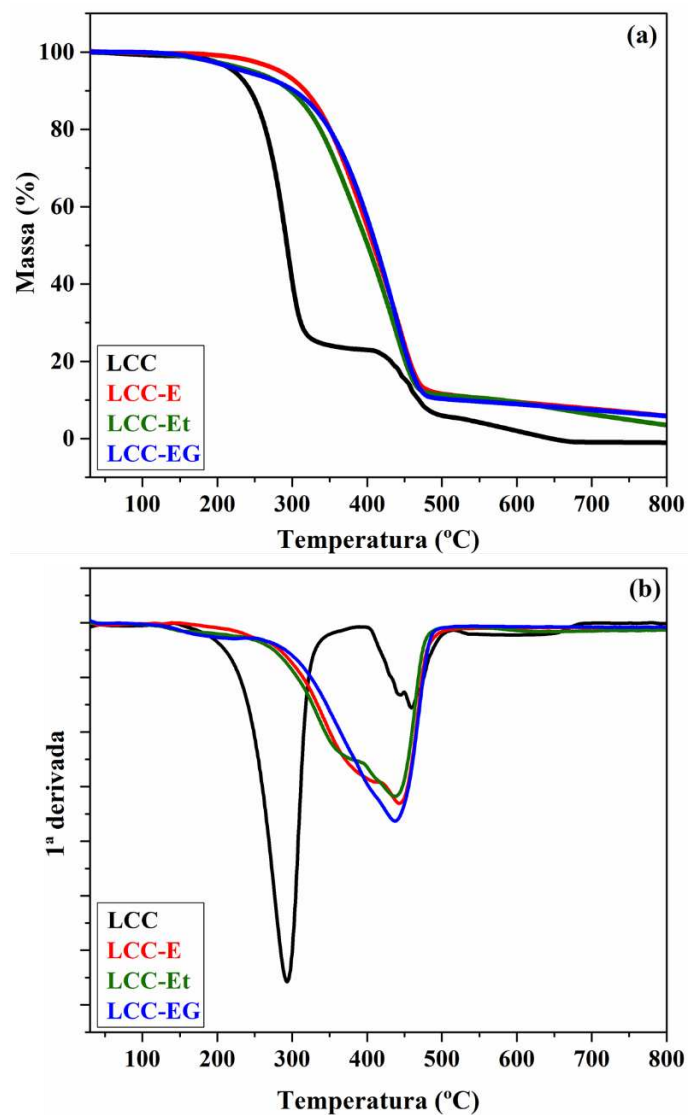
A estabilidade térmica dos produtos sintetizados foi investigada através da técnica de TGA, realizada sob atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), e os termogramas resultantes estão exibidos na Figura 25. A partir da análise das curvas de TGA, verificou-se que a epoxidação do LCC resultou em uma resina com maior estabilidade térmica, com perda inicial de massa em aproximadamente  $290\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto a decomposição térmica do LCC técnico teve início em torno de  $240\text{ }^\circ\text{C}$ .

Notou-se ainda, através das curvas de DTG (Figura 15b), dois eventos de degradação para o LCC e apenas um evento para o LCC-E, o que pode ser associado à funcionalização das insaturações da cadeia lateral do cardanol e cardol, resultando em um produto com maior estabilidade térmica.

Em relação aos polióis, observou-se que ambos apresentaram estabilidades térmicas muito próximas. A degradação térmica do LCC-Et e do LCC-EG ocorreu em uma única etapa,

com perda inicial de massa por volta de 250 °C e estendendo-se até cerca de 500 °C. Esses comportamentos térmicos análogos podem ser explicados pelas estruturas similares dos polióis. Os resultados de TGA para os polióis demonstraram que esses compostos podem ser utilizados em uma ampla faixa de temperatura sem sofrer decomposição térmica. Essa é uma propriedade interessante para aplicações de alta performace.

Figura 25 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG do LCC, LCC-E, LCC-OH-Et e LCC-OH-EG.



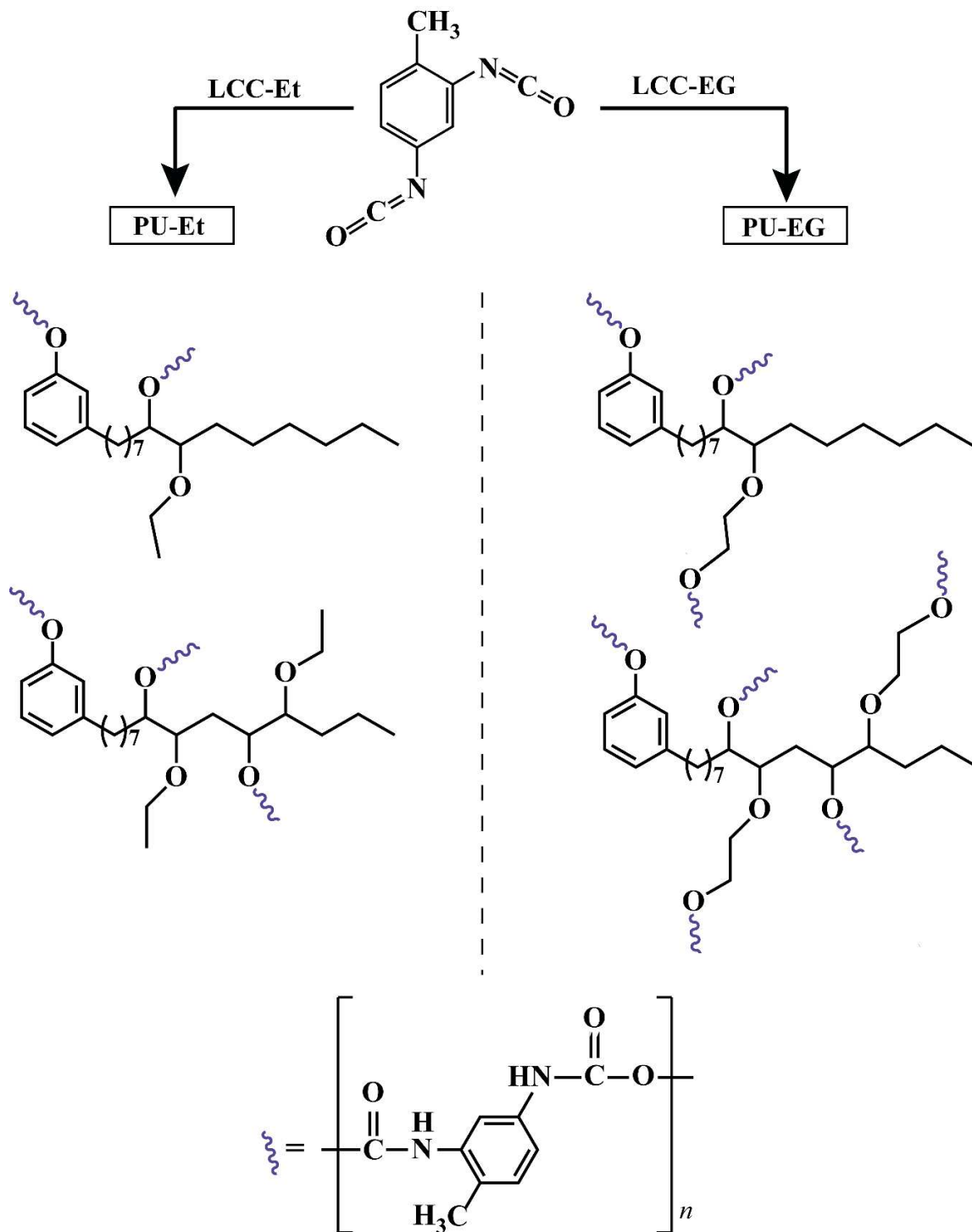
Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.3 Preparação dos poliuretanos

A preparação dos poliuretanos foi realizada a partir da combinação dos polióis de LCC com TDI, a fim de avaliar o efeito da estrutura do poliól nas propriedades dos polímeros

resultantes. Para fins ilustrativos, apenas as estruturas dos PUs de cardanol estão representadas na Figura 26. Com o intuito de investigar também o efeito do excesso de isocianato nas propriedades dos PUs, três diferentes razões molares NCO:OH foram utilizadas: 1,0; 1,5 e 2,0.

Figura 26 – Esquema de obtenção dos poliuretanos baseados em LCC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os poliuretanos são amplamente comercializados como adesivos para a indústria moveleira por apresentarem excelente adesão, rápida cura, alta resistência química, além de não produzirem compostos voláteis tóxicos durante o processo de cura, em comparação aos tradicionais adesivos do tipo ureia- e fenol-formaldeído (ARISTRI *et al.*, 2021; DANESHVAR *et al.*, 2022; XU *et al.*, 2019). Nesse contexto, os PUs de LCC foram testados como adesivos de madeira e a eficiência adesiva desses materiais foi avaliada através de ensaios de resistência ao cisalhamento.

#### 4.2.4 Caracterização dos poliuretanos

##### 4.2.4.1 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 27 apresenta os espectros de FT-IR dos PUs de LCC preparados com diferentes razões molares NCO:OH. O consumo das hidroxilas dos polióis foi denotado pela mudança da banda larga centrada em  $3360\text{ cm}^{-1}$  referente aos estiramentos das ligações O–H para uma banda centrada em  $3300\text{ cm}^{-1}$  característica de estiramentos N–H de amidas secundárias. Outra forte evidência da formação das ligações uretânicas foi observada pela presença das bandas de absorção em aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos das ligações  $\text{C}=\text{O}$ ; em  $1525\text{ cm}^{-1}$  associada a uma combinação das bandas de dobramento  $\text{N}-\text{H}$  e de estiramento  $\text{C}-\text{N}$ ; além da banda forte em torno de  $1220\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos assimétricos  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (AVELINO *et al.*, 2018; GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2019).

Todos os espectros apresentaram ainda uma banda em  $2270\text{ cm}^{-1}$  característica de grupos  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  que não reagiram, cuja intensidade aumentou com o aumento da razão NCO:OH. A presença de grupos NCO livres, mesmo em PUs com razão NCO:OH = 1,0 pode estar relacionada a menor reatividade das hidroxilas secundárias e fenólicas frente a isocianatos, em comparação com as hidroxilas primárias (CAO *et al.*, 2020; POLACZEK *et al.*, 2021).

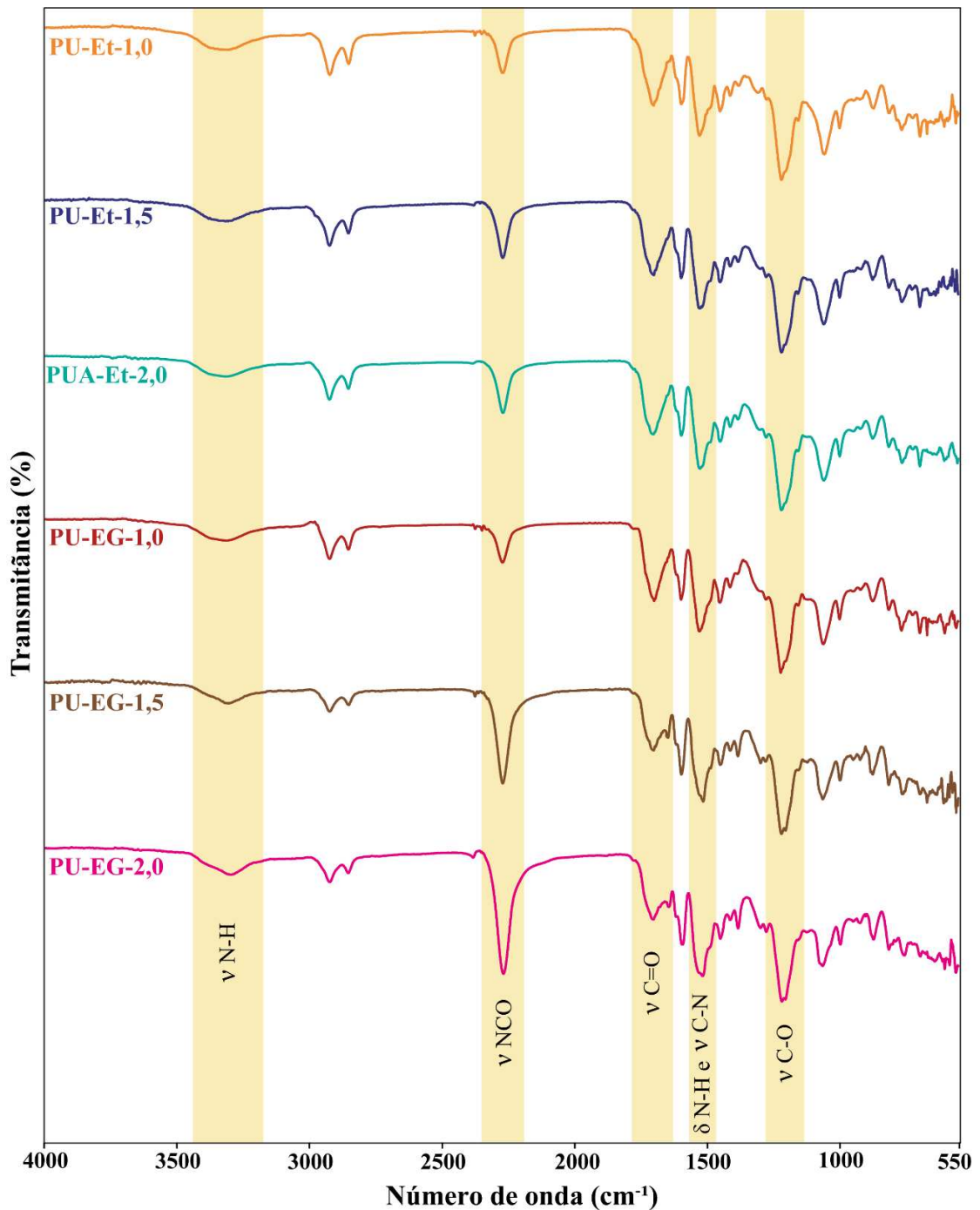
Pode-se inferir ainda que à medida que as ligações uretânicas são formadas, o impedimento estérico dentro das estruturas de PU aumenta, o que reduz a capacidade dos grupos  $\text{NCO}$  de reagirem com os grupos OH mais impedidos. Na literatura, alguns trabalhos demonstraram que as reatividades dos grupos  $\text{NCO}$  em diisocianatos assimétricos são diferentes e que após a reação do primeiro  $\text{NCO}$  com um nucleófilo, a reatividade do segundo  $\text{NCO}$  é significativamente reduzida. Além disso, no caso do TDI, o grupo  $\text{NCO}$  na posição



*para* é mais reativo do que o grupo  $-NCO$  na posição *meta* devido ao impedimento estérico causado pelo grupo metila (DELEBECQ *et al.*, 2013; ABUSHAMMALA *et al.*, 2019).

Por outro lado, o excesso de isocianato pode sofrer reações secundárias levando à formação de grupos ureia, alofanatos e biuretos que contribuem para a reticulação dos polímeros (CAO *et al.*, 2020).

Figura 27 – Espectros de FT-IR dos PUs baseados em LCC em diferentes razões molares NCO:OH.

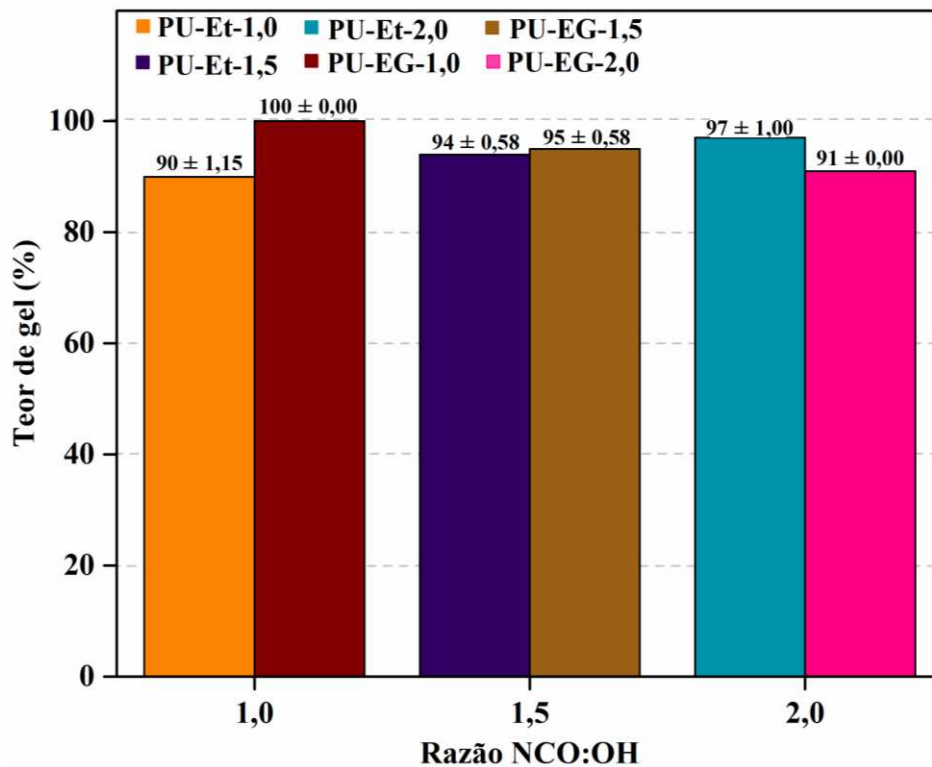


Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.4.2 Teor de gel

A extensão da cura dos poliuretanos preparados foi avaliada através de medidas de teor de gel e os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 28. Todas as formulações apresentaram alto teor de gel, com valores médios na faixa de 90% a 100%. Observou-se que os resultados de teor de gel foram influenciados pelo tipo de polioli e pela razão NCO:OH. Visto que as hidroxilas primárias são mais reativas do que as secundárias, os PUs preparados a partir do polioli LCC-EG devem resultar em um maior conteúdo de ligações uretânicas do que os PUs obtidos a partir do LCC-Et. Além disso, levando-se em conta a bifuncionalidade do etilenoglicol, o maior valor de teor de gel obtido para **PU-EG-1,0** (100%) em comparação com **LCC-Et-1,0** (90%) sugere uma maior densidade de reticulação para os PUs obtidos a partir do polioli LCC-EG.

Figura 28 – Resultados de teor de gel para os PUs baseados em LCC.



Fonte: Elaborada pela autora.

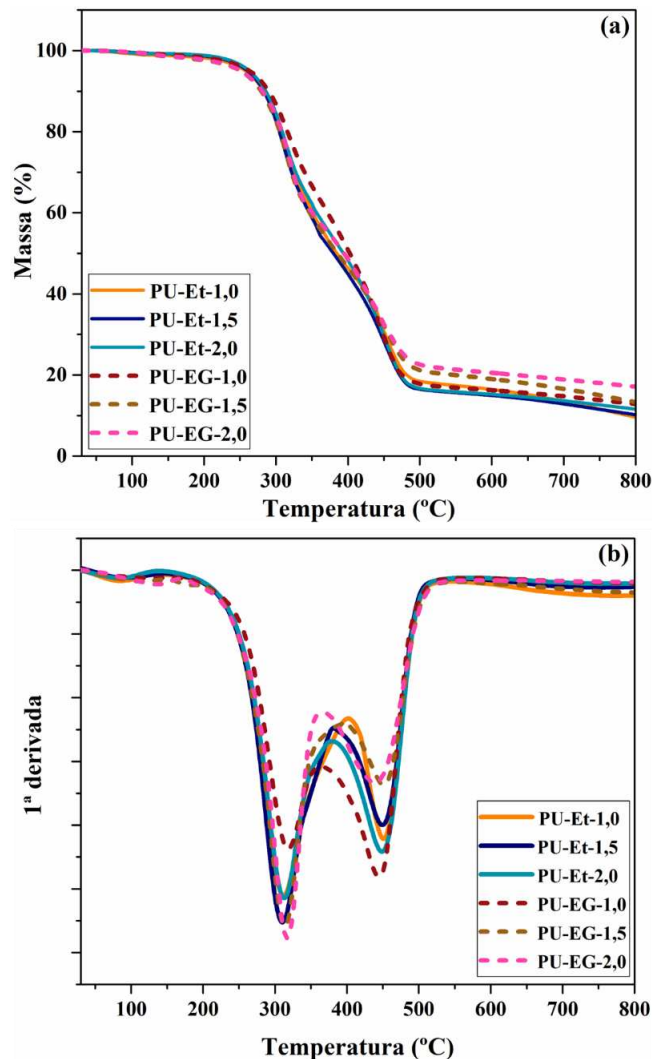
#### 4.2.4.3 Análise Termogravimétrica

Os termogramas de TGA e DTG dos poliuretanos baseados em LCC (Figura 29) revelaram que todos os PUs apresentaram estabilidades térmicas próximas. Notou-se, através

das curvas de DTG (Figura 29b), que a degradação de todos os polímeros ocorreu em dois estágios: o primeiro processo iniciado por volta de 270 °C está relacionado à clivagem das ligações uretânicas em isocianatos, álcoois e aminas (SANTAN *et al.*, 2018). O segundo evento de degradação ocorreu na faixa de temperatura de 360 °C a 500 °C e pode ser atribuído à decomposição da estrutura do polioliol (WANG; ZHOU, 2018).

Além disso, o ligeiro aumento do teor de cinzas à medida que a razão NCO:OH aumentou pode ser justificado pelo aumento do conteúdo aromático em decorrência da inserção de maior quantidade de isocianato. Outros parâmetros, como as temperaturas correspondentes a 10% ( $T_{10\%}$ ), 50% ( $T_{50\%}$ ) e a temperatura máxima ( $T_{max}$ ) de perda de massa foram resumidos na Tabela 5. De modo geral, esses resultados permitiram inferir que as estabilidades térmicas dos PUs de LCC não apresentaram diferenças significativas à medida que a razão NCO:OH foi variada.

Figura 29 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos poliuretanos baseados em LCC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 5 – Dados obtidos a partir dos termogramas de TGA dos poliuretanos sintetizados.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>onset</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>10%</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>50%</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>max</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Teor de</b> <b>cinzas (%)</b>
PU-Et-1,0	272	283	383	311	9,6
PU-Et-1,5	271	283	380	310	10,3
PU-Et-2,0	269	285	393	313	11,6
PU-EG-1,0	274	286	402	318	12,8
PU-EG-1,5	274	279	386	314	13,5
PU-EG-2,0	275	275	395	318	17,2

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.2.4.4 Ensaios de resistência mecânica dos adesivos

O teste de resistência ao cisalhamento é um importante parâmetro para avaliar o desempenho mecânico de adesivos. Os poliuretanos baseados em LCC foram testados como adesivos para madeira e os resultados obtidos foram resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas dos adesivos.

<b>Adesivos</b>	<b>Resistência à tração</b> <b>(MPa)</b>	<b>Tipo de falha</b>
<b>PU-Et-1,0</b>	1,70 ± 0,11	Coesiva
<b>PU-Et-1,5</b>	0,91 ± 0,05	Coesiva
<b>PU-Et-2,0</b>	0,57 ± 0,05	Coesiva
<b>PU-EG-1,0</b>	3,17 ± 0,20	Adesiva e coesiva
<b>PU-EG-1,5</b>	1,52 ± 0,21	Coesiva
<b>PU-EG-2,0</b>	1,16 ± 0,05	Coesiva

Fonte: Elaborada pela autora.

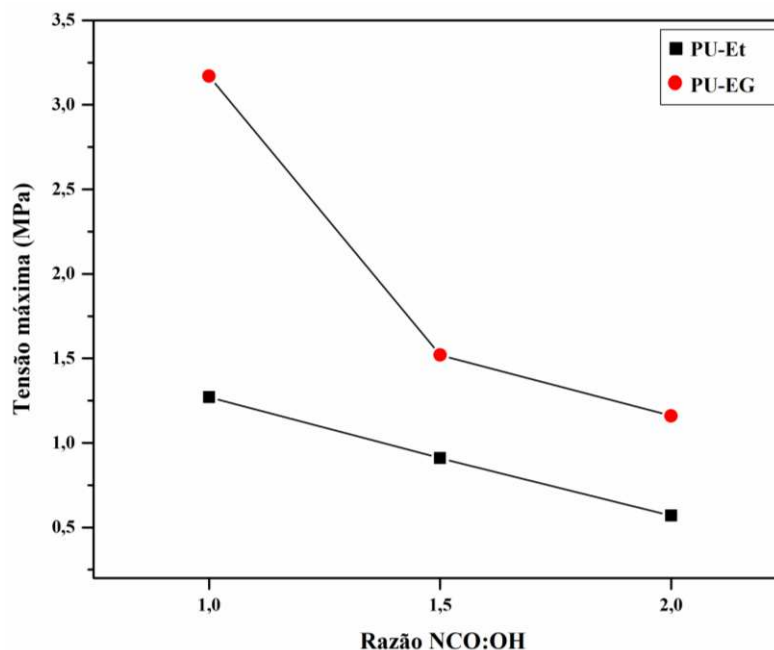
A partir da análise dos resultados obtidos foi possível inferir que o tipo de polioliol teve forte influência nas propriedades mecânicas dos adesivos. Os PUs produzidos a partir do LCC-EG apresentaram melhores propriedades adesivas em comparação com os adesivos preparados a partir do polioliol LCC-Et. Ao analisar os melhores resultados obtidos para cada tipo de PU, a força máxima do **PU-EG-1,0** (3,17 MPa) foi 2,5 vezes maior do que a do **PU-Et-1,0** (1,27 MPa). O polioliol contendo grupos hidroxilas primárias possivelmente resultou em um

maior teor de ligações uretânicas de acordo com os valores de teor de gel obtidos. Assim, a melhor interação entre polioliol e isocianato resultou em maior eficiência de adesão.

Vários estudos relatam que a força de adesão de adesivos de PU aumenta com a razão molar NCO:OH, mas após uma certa proporção NCO:OH, a resistência à tração diminui gradualmente devido ao grande conteúdo de segmentos duros que aumentam a rigidez dos PUs e tornam o adesivo mais quebradiço, comprometendo seu desempenho mecânico (POH *et al.*, 2014; GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2019; TENÓRIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2020). O excesso de isocianato também pode formar dímeros e trímeros, conforme relatado por Nacas *et al.* (2017) que afetam as propriedades mecânicas dos adesivos.

Através da Figura 30 é possível observar a correlação entre a resistência à tração com a razão NCO:OH. Verificou-se que as condições NCO:OH > 1,0 resultaram em uma diminuição na força de adesão dos adesivos. Esses resultados revelaram que uma menor quantidade de isocianato (razão NCO:OH = 1,0) foi suficiente para produzir adesivos de PUs à base de LCC com melhores desempenhos mecânicos. De modo similar, Shaily *et al.* (2022) demonstraram que revestimentos de PUs sintetizados a partir do LCC e preparados com três diferentes razões molares NCO:OH (0,8; 1,0 e 1,2) apresentaram melhores resultados mecânicos quando a razão NCO:OH utilizada foi 1,0.

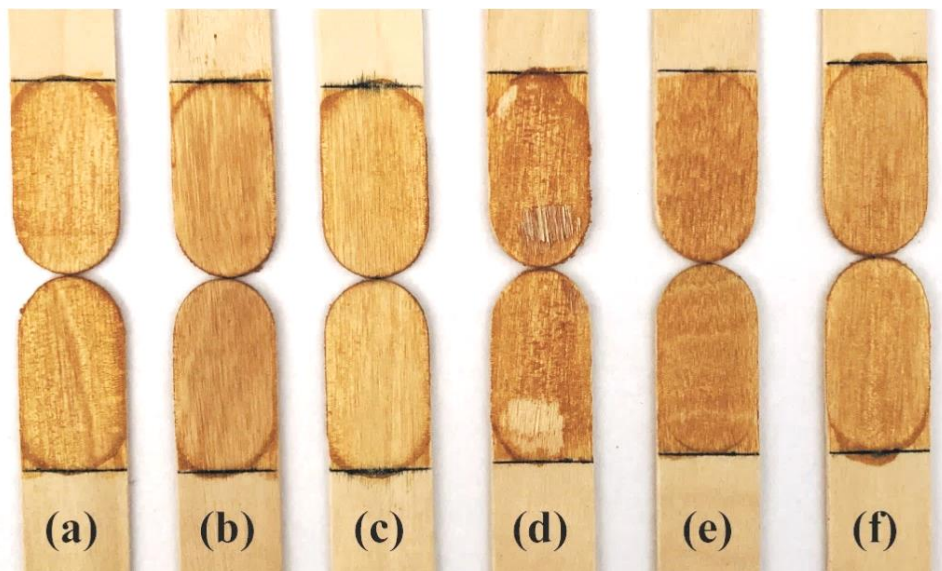
Figura 30 – Gráfico da correlação entre a força máxima de ruptura e a razão NCO:OH.



Fonte: Elaborada pela autora.

Por fim, o tipo de falha indica os tipos de interações envolvidas nos sistemas adesivos. As falhas coesivas ocorrem dentro do adesivo, enquanto as falhas adesivas ocorrem entre o adesivo e o substrato (KOZOWYK; LANGEJANS; POULIS, 2016). A Figura 31 mostra as superfícies de madeira após o teste de resistência ao cisalhamento. Após a quebra, todos os adesivos permaneceram colados em ambas as superfícies, indicando falha coesiva. Porém, no caso do PU-EG com razão NCO = 1,0 (Figura 21d), o adesivo favoreceu uma das superfícies da madeira, o que sugere falhas tanto coesivas quanto adesivas. De acordo com Gama *et al.* (2019), em adesivos com alto grau de cura, as atrações entre as cadeias poliméricas são superiores às atrações entre o adesivo e a madeira, levando à falha do tipo adesiva.

Figura 31 – Superfícies das madeiras após os ensaios de resistência ao cisalhamento: (a) PU-Et-1,0; (b) PU-Et-1,5; (c) PU-Et-2,0; (d) PU-EG-1,0; (e) PU-EG-1,5 e (f) PU-EG-2,0.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 4.3 Conclusões

Este trabalho apresentou uma rota sintética alternativa para preparação de poliuretanos a partir da valorização direta da biomassa do agronegócio do caju. Os PUs biobaseados foram preparados a partir de polióis de LCC com TDI em diferentes razões molares NCO:OH (1,0, 1,5 e 2,0). Os polímeros resultantes apresentaram valores de teor de gel na faixa de 90% a 100%, o que sugere uma alta densidade de reticulação. De acordo com os resultados de TGA, as estabilidades térmicas dos PUs de LCC não apresentaram diferenças significativas com a variação da razão NCO:OH.

A fim de investigar as propriedades mecânicas dos PUs de LCC, todas as formulações foram testadas como adesivos para colagem de madeira e os resultados de resistência ao cisalhamento mostraram que tanto o tipo de polioliol quanto a razão NCO:OH tiveram influência significativa nos desempenhos mecânicos dos adesivos. Os polióis contendo hidroxilas primárias e secundárias deram origem a adesivos de PU com maior força adesiva em comparação aos PUs preparados a partir de polióis contendo apenas hidroxilas secundárias. Além disso, os PUs obtidos com menor razão NCO:OH apresentaram os maiores valores de resistência à tração.

Diante do exposto, os resultados obtidos neste estudo sugerem que a valorização direta do LCC, sem separação dos seus constituintes, pode ser explorada como uma alternativa sustentável para a preparação de poliuretanos com potencial para aplicações que requeiram desempenhos mecânicos.

## 5 DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE POLIURETANO A PARTIR DO LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA-DE-CAJU REFORÇADOS COM FIBRA DA CASCA DO COCO

### 5.1 Metodologia

#### 5.1.1 Materiais

A fibra da casca do coco foi fornecida pela Iapacoco Nordeste (Paraipaba – CE, Brasil). Ácido acético, ácido sulfúrico, clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), etanol, hidróxido de sódio, metil etil cetona (MEK) e tetraidrofurano (THF) foram usados conforme recebidos de LabSynth (Brasil). Diisocianato de tolueno (95%) e cloreto de sódio foram obtidos de Sigma-Aldrich (EUA) e Neon (Brasil), respectivamente. O polioliol LCC-OH-EG utilizado neste trabalho foi preparado conforme descrito na **seção 4.1.3.2** (página 39).

#### 5.1.2 Preparação das matrizes de poliuretano

As matrizes de poliuretano foram preparadas a partir da reação entre o polioliol LCC-EG e TDI em três diferentes razões NCO:OH (0,75; 1,00 e 1,50). Em um béquer de vidro de 25 mL, pesou-se o polioliol e foi adicionada a quantidade requerida de MEK. Após homogeneização, acrescentou-se o TDI e a mistura permaneceu sob agitação constante à temperatura ambiente durante 5 minutos. Após esse período, os pré-polímeros de poliuretano foram obtidos com 80% de teor de sólidos em MEK. As formulações utilizadas para preparação dos PUs estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Formulação dos poliuretanos baseados em LCC.

Amostra	NCO:OH	Massa (g)		
		LCC-EG	TDI	MEK
<b>PU-EG-0,75</b>	0,75	1,36	0,53	0,38
<b>PU-EG-1,00</b>	1,00	1,14	0,60	0,35
<b>PU-EG-1,50</b>	1,50	1,15	0,90	0,41

Fonte: Elaborada pela autora.

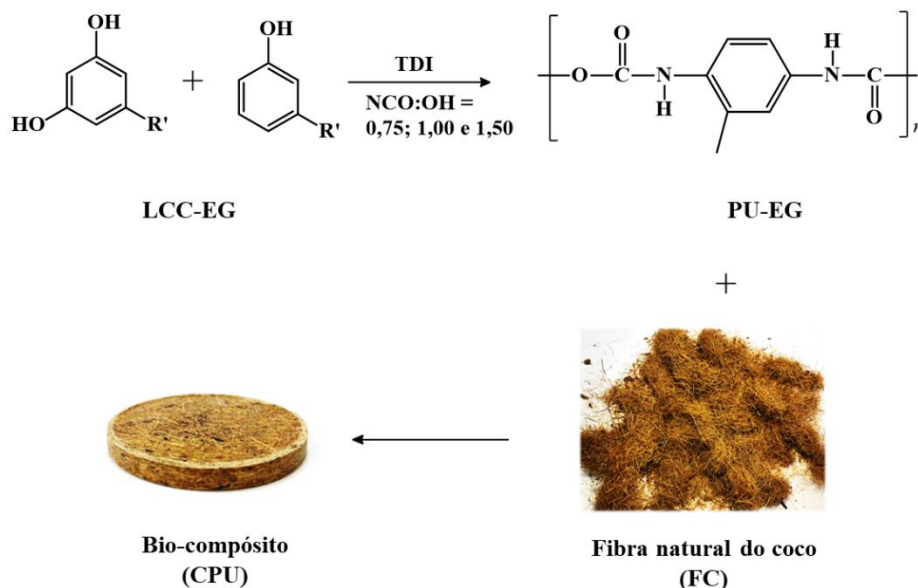


A fim de caracterizar os poliuretanos através das técnicas de FT-IR, TGA e determinação de teor de gel, os pré-polímeros foram individualmente transferidos para um molde de silicone e submetidos à desgaseificação a vácuo durante 30 min. Posteriormente, as amostras foram curadas em estufa a 80 °C durante 30 min e 100 °C durante 1 h.

### 5.1.3 Preparação dos biocompósitos

Para preparação dos biocompósitos (CPUs), as fibras de coco foram previamente secadas em estufa a 110 °C por 2 h. A fabricação dos CPUs consistiu na combinação dos pré-polímeros de PU e fibra do coco na proporção 30:70, respectivamente. Em um béquer de vidro, foi pesado o pré-polímero (1,50 g) e acrescentada a fibra do coco (3,50 g). Adicionou-se então MEK à mistura para melhorar a compatibilização entre matriz e reforço. Os reagentes foram misturados com auxílio de um bastão de Teflon® e, em seguida, a mistura foi mantida à temperatura ambiente por 20 min para evaporação do solvente. Após essa etapa, a mistura matriz/reforço foi transferida para um molde cilíndrico de metal e prensado em uma prensa hidráulica com aquecimento, sob pressão de 5 MPa à temperatura de 100 °C por 30 min. Após resfriados à temperatura ambiente, os compósitos de PU à base de LCC reforçados com fibra do coco foram obtidos na forma de discos com espessura média de 4 mm e diâmetro de 38 mm. Oito biocompósitos foram preparados para cada formulação. A Figura 32 mostra a representação esquemática dos biocompósitos fabricados. 7,75 13,33

Figura 32 – Esquema de preparação dos biocompósitos.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.1.4 Caracterização

#### 5.1.4.1 Caracterização físico-química da fibra da casca do coco

A composição química da fibra do coco foi determinada de acordo com a Associação Técnica da Indústria de Papel e Celulose (TAPPI), através dos métodos para determinação do conteúdo de alfa celulose (TAPPI T203 cm-99), cinzas (T211 om-02), extrativos (T204 cm-97), lignina (TAPPI T222 om-02) e umidade (T421 om-01). O teor de hemicelulose foi determinado de acordo com os procedimentos desenvolvidos por Souza *et al.* (2016). A composição lignocelulósica da fibra de coco foi agrupada na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição química da fibra natural do coco.

<b>Componente</b>	<b>Composição (%)</b>
Hemicelulose	23,6 ± 2,20
$\alpha$ -celulose	17,4 ± 2,87
Lignina insolúvel	37,3 ± 0,84
Lignina solúvel	0,19 ± 0,01
Cinzas	2,60 ± 0,48
Extrativos	10,5 ± 0,86
Umidade	8,70 ± 0,11

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 5.1.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um equipamento METTLER-TOLEDO, modelo TGA/SDTA 851<sup>o</sup>, pertencente ao LPT. As análises foram realizadas sob diferentes atmosferas (N<sub>2</sub> e ar sintético), com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em uma faixa de temperatura de 30 °C a 800 °C. Utilizou-se cadinho de alumina com aproximadamente 5 mg de amostra.

#### 5.1.4.3 Determinação do teor de gel

O teor de gel foi determinado de acordo com a ASTM D2765, com adaptações. Cada amostra foi pesada e, em seguida, imersa em 3 mL de solvente e mantida à temperatura ambiente

(23 °C) por 24 horas. Ao final do ensaio, as amostras foram secadas à temperatura ambiente e pesadas até que não houvesse variação de massa. As amostras de poliuretano foram analisadas em MEK enquanto os compósitos foram testados em três diferentes solventes: MEK, CHCl<sub>3</sub> e THF. As análises foram realizadas em triplicata para cada amostra e o teor de gel foi calculado através da Equação 5:

$$\text{Teor de gel (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

Onde:

$m_i$ : massa inicial da amostra, em gramas.

$m_f$ : massa da amostra, em gramas, após o ensaio.

#### 5.1.4.4 Determinação de absorção de água

A absorção de água pelos compósitos foi determinada de acordo com a ASTM D570. Cada biocompósito (com 38 mm de diâmetro e 4 mm de espessura) foi previamente pesado e, em seguida, imerso em água destilada e mantido à temperatura ambiente (23 °C) por 24 horas. Ao final do ensaio, as amostras foram secadas com auxílio de papel e imediatamente pesadas. Os testes foram realizados em triplicata para cada biocompósito e a absorção de água foi calculada por meio da Equação 6.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

$m_i$ : massa inicial da amostra, em gramas.

$m_f$ : massa da amostra, em gramas, após o ensaio.

#### 5.1.4.5 Determinação da densidade

A densidade aparente dos compósitos foi calculada dividindo a massa de cada compósito pelo seu respectivo volume (área da base multiplicada pela altura). Os valores foram determinados em triplicata para cada formulação.

#### 5.1.4.6 Determinação do ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato dos compósitos foram determinadas através de um instrumento WCA (GBX Instrumentation Scientifcation), pertencente à EMBRAPA. As imagens foram gravadas a partir de uma câmera Nikon PixelLINK, acoplada ao equipamento WCA. Os resultados de ângulo de contato dos biocompósitos foram expressos como a média de cinco medições realizadas para cada formulação.

#### 5.1.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram executadas através de um microscópio DSM 960 Zeiss com um feixe de elétrons de 20 kV, pertencente à Central Analítica. Cada amostra foi revestida com uma camada de ouro com 20 nm de espessura com auxílio de um metalizador.

#### 5.1.4.8 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As Análises Dinâmico-Mecânica foram realizadas utilizando um equipamento Mettler Toledo DMA-1, pertencente ao LPT, operando em modo de flexão em três pontos. Os corpos de prova com dimensões de 25 x 8,0 x 4,0 mm foram aquecidos de 30 °C a 250 °C a uma taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> e uma frequência de 1 Hz.

#### 5.1.4.9 Análise de Resistência à flexão

A resistência flexural dos compósitos foi determinada de acordo com ASTM C1499, com adaptações. Os ensaios foram realizados utilizando um suporte de teste de flexão biaxial anel-em-anel em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC (modelo DL-3000), pertencente à EMBRAPA, com célula de carga máxima de 30 kN, sob uma taxa de cisalhamento de 10 mm min<sup>-1</sup> a 23 °C e umidade de 50% ± 5%. Cada compósito, em formato de disco, foi posicionado em um anel de suporte com diâmetro de 29,9 mm e submetido à aplicação de carga no centro por meio de um anel de carga com diâmetro de 11,0 mm (Figura 33). Cinco corpos de prova foram analisados para cada formulação. A resistência à flexão biaxial ( $\sigma_f$ ) para cada compósito foi calculada através da Equação 7:

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi h^2} \left[ (1 - \nu) \frac{D_S^2 - D_L^2}{2D^2} + (1 + \nu) \ln \frac{D_S}{D_L} \right] \quad (7)$$

Onde:

F: é força máxima em que ocorre a fratura em unidades de N;

h: é a espessura do corpo de prova em mm;

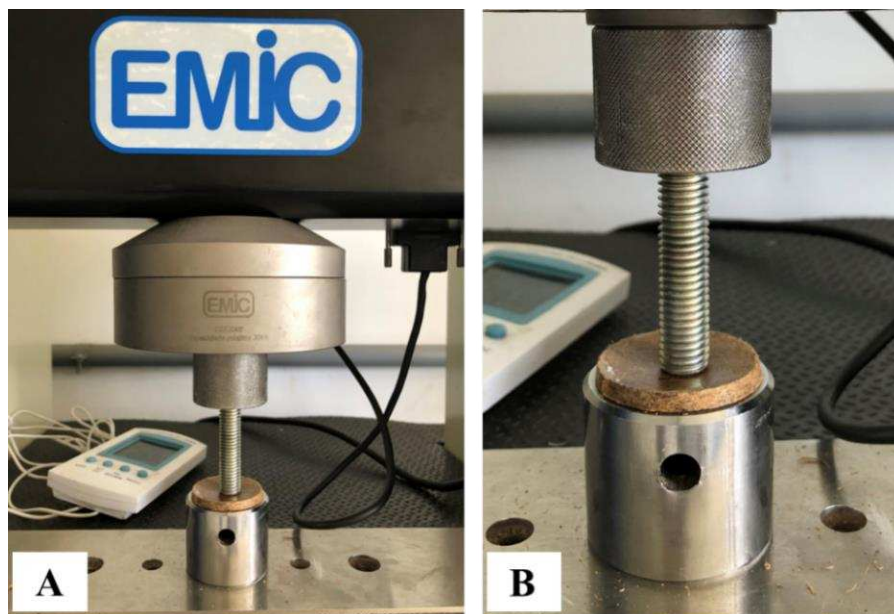
$\nu$ : é a constante de Poisson;

D: é o diâmetro do corpo de prova em mm;

$D_S$  é o diâmetro do anel de suporte em mm;

$D_L$  é o diâmetro do anel de carga em mm.

Figura 33 – Ensaio de resistência à flexão biaxial dos compósitos em máquina universal de ensaios.



Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.2 Resultados e Discussão

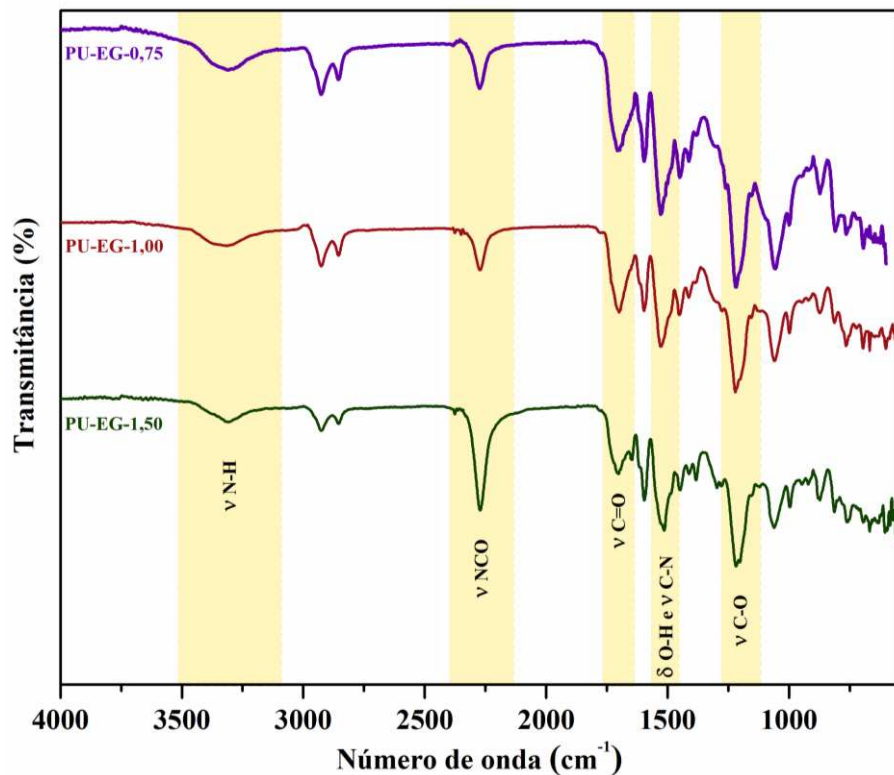
### 5.2.1 Caracterização dos poliuretanos

#### 5.2.1.1 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de FT-IR dos PUs estão ilustrados na Figura 34. A primeira evidência de formação dos poliuretanos foi indicada pelo consumo da banda larga em torno de  $3600 \text{ cm}^{-1}$

referente aos estiramentos O–H presente no polioliol (Figura 22, página 49) e o surgimento de uma nova banda em torno de  $3300\text{ cm}^{-1}$  associada aos estiramentos N–H de amidas secundárias (ZANINI *et al.*, 2022). Além disso, também foi possível evidenciar a formação das ligações uretânicas através das bandas de absorção em  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos das ligações  $\text{C=O}$  e aos estiramentos assimétricos  $\text{C–O–C}$ , respectivamente. As bandas observadas em  $1525\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a uma combinação dos modos vibracionais das ligações C–N e –NH, enquanto a banda observada em  $2270\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupos –NCO livres.

Figura 34 – Espectros de FT-IR dos PUs baseados em LCC em diferentes razões molares NCO:OH.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.2.1.2 Teor de gel

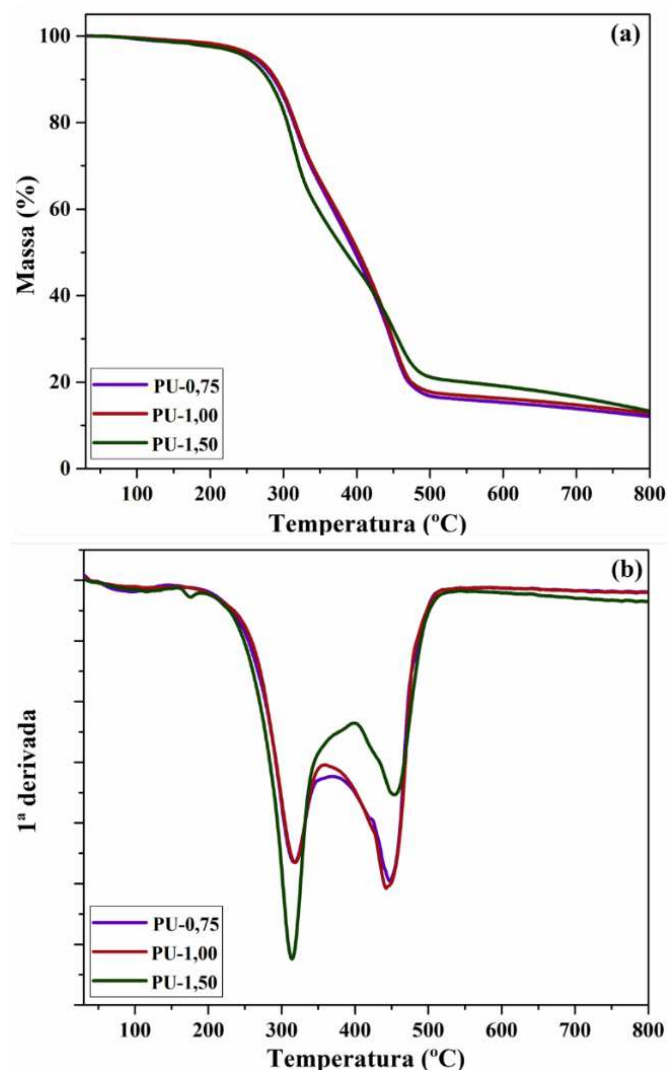
O teor de gel é um importante parâmetro que permite mensurar a densidade de reticulação de materiais poliméricos. Os teores de gel obtidos para **PU-EG-0,75** (92%), **PU-EG-1,00** (100%) e **PU-EG-1,50** (95%) indicam que as estruturas dos PUs apresentaram uma alta densidade de reticulação como resultado de uma forte interação entre o polioliol baseado em LCC e TDI. Esses resultados corroboram com os discutidos na **seção 4.2.4.2**.

É interessante destacar que os PUs preparados com razão NCO:OH menor e maior do que 1,00 apresentaram resultados de teor de gel inferiores ao obtido para o PU com razão NCO:OH equivalente a 1,00. Esses resultados possivelmente estão associados aos excessos de polioliol para o **PU-EG-0,75** e de isocianato para o **PU-EG-1,00** que não reagiram, o que contribuiu para uma menor densidade de reticulação.

### 5.2.1.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 35 apresenta as curvas de TGA e DTG dos poliuretanos preparados a partir do polioliol LCC-OH-EG e TDI com diferentes razões NCO:OH. Os dados obtidos a partir dos termogramas foram resumidos na Tabela 9.

Figura 35 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG dos PUs baseados em LCC.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 9 – Dados obtidos a partir dos termogramas de TGA dos PUs à base de LCC.

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>onset</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>10%</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>50%</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>máx</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>Teor de</b> <b>cinzas (%)</b>
<b>PU-EG-0,75</b>	274	286	448	317	12,2
<b>PU-EG-1,00</b>	274	286	402	318	12,8
<b>PU-EG-1,50</b>	274	279	386	314	13,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Conforme ilustrado nas curvas de TGA, os PUs baseados em LCC apresentaram comportamentos térmicos similares, com duas etapas de degradação. O primeiro evento de perda de massa ocorrido entre 270 °C e 350 °C é atribuído à degradação dos grupos uretânicos em isocianatos, aminas e álcoois (SANTAN *et al.*, 2018), enquanto o segundo estágio de perda de massa observado na faixa de 360 °C a 500 °C está relacionado à decomposição da estrutura do polioliol (WANG; ZHOU, 2018).

De modo geral, a maior intensidade do primeiro evento de degradação e a menor intensidade do segundo estágio de degradação para o **PU-EG-1,50** em comparação com o **PU-EG-1,00** e **PU-EG-0,75** pode ser associada a maior razão NCO:OH. Além disso, um ligeiro aumento no teor de cinzas à medida em que a razão NCO:OH aumenta pode ser relacionado ao maior conteúdo de segmentos aromáticos oriundos do TDI.

### **5.2.2 Preparação dos biocompósitos**

As matrizes de poliuretano preparadas a partir do LCC foram reforçadas com fibra natural da casca do coco dando origem a compósitos com alto teor de biomassa (> 80%).

Considerando os melhores desempenhos dos PUs de LCC obtidos a partir do polioliol LCC-EG, conforme discutido na **seção 4** deste trabalho, matrizes de poliuretano com três diferentes razões NCO:OH (0,75; 1,00 e 1,50) foram combinadas com fibra da casca do coco, a fim de produzir materiais com propriedades otimizadas, além de agregar valor aos resíduos da indústria de beneficiamento da castanha-de-caju e do agronegócio do coco. Os compósitos resultantes foram caracterizados e suas propriedades serão discutidas nas seções seguintes.



### 5.2.3 Caracterização dos biocompósitos

#### 5.2.3.1 Densidade, absorção de água e teor de gel

Os valores de densidade, absorção de água e teor de gel dos biocompósitos foram resumidos na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de densidade, absorção de água e teor de gel obtidos para os biocompósitos.

Amostra	Teor de gel (%)			Densidade (kg m <sup>-3</sup> )	Absorção de água (%)
	MEK	THF	CHCl <sub>3</sub>		
<b>CPU-0,75</b>	95 ± 1,00	94 ± 0,58	99 ± 0,58	982 ± 0,98	12,4 ± 0,08
<b>CPU-1,00</b>	96 ± 0,58	97 ± 0,58	100 ± 0,00	986 ± 0,89	12,4 ± 0,13
<b>CPU-1,50</b>	98 ± 0,58	99 ± 0,58	100 ± 0,00	990 ± 0,88	12,0 ± 0,10

Fonte: Elaborada pela autora.

A densidade aparente é uma propriedade física que tem forte influência na performance térmico-mecânica de materiais compósitos. Algumas variáveis podem influenciar nos resultados de densidade obtidos para compósitos, como a fração volumétrica das fibras, os espaços vazios presentes na estrutura do material, além do método utilizado na fabricação dos compósitos (HASAN *et al.*, 2021a; FARIA *et al.*, 2020). Os valores de densidade obtidos para os biocompósitos (982 kg m<sup>-3</sup> para **CPU-0,75**; 986 kg m<sup>-3</sup> para **CPU-1,00** e 990 kg m<sup>-3</sup> para **CPU-1,50**) permitem inferir que não houve diferença significativa entre as formulações, o que pode estar associado ao teor de fibras ser equivalente para todos os biocompósitos preparados. De modo similar, Faria *et al.* (2020), também observaram que compósitos de poliuretano à base de óleo de mamona reforçados com fibra da casca do coco apresentaram valores de densidade aparente com pequenas variações mesmo quando o teor de fibras foi variado, o que permitiu a produção de compósitos com alta homogeneidade.

A absorção de água é uma propriedade importante que pode comprometer o desempenho mecânico de compósitos reforçados com fibras vegetais, pois a alta absorção de umidade provoca inchamento comprometendo o desempenho do material (ADENIYI *et al.*, 2019). Neste trabalho, os valores de absorção de água determinados para todos os CPUs após 24 horas de imersão em água destilada foram de cerca de 12%. A absorção de água por compósitos reforçados com fibras naturais está fortemente relacionada com a composição lignocelulósica. A celulose e a hemicelulose presente nas fibras contêm grupos hidroxilas e acetil que são

susceptíveis à interação com moléculas de água, enquanto o alto teor de lignina é responsável por impedir a absorção de umidade em níveis mais elevados em razão de sua natureza hidrofóbica (FARIA *et al.*, 2020; HAMDAN *et al.*, 2019).

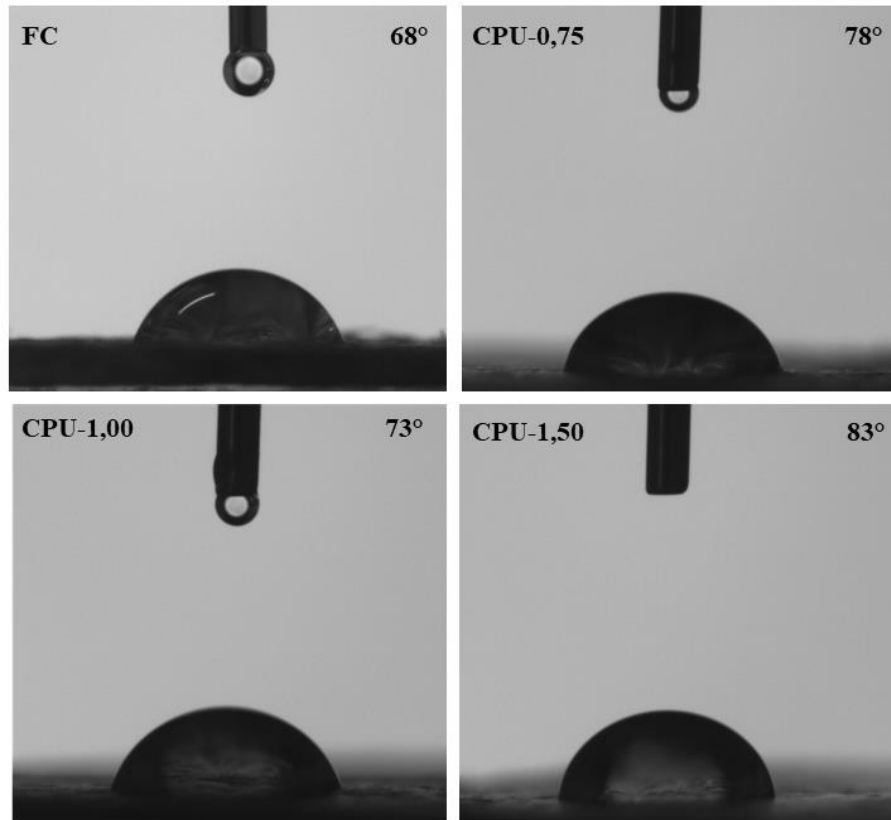
Os resultados de teor de gel obtidos para os CPUs revelaram uma alta resistência aos solventes orgânicos testados, com valores compreendidos entre 95% e 98% quando MEK foi testado, enquanto em THF e CHCl<sub>3</sub> os valores foram encontrados nas faixas de 94% a 99% e 99% a 100%, respectivamente. Esses resultados sugerem uma forte interação entre matriz e reforço para as formulações analisadas. Os valores de teor de gel ligeiramente mais elevados à medida que a razão NCO:OH foi aumentada, possivelmente podem estar associados à interação entre os grupos –NCO livres na matriz de poliuretano com os grupos –OH presentes na superfície das fibras, o que resulta em uma maior densidade de reticulação. Na literatura, é relatado que o tratamento de fibras com isocianatos melhora a adesão da interface matriz/reforço como resultado da reação entre os grupos –NCO do isocianato e os grupos OH presentes na fibra (LA MANTIA; MORREALE, 2011; HEJNA *et al.*, 2020).

#### 5.2.3.2 Ângulo de contato

A molhabilidade das superfícies dos biocompósitos foi investigada através dos valores de ângulo de contato em água. Conforme ilustrado na Figura 36, a fibra de coco apresentou valor de ângulo de contato de 60°, enquanto os valores obtidos para **CPU-EG-0,75**, **CPU-EG-1,00** e **CPU-EG-1,50** foram 78°, 73° e 83°, respectivamente. Esses resultados revelaram que todos os CPUs analisados apresentaram superfícies hidrofílicas visto que os valores de ângulo de contato foram encontrados abaixo de 90° (ATMAKURI *et al.*, 2020).

Os resultados de ângulo de contato obtidos para os biocompósitos podem estar relacionados com a hidrofílicidade da fibra de coco devido à presença de grupos polares presentes na celulose e na hemicelulose disponíveis para interagir com moléculas de água. Em comparação com a fibra de coco pura, os maiores valores encontrados para os CPUs podem estar associados à hidrofobicidade das matrizes de poliuretano.

Figura 36 – Imagens dos ensaios de ângulo de contato da fibra do coco e dos biocompósitos.

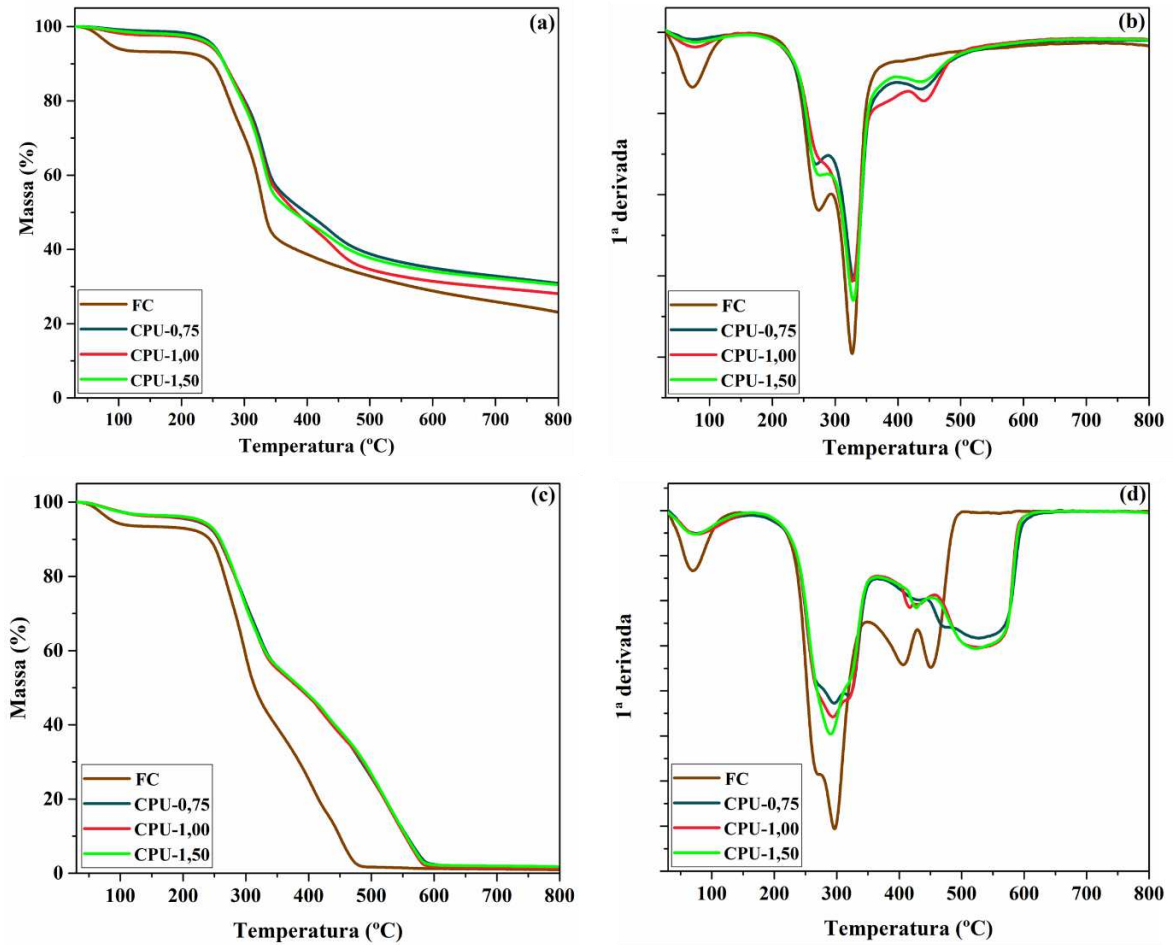


Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.2.3.3 Análise Termogravimétrica

A Figura 37 apresenta as curvas de TGA e DTG dos biocompósitos sob atmosfera de nitrogênio ( $N_2$ ) e ar sintético (ar). Os dados obtidos a partir das curvas foram agrupados na Tabela 11. É possível observar através dos termogramas de TGA que todos os CPUs apresentaram estabilidades térmicas similares. Uma ligeira perda de peso inicial de cerca de 2–3% ocorrida em torno de 100 °C pode ser atribuída à evaporação de água devido à absorção de umidade pela fibra do coco (HASAN *et al.*, 2021a). O primeiro estágio de decomposição térmica observado na faixa de 240 °C a 370 °C pode ser associado à degradação de hemicelulose, celulose, lignina, além da clivagem das ligações uretânicas (HASAN *et al.*, 2021a; MADUEKE, KOLAWOLE; TILE, 2021). O segundo evento de degradação observado entre 360 °C e 500 °C foi atribuído à decomposição do esqueleto do polioliol, como observado nos termogramas dos poliuretanos (Figura 35, página 70).

Figura 37 – Curvas de (a) TGA e (b) DTG em  $N_2$  e (c) TGA e (d) DTG em Ar sintético da fibra do coco e dos compósitos baseados na biomassa.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 11 – Resultados obtidos a partir dos termogramas de TGA dos compósitos baseados na biomassa.

Amostra	$T_{onset}$ (°C)		$T_{10\%}$ (°C)		$T_{50\%}$ (°C)		$T_{max}$ (°C)		Teor de cinzas (%)		LOI $N_2$
	$N_2$	ar	$N_2$	ar	$N_2$	ar	$N_2$	ar	$N_2$	ar	
FC	248	245	250	242	332	314	332	299	23,3	1,00	26,8
CPU-0,75	245	244	269	258	399	388	330	297	31,0	1,75	29,9
CPU-1,00	245	244	268	257	384	383	328	295	28,3	1,78	28,8
CPU-1,50	247	247	268	260	380	390	330	291	31,0	1,88	29,9

Fonte: Elaborada pela autora.

As temperaturas correspondentes a 50% de perda de massa ( $T_{50\%}$ ) para os CPUs foram encontradas entre os valores obtidos para os PUs puros e a fibra de coco. Os valores de residual de carvão obtidos em atmosfera de  $N_2$  foram maiores para os compósitos (31% para

**CPU-0,75**; 28% para **CPU-1,00** e 31% para **CPU-1,50**) em comparação aos PUs puros (Tabela 9, página 71). Esse aumento pode ser atribuído à presença de lignina na fibra do coco (HASAN *et al.*, 2021b).

A flamabilidade dos compósitos foi investigada a partir da determinação do índice de oxigênio limitante (LOI). Esse parâmetro estima a concentração mínima de oxigênio que pode sustentar a chama em um material após a ignição. Materiais com valores de LOI > 28 e < 100 são considerados autoextinguíveis. Os valores de LOI dos compósitos foram calculados por meio da equação de Van Krevelen (1975), conforme representado na Equação 8:

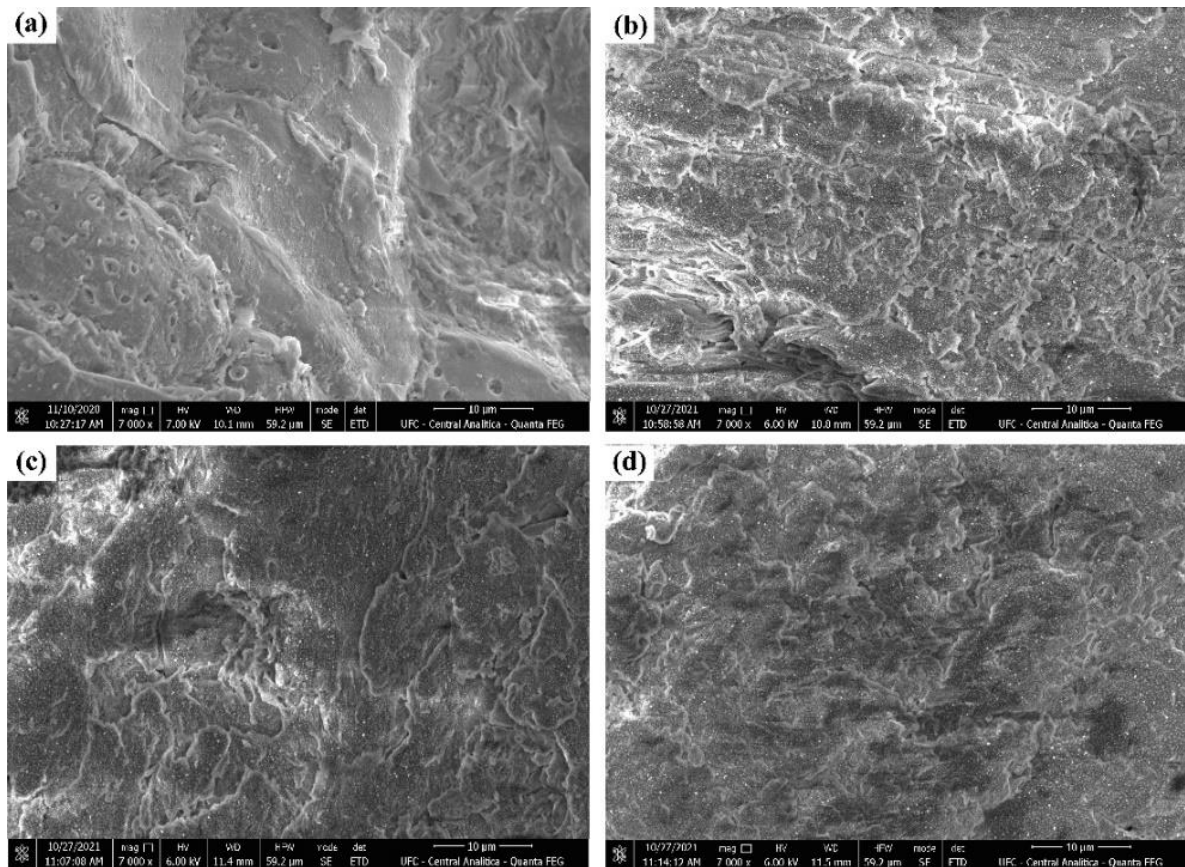
$$\text{LOI} = 17,5 + 0,4 \times \text{Teor de cinzas} \quad (8)$$

A incorporação de fibra do coco às matrizes de poliuretano à base de LCC resultou em biocompósitos com valores de LOI > 28 (29,9 para **CPU-0,75**; 28,8 para **CPU-1,00** e 29,9 para **CPU-1,50**). Esses resultados demonstraram que os CPUs fabricados neste trabalho são materiais autoextinguíveis, ou seja, os biocompósitos têm a capacidade de parar de queimar após a remoção do fogo ou fonte de ignição. É importante ressaltar que os PU puros à base de LCC devem ser considerados inflamáveis, pois apresentaram valores de LOI < 23. Desse modo, a combinação de fibra de coco e PUs à base de LCC resultou em compósitos retardantes de chamas que é uma importante propriedade para aplicações de alto desempenho, como nos segmentos de construção, indústrias moveleira, automotiva e aeroespaciais.

#### 5.2.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos biocompósitos foi investigada por meio de análises de microscopia eletrônica de varredura. A Figura 38 exibe as micrografias da seção transversal dos compósitos com ampliação de 7000x. As imagens de MEV revelaram que os CPUs apresentaram superfícies rugosas e homogêneas. Além disso, não foi possível detectar separação de fases, vazios ou falhas, o que sugere uma boa compatibilidade entre as matrizes de poliuretano e as fibras de coco. Uma adesão interfacial eficiente entre matriz e reforço minimiza a formação de vazios durante a formação de compósitos, o que garante aos materiais bons desempenhos mecânicos.

Figura 38 – Micrografias da seção transversal com ampliação de 7000x para (a) Fibra do coco, (b) CPU-0,75, (c) CPU-1,00 e (d) CPU-1,50.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.2.3.5 Análise Dinâmico Mecânica

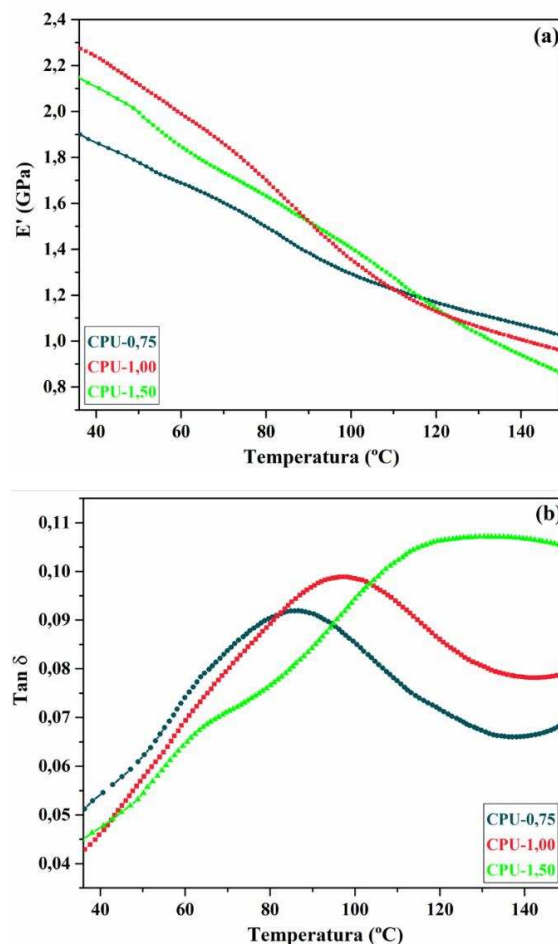
As propriedades dinâmico-mecânicas dos biocompósitos foram analisadas através de análises de DMA. As variações no módulo de armazenamento ( $E'$ ) e no fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) em função da temperatura podem ser observadas na Figura 39.

O módulo  $E'$  é um parâmetro viscoelástico que está relacionado à habilidade dos materiais em armazenar energia elástica ao sofrer deformação e fornece informações sobre a rigidez do material (KASPRZYK; DATTA, 2019). Os valores de  $E'$  encontrados para o **CPU-1,00** (2,27 GPa) e **CPU-1,50** (2,15 GPa) foram significativamente maiores do que o valor obtido para o **CPU-0,75** (1,91 GPa), conforme mostrados na Tabela 12.

O módulo de armazenamento no estado vítreo depende principalmente da forma como as cadeias poliméricas estão empacotadas e da intensidade das forças intermoleculares presentes no material (POTHAN; OOMMEN; THOMAS, 2003; OLIVEIRA *et al.*, 2020). Desse modo, os maiores valores de  $E'$  para os CPUs obtidos com razão NCO:OH de 1,00 e 1,50

em comparação ao **CPU-0,75** possivelmente estão relacionados à presença de grupos isocianatos que não-reagiram e que contribuem para uma maior reticulação entre a matriz de poliuretano e as fibras de coco. Em contrapartida, a diminuição de  $E'$  com o aumento da temperatura pode ser atribuída à menor resistência dos materiais à deformação na região do platô borrachoso devido aos relaxamentos das cadeias poliméricas.

Figura 39 – Curvas de (a) módulo de armazenamento e (b)  $\tan \delta$  dos biocompósitos.



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 12 – Resultados obtidos a partir dos ensaios mecânicos dos compósitos.

Amostra	$E'$ 35 °C (GPa)	$E'$ 150 °C (GPa)	$T_g$ (°C)	$\tan \delta$	$\sigma_f$ (MPa)
<b>CPU-0,75</b>	1,91	1,01	85,0	0,09	71,2 ± 3,4
<b>CPU-1,00</b>	2,27	0,95	95,0	0,10	88,0 ± 4,1
<b>CPU-1,50</b>	2,15	0,86	121	0,11	85,6 ± 6,5

Fonte: Elaborada pela autora.

O fator de perda permite avaliar a capacidade de dissipação de energia dos materiais. Os baixos valores da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) observados para os biocompósitos fabricados indicam forte ligação interfacial entre matriz e reforço. As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) foram determinadas como o ponto máximo das curvas de  $\tan \delta$ . Os valores encontrados para **CPU-0,75**, **CPU-1,00** e **CPU-1,50** foram 85,0 °C, 95,0 °C e 121 °C, respectivamente.

A tendência de crescimento da  $T_g$  com o aumento da razão NCO:OH evidencia uma maior eficiência de reticulação para os compósitos **CPU-1,00** e **CPU-1,50** em comparação ao **CPU-0,75**. O aumento na razão NCO:OH resulta em materiais com maior conteúdo de segmentos rígidos oriundos do isocianato, o que resulta em maior intensidade de ligações de hidrogênio entre a matriz de poliuretano e a fibra de coco, contribuindo para a redução na mobilidade das cadeias poliméricas.

#### *5.2.3.6 Ensaios de resistência à flexão equibiaxial*

O desempenho mecânico dos biocompósitos de poliuretanos de LCC reforçados com fibra do coco foi investigado através de ensaios de resistência à flexão equibiaxial, o que permite mensurar a tensão máxima que os materiais são capazes de suportar quando submetidos à flexão entre dois anéis concêntricos.

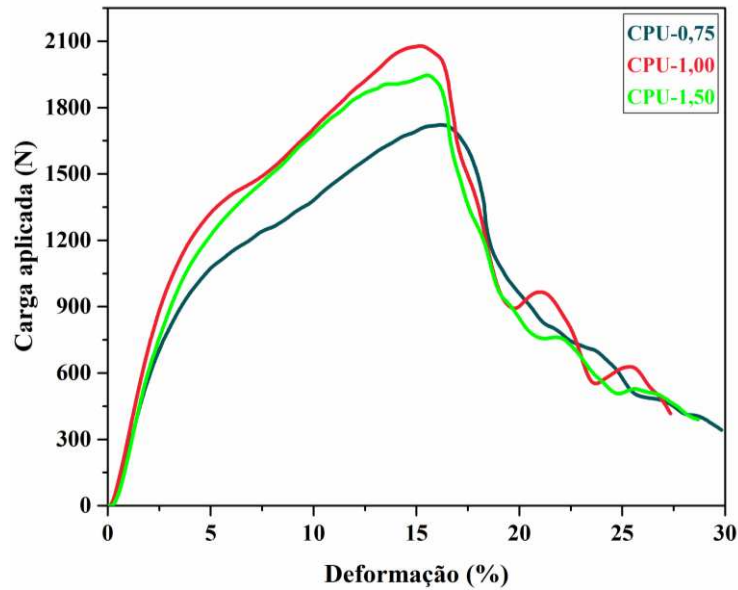
Ao analisar os gráficos de carga aplicada versus deformação mostrados na Figura 40, verificou-se que o compósito **CPU-0,75** exibiu uma carga máxima de ruptura de 1723 N, enquanto o **CPU-1,00** e o **CPU-1,50** apresentaram falha quando a carga atingiu valores de 2080 N e 1950 N, respectivamente.

Como pode ser visto na Tabela 12 (página 78), a resistência à flexão equibiaxial ( $\sigma_f$ ) para os biocompósitos variou de 71,2 MPa a 88,0 MPa quando a razão NCO:OH aumentou de 0,75 para 1,00. No entanto, não houve diferença significativa quando a razão NCO:OH variou de 1,00 para 1,50. De modo geral, os compósitos com maior razão NCO:OH apresentaram maiores valores de resistência à flexão. Esses resultados podem ser justificados em virtude da melhor interação entre as matrizes de PU e fibra do coco, o que corrobora com os resultados de teor de gel e DMA obtidos para os biocompósitos fabricados nesse trabalho.

Embora os PUs produzidos neste trabalho não sejam totalmente produzidos a partir de fontes renováveis, visto que foi utilizado TDI como fonte de isocianato, a abordagem sustentável desenvolvida permitiu produzir compósitos com alto teor de biomassa (> 80%) e os resultados mecânicos obtidos demonstraram uma eficiente compatibilidade entre as matrizes de PU e as fibras de coco.



Figura 40 – Curvas de carga versus deformação dos biocompósitos.



Fonte: Elaborada pela autora.

### 5.3 Conclusões

Neste trabalho, a fibra de coco foi utilizada como reforço em matrizes de PU obtidas a partir do LCC-t e preparadas em diferentes razões molares NCO:OH (0,75, 1,00 e 1,50). Os biocompósitos resultantes apresentaram altos valores de teor de gel (95% a 98% em MEK, 94% a 99% em THF, e 99% a 100% em  $\text{CHCl}_3$ ), indicando alta densidade de reticulação, enquanto os resultados de TGA demonstraram que a incorporação da fibra de coco aos PUs de LCC resultou em compósitos com propriedades retardantes de chamas, com valores de LOI > 28. Além disso, as imagens de MEV mostraram que não houve separação de fases ou falhas, o que sugere uma forte compatibilidade entre as matrizes de PU e as fibras de coco.

Os resultados de DMA revelaram que o aumento na razão NCO:OH resultou em compósitos com maiores temperaturas de transição vítrea, com valores de 85,0 °C, 95,0 °C e 121 °C para os compósitos preparados com razões molares NCO:OH de 0,75, 1,00 e 1,50, respectivamente. De modo similar, os compósitos com maior razão NCO:OH apresentaram maiores valores de resistência à flexão equibiaxial, com valores variando de 71,2 MPa a 88,0 MPa. Esses resultados sugerem que as matrizes de poliuretano contendo grupos isocianatos que não reagiram contribuem para uma maior reticulação com as fibras de coco.

Portanto, os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que compósitos preparados a partir da biomassa da castanha-de-caju em combinação com a biomassa do coco, apresentam grande potencial para aplicações de alto desempenho térmico e mecânico.

## REFERÊNCIAS

- ABUSHAMMALA, H. On the Para/Ortho Reactivity of Isocyanate Groups during the Carbamation of Cellulose Nanocrystals Using 2,4-Toluene Diisocyanate. **Polymers**, [S.l.], v. 11, n. 7, p. 1164-1175, 2019.
- ADENIYI, A. G.; ONIFADE, D. V.; IGHALO, J. O.; ADEOYE, A. S. A review of coir fiber reinforced polymer composites. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 176, [s.n], p. 107305-107314, 2019.
- ARISTRI, M. A.; LUBIS, M. A. R.; YADAV, S. M.; ANTOV, P.; PAPADOPOULOS, A. N.; PIZZI, A.; FATRIASARI, W.; ISMAYATI, M.; ISWANTO, A. H. Recent developments in lignin- and tannin-based non-isocyanate polyurethane resins for wood adhesives—a review. **Applied Sciences**, [S. l.], v. 11, n. 9, p. 1-29, 2021.
- ASGHAR, N.; MAJEED, M. T.; KHAN, M. W.; ANWAR, A. Biomass energy consumption and sustainable development: empirical evidence from Asian economies. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 30, n. 1, p. 145-160, 2023.
- ASTM STANDARD C1499 – 19. STANDARD TEST METHOD FOR MONOTONIC EQUIBIAXIAL FLEXURAL STRENGTH OF ADVANCED CERAMICS AT AMBIENT TEMPERATURE. **ASTM Standard C1499 – 19, Standard test method for monotonic equibiaxial flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature** [s.l: s.n.].
- ASTM STANDARD D570 – 18: STANDARD TEST METHOD FOR WATER ABSORPTION OF PLASTICS. **ASTM Standard D906 – 20, Standard test method for water absorption of plastics** [s.l: s.n.].
- ASTM STANDARD D906 – 20: STANDARD TEST METHOD OF STRENGTH PROPERTIES OF ADHESIVES IN PLYWOOD TYPE CONSTRUCTION IN SHEAR BY TENSION LOADING. **ASTM Standard D906 – 20, Standard Test Method of Strength Properties of Adhesives in Plywood Type Construction in Shear by Tension Loading** [s.l: s.n.].
- ASTM STANDARD D1652 – 11: STANDARD TEST METHOD FOR EPOXY CONTENT OF EPOXY RESINS. **ASTM Standard D1652 – 11, Standard Test Method for Epoxy Content of Epoxy Resins** [s.l: s.n.].
- ASTM STANDARD D2765 – 16: STANDARD TEST METHOD FOR DETERMINATION OF GEL CONTENT AND SWELL RATIO OF CROSSLINKED ETHYLENE PLASTICS. **ASTM Standard D2765 – 16, Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics** [s.l: s.n.].
- ASTM STANDARD E222 – 17: STANDARD TEST METHOD FOR HYDROXYL GROUPS USING ACETIC ANHYDRIDE ACETYLATION. **ASTM Standard E222 – 17, Standard Test Methods for Hydroxyl Groups Using Acetic Anhydride Acetylation** [s.l: s.n.].

ATMAKURI, A.; PALEVICIUS, A.; SIDDABATHULA, M.; VILKAUSKAS, A.; JANUSAS, G. Analysis of mechanical and wettability properties of natural fiber-reinforced epoxy hybrid composites. **Polymers**, [S. l.], v. 12, [s. n.], p. 2827-2841, 2020.

AVELINO, F.; ALMEIDA, S. L.; DUARTE, E. B.; SOUSA, J. R.; MAZZETTO, S. E.; DE SOUZA FILHO, M. S. M.. Thermal and mechanical properties of coconut shell lignin-based polyurethanes synthesized by solvent-free polymerization. **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 53, n. 2, p. 1470-1486, 2018.

BAYER, O.; SIEFKEN, W.; RINKE, H.; ORTHNER, L.; SCHILD, H. **Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen bzw. Polyharnstoffen**. Depositante: IG Farbenindustrie AG. DE728981C. Depósito: 13 nov. 1937. Concessão: 07 dez. 1942. Thieme Gruppe: Stuttgart, Alemanha, 1937.

BHOYATE, S.; IONESCU, M.; KAHOL, P. K.; GUPTA, R. K. Sustainable flameretardant polyurethanes using renewable resources. **Industrial Crops and Products**, [S.l.], v.123, [s.n], p. 480-488, 2018.

BRASIL. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). **Estudo aponta dinâmica dos preços de commodities agrícolas e as perspectivas para os próximos meses**. Disponível em: <https://www.ipea.gov.br/portal/categorias/45-todas-as-noticias/noticias/13711-estudo-aponta-dinamica-dos-precos-de-commodities-agricolas-e-as-perspectivas-para-os-proximos-meses>. Acesso em: 13 jun. 2023.

BRZESKA, J.; PIOTROWSKA-KIRSCHLING, A. A brief introduction to the polyurethanes according to the principles of green chemistry. **Processes**, [S. l.], v. 9, n. 11, p. 1929-1951, 2021.

CAILLOL, S. Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, [S. l.], v. 14, [s.n], p. 26–32, 2018.

CAO, Y; LIU, Z.; ZHENG, B.; OU, R.; FAN, Q.; LI, L.; GUO, C.; LIU, T.; WANG, Q. Synthesis of lignin-based polyols via thiol-ene chemistry for high-performance polyurethane anticorrosive coating. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 200, [s.n], p. 108295-108304, 2020.

CHUNG, C. H.; SHIH, W. C.; CHIU, W. M. Synthesis, characterization and properties of biomass and carbon dioxide derived polyurethane reactive hot-melt adhesives. **E-Polymers**, [S.l.], v. 19, n. 1 , p. 535-544, 2019.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. Castanha de Caju - Análise Mensal – Março 2023. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-castanha-de-caju>. Acesso em: 20 jun. 2023.

DAS, A.; MAHANWAR, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 93-101, 2020.

DA SILVA, L. R. R.; AVELINO, F.; DIOGENES, O. B. F.; SALES, V. O. F.; DA SILVA, K. T.; ARAUJO, W. S.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Development of BPA-free anticorrosive epoxy coatings from agroindustrial waste. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 139, [s.n], p. 105449-105457, 2020.

DANESHVAR, S.; BEHROOZ, R.; NAJAFI, S. K.; SADEGHI, G. M. M. Preparation of polyurethane adhesive from wood sawdust polyol: Application of response surface methodology for optimization of catalyst and glycerol. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 1870-1883, 2022.

DANGE, D.; GNANAMOORTHY, R. Effect of alkaline treatment of coir fibre on the interfacial adhesion in coir fibre-reinforced polylactic acid bio-composite. **Materials Today: Proceedings**, [S. l.], v. 1, [s.n], p. 1-4, 2023.

DELEBECQ, E.; PASCAULT, J. P.; BOUTEVIN, B.; GANACHAUD, F. On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 113, n. 1, p. 80-118, 2013.

DESSIE, W.; LUO, X.; WANG, M.; FENG, L.; LIAO, Y.; WANG, Z.; YONG, Z.; QIN, Z. Current advances on waste biomass transformation into value-added products. **Applied Microbiology and Biotechnology**, [S. l.], v. 104, n. 11, p. 4757-4770, 2020.

DOLEY, S.; DOLUI, S. K. Solvent and catalyst-free synthesis of sun flower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties. **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 102, [s.n], p. 161-168, 2018.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Production quantities of Cashew nuts, with shell by country-2021a**. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 20 jun. 2023.

FAOSTAT - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Production quantities of Coconuts, in shell by country-2021b**. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 23 jun. 2023.

FARIA, D. L.; MESQUITA JÚNIOR, L.; MESQUITA, R. G. A.; GUIMARÃES JÚNIOR, M.; PIRES, N. J.; MENDES, L. M.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B. Production of castor oil-based polyurethane resin composites reinforced with coconut husk fibres. **Journal of Polymer Research**, [S. l.], v. 27, n. 9, 2020.

FURTWENGLER, P.; AVÉROUS, L. Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources. **Polymer Chemistry**, [S.l.], v. 9, n. 32, p. 4258-4287, 2018.

GAMA, N.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Cure and performance of castor oil polyurethane adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [S.l.], v. 95, [s.n], p. 102413-102419, 2019.

GIRIJAPPA, Y. G. T.; RANGAPPA, S. M.; PARAMESWARANPILLAI, J.; SIENGCHIN, S. Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly

Composites: A Comprehensive Review. **Frontiers in Materials**, [S. l.], v. 6, [s.n], p. 1-14, 2019.

GRAND VIEW RESEARCH. Polyurethane Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (Rigid Foam, Flexible Foam), By End-use (Electronics & Appliances, Packaging), By Region, And Segment Forecasts, 2023 – 2030. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>. Acesso em: 08 jul. 2023.

GÜNEY, T.; KANTAR, K. Biomass energy consumption and sustainable development. **International Journal of Sustainable Development and World Ecology**, [S. l.], v. 27, n. 8, p. 762-767, 2020.

HAMDAN, M. H. M.; SIREGAR, J. P.; CIONITA, T.; JAAFAR, J.; EFRIYOHADI, A.; JUNID, R.; KHOLIL, A. Water absorption behaviour on the mechanical properties of woven hybrid reinforced polyester composites. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, [S. l.], v. 104, [s. n.], p. 1075-1086, 2019.

HASAN, K. M. F.; HORVÁTH, P. G.; KÓCZÁN, Z.; ALPÁR, T. Thermo-mechanical properties of pretreated coir fiber and fibrous chips reinforced multilayered composites. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 11, [s. n.], p. 3618-3630, 2021b.

HASAN, K. M. F.; HORVÁTH, P. G.; KÓCZÁN, Z.; LE, D. H. A.; BAK, M.; BEJÓ, L.; ALPÁR, T. Novel insulation panels development from multilayered coir short and long fiber reinforced phenol formaldehyde polymeric biocomposites. **Journal of Polymer Research**, [S. l.], v. 28, n. 12, p. 467-482, 2021a.

HEJNA, A.; PRZYBYSZ-ROMATOWSKA, M.; KOSMELA, P.; ZEDLER, Ł; KOROL, J.; FORMELA, K. Recent advances in compatibilization strategies of wood-polymer composites by isocyanates. **Wood Science and Technology**, [S. l.], v. 54, n. 5, p. 1091-1119, 2020.

HUO, S.; JIN, C.; LIU, G.; CHEN, J.; WU, G.; KONG, Z. Preparation and properties of biobased autocatalytic polyols and their polyurethane foams. **Polymer Degradation and Stability**, [S.l.], v. 159, [s.n], p. 62-69, 2019.

HU, Y.; SHANG, Q.; WANG, C.; FENG, G.; LIU, C.; XU, F.; ZHOU, Y. Renewable epoxidized cardanol-based acrylate as a reactive diluent for UV-curable resins. **Polymers for Advanced Technologies**, [S. l.], v. 29, n. 6, p. 1852-1860, 2018.

HU, Y.; FENG, G.; SHANG, Q.; BO, C.; JIA, P.; LIU, C.; XU, F.; ZHOU, Y. Biobased reactive diluent derived from cardanol and its application in polyurethane acrylate (PUA) coatings with high performance. **Journal of Coatings Technology and Research**, [S. l.], v. 16, n.2, p. 499-509, 2019.

IBGE. Levantamento Sistemático de Produção Agrícola. 2021a. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618#resultado>. Acesso em: 17 jun. 2023.

IBGE. Produção Agrícola Municipal. 2021b. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/5457#resultado>. Acesso em: 20 jun. 2023.

JAYAVANI, S.; SUNANDA, S.; VARGHESE, T. O.; NAYAK, S. K. Synthesis and characterizations of sustainable polyester polyols from non-edible vegetable oils: Thermal and structural evaluation. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 162, [s.n], p. 795-805, 2017.

JIANG, Y. Q.; LI, J.; FENG, Z. W.; XU, G. Q.; SHI, X.; DING, Q. J.; LI, W.; MA, C. H.; YU, B. Ethylene Glycol: A Green Solvent for Visible Light-Promoted Aerobic Transition Metal-Free Cascade Sulfonation/Cyclization Reaction. **Advanced Synthesis and Catalysis**, [S. l.], v. 362, n. 13, p. 2609-2614, 2020.

KASPRZYK, P.; DATTA, J. Novel bio-based thermoplastic poly(ether-urethane)s. Correlations between the structure, processing and properties. **Polymer**, [S.l.], v. 160, [s.n], p. 1-10, 2019.

KATHOON, H.; IQBAL, S.; IRFAN, M.; DARDA, A.; RAWAT, N. K. A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 154, [s.n], p. 106124-106139, 2021.

KINACI, E.; CAN, E.; LA SCALA, J. J.; PALMESE, G. R. Epoxidation of cardanol's terminal double bond. **Polymers (Basel)**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 2104-2115, 2020a.

KINACI, E.; CAN, E.; LA SCALA, J. J.; PALMESE, G. R. Influence of epoxidized cardanol functionality and reactivity on network formation and properties. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 9, p. 1-14, 2020b.

KOZOWYK, P. R. B.; LANGEJANS, G. H. J.; POULIS, J. A. Lap shear and impact testing of ochre and beeswax in experimental Middle Stone Age compound adhesives. **PLoS ONE**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 1-20, 2016.

LA MANTIA, F. P.; MORREALE, M. Green composites: A brief review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 42, n. 6, p. 579-588, 2011.

LIU, Z.; CHEN, J.; KNOTHE, G.; NIE, X.; JIANG, J. Synthesis of Epoxidized Cardanol and Its Antioxidative Properties for Vegetable Oils and Biodiesel. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 901-906, 2016.

LIU, L.; LU, J.; ZHANG, Y.; LIANG, H.; LIANG, D.; JIANG, J.; LU, Q.; QUIRINO, R. L.; ZHANG, C. Thermosetting polyurethanes prepared with the aid of a fully bio-based emulsifier with high bio-content, high solid content, and superior mechanical properties. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 526-537, 2019.

LOMONACO, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E. Cashew Nutshell Liquid (CNSL): From an Agro-industrial Waste to a Sustainable Alternative to Petrochemical Resources. In: **Cashew Nut Shell Liquid: A Goldfield for Functional Materials**, A. Springer International Publishing, 2017.

MADUEKE, C. I.; KOLAWOLE, F.; TILE, J. Property evaluations of coir fibres for use as reinforcement in composites. **SN Applied Sciences**, [S. l.], v. 3, n. 262, p. 1-11, 2021.

MARAFON, A. C.; NUNES, M. U. C.; AMARAL, A. F. C.; SANTOS, J. P. **Aproveitamento de cascas de coco para geração de energia térmica: potencialidades e**

**desafios.** Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2019. ISSN 1678-1678; 234. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1119514/aproveitamento-de-cascas-de-coco-para-geracao-de-energia-termica-potencialidades-e-desafios>. Acesso em: 24 jun. 2023.

MESTRY, S.; KAKATKAR, R.; MHASKE, S. T. Cardanol derived P and Si based precursors to develop flame retardant PU coating. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 129, [s.n], p. 59-68, 2019.

MGAYA, J.; SHOMBE, G. B.; MASIKANE, S. C.; MLOWE, S.; MUBOFU, E. B.; REVAPRASADU, N. Cashew nut shell: A potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, [S. l.], v. 21, n. 6, p. 1186–1201, 2019.

MISHRA, S.; NAYAK, C.; SHARMA, M. K.; DWIVEDI, U. K. Influence of Coir Fiber Geometry on Mechanical Properties of SiC Filled Epoxy Composites. **Silicon**, [S. l.], v. 13, [s.n], p. 301-307, 2021.

MOKHTARI, C; MALEK, F.; MANSERI, A.; CAILLOL, S.; NEGRELL, C. Reactive jojoba and castor oils-based cyclic carbonates for biobased polyhydroxyurethanes. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 113, [s.n], p. 18-28, 2019.

NACAS, A. M.; ITO, N. M.; SOUSA, R. R. D.; SPINACÉ, M. A.; DOS SANTOS, D. J. Effects of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive. **Journal of Adhesion**, [S. l.], v. 93, n. 1-2, p. 18–29, 2017.

NASCIMENTO, R. J. M.; PEREIRA, Kilton R. A.; AVELINO, F. Parametric and modeling studies of Rhodamine-B adsorption using coconut coir-based materials as eco-friendly adsorbents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 5, 2021.

NING, P.; YANG, G.; HU, L.; SUN, J.; SHI, L.; ZHOU, Y.; WANG, Z.; YANG, J. Recent advances in the valorization of plant biomass. **Biotechnology for Biofuels**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 1-22, 2021.

OKOLIE, J. A.; EPELLE, E. I.; TABAT, M. E.; ORIVRI, U.; AMENAGHAWON, A. N.; OKOYE, P. U.; GUNES, B. Waste biomass valorization for the production of biofuels and value-added products: A comprehensive review of thermochemical, biological and integrated processes. **Process Safety and Environmental Protection**, [S. l.], v. 159, [s.n], p. 323-344, 2022.

OLIVEIRA, J. R.; KOTZEBUE, L. R. V.; FREITAS, D. B.; MATTOS, A. L. A.; DA COSTA JÚNIOR, A. E.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Towards novel high-performance bio-composites: Polybenzoxazine-based matrix reinforced with *Manicaria saccifera* fabrics. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 194, [s.n.], p. 108060-108069, 2020.

OLIVEIRA, N. N.; MOTHÉ, C. G.; MOTHÉ, M. G.; DE OLIVEIRA, L. Cashew nut and cashew apple: a scientific and technological monitoring worldwide review. **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 12–21, 2020.

PATIL, A. M.; JIRIMALI, H. D.; GITE, V. V.; JAGTAP, R. N. Synthesis and performance of bio-based hyperbranched polyol in polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 149, [s.n], p. 105895-105905, 2020.

PEREIRA, R. C. S.; KOTZEBUE, L. R. V.; ZAMPIERI, D.; MELE, G.; MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D. Influence of natural substituents in the polymerization behavior of novel bio-based benzoxazines. **Materials Today Communications**, [S. l.], v. 21, [s.n], p. 100629-100639, 2019.

POH, A. K.; SIN, L. C.; FOON, C. S.; HOCK, C. C. Polyurethane wood adhesive from palm oil-based polyester polyol. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [S. l.], v. 28, n. 11, p. 1020-1033, 2014.

POLACZEK, K.; KURĄŃSKA, M.; AUGUŚCIK-KRÓLIKOWSKA, M.; PROCIAK, A.; RYSZKOWSKA, J. Open-cell polyurethane foams of very low density modified with various palm oil-based bio-polyols in accordance with cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, [S.l.], v. 290, [s.n.], p. 125875-125888, 2021.

POTHAN, L. A.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, [S. l.], v. 63, [s.n.], p. 283-293, 2003.

PROCIAK, A.; KURANSKA, M.; CABULIS, U.; RYSZKOWSKA, J.; LESZCZYŃSKA, M.; URAM, C.; KIRPLUKS, M. Effect of bio-polyols with different chemical structures on foaming of polyurethane systems and foam properties. **Industrial Crops and Products**, [S.l.] v. 120, [s.n.], p. 262-270, 2018.

SANJEEVA, S. K.; PINTO, M. P.; NARAYANAN, M. M.; KINI, G. M.; NAIR, C. B.; SUBBARAO, P. V.; PULLELA, P. K.; RAMAMOORTHY, S.; BARROW, C. J. Distilled technical cashew nut shell liquid (DT-CNSL) as an effective biofuel and additive to stabilize triglyceride biofuels in diesel. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 71, p. 81-88, 2014.

SANTAN, H. D.; JAMES, C.; FRATINI, E.; MARTÍNEZ, I.; VALENCIA, C.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. Structure-property relationships in solvent free adhesives derived from castor oil. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 121, [s.n.], p. 90–98, 2018.

SARAVANAN, A.; SENTHIL KUMAR, P.; JEEVANANTHAM, S.; KARISHMA, S.; VO, D. V. N. Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 344, [s.n], p. 126203-126214, 2022.

SARDON, H.; MECERREYES, D.; BASTERRETXEA, A.; AVÉROUS, L.; JEHANNO, C. From Lab to Market: Current Strategies for the Production of Biobased Polyols. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 32, p. 10664-10677, 2021.

SAWPAN, M. A. Polyurethanes from vegetable oils and applications: a review. **Journal of Polymer Research**, [S. l.], v. 25, [s.n], p. 184-197, 2018.

SHAILY; GHOSAL, A.; GUPTA, A.; ZAFAR, F.; KUMAR, P.; ALAM, M.; NISHAT, N. Agro-byproduct-based hydrophobic polyurethane films/coatings: synthesis, characterization



and electrochemical impedance spectroscopic analysis. **Iranian Polymer Journal**, [S. l.], v. 31, [s.n], p. 1595–1608, 2022.

SHEN, Y.; HE, J.; XIE, Z.; ZHOU, X.; FANG, C.; ZHANG, C. Synthesis and characterization of vegetable oil based polyurethanes with tunable thermomechanical performance. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 140, [s.n], p. 111711-111716, 2019.

SINGH, I.; SAMAL, S. K.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [S. l.], v. 122, n. 3, p. 1–23, 2020.

SOMARATHNA, H. M. C. C.; RAMAN, S. N.; MOHOTTI, D.; MUTALIB, A. A.; BADRI, K. H. The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review. **Construction and Building Materials**, [S. l.], v. 190, [s.n], p. 995-1014, 2018.

SOMISETTI, V.; NARAYAN, R.; KOTHAPALLI, R. V. S. N. Multifunctional polyurethane coatings derived from phosphated cardanol and undecylenic acid based polyols. **Progress in Organic Coatings**, [S. l.], v. 134, [s.n], p. 91-102, 2019.

SOUZA, N. F.; PINHEIRO, J. A.; BRÍGIDA, A. I. S.; MORAIS, J. P. S.; DE SOUZA FILHO, M. S. M.; DE FREITAS, M. R. Fibrous residues of palm oil as a source of green chemical building blocks. **Industrial Crops and Products**, [S. l.], v. 94, p. 480-489, 2016.

STATISTA. **Market volume of polyurethane worldwide from 2015 to 2025, with a forecast for 2022 to 2029**. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/>. Acesso em: 25 jun. 2023.

TEKIN, K.; HAO, N.; KARAGOZ, S.; RAGAUSKAS, A. J. Ethanol: A Promising Green Solvent for the Deconstruction of Lignocellulose. **ChemSusChem**, [S. l.], v. 11, n. 20, p. 3559-3575, 2018.

TENORIO-ALFONSO, A.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field. **Journal of Polymers and the Environment**, [S. l.], v. 28, n. 3, p. 749–774, 2020.

TUBINO, M; ARICETTI, J. A. A green potentiometric method for the determination of the iodine number of biodiesel. **Fuel**, [S. l.], v. 103, [s.n], p. 1158-1163, 2013.

VACCHE, S. D.; VITALE, A.; BONGIOVANNI, R. Photocuring of epoxidized cardanol for biobased composites with microfibrillated cellulose. **Molecules**, [S. l.], v. 24, n. 21, p. 3858-3872, 2019.

VAN KREVELEN, D. W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. **Polymer**, [S. l.], v. 16, n. 8, p. 615-620, 1975.

VIJAYAN, S. P.; JOHN, B.; SAHOO, S. K. Modified cardanol based colorless, transparent, hydrophobic and anti-corrosive polyurethane coating. **Progress in Organic Coatings**, [S.l.], v. 162, [s.n], p. 106586-106603, 2022.

VISWALINGAM, K.; SOLOMON, F. E. A Process for Selective Extraction of Cardanol from Cashew Nut Shell Liquid ( CNSL ) and its Useful applications. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, [*S. l.*], v. 4, n. 3, p. 1–4, 2013.

WANG, H.; ZHOU, Q. Synthesis of Cardanol-Based Polyols via Thiol-ene/Thiol-epoxy Dual Click-Reactions and Thermosetting Polyurethanes Therefrom. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [*S. l.*], v. 6, n. 9, p. 12088-12095, 2018.

WENDELS, S.; AVÉROUS, L. Biobased polyurethanes for biomedical applications. **Bioactive Materials**, [*S. l.*], v. 6, n. 4, p. 1083-1106, 2021.

XU, Y.; GUO, L.; ZHANG, H.; ZHAI, H.; REN, H.. Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin. **RSC Advances**, [*S. l.*], v. 9, n. 50, p. 28924-28935, 2019.

YAO, L.; CHEN, Q.; XU, W.; YE, Z.; SHEN, Z.; CHEN, M.. Preparation of cardanol based epoxy plasticizer by click chemistry and its action on poly(vinyl chloride). **Journal of Applied Polymer Science**, [*S. l.*], v. 134, n. 23, p. 1-7, 2017.

YULIANA, M.; TRAN-THI, N. Y.; JU, Y. H.. Effect of extraction methods on characteristic and composition of Indonesian cashew nut shell liquid. **Industrial Crops and Products**, [*S. l.*], v. 35, n. 1, p. 230-236, 2012.

ZAMAN, H. U.; KHAN, R. A.; CHOWDHURY, A. M. S. The improvement of physicomechanical, flame retardant, and thermal properties of lignocellulosic material filled polymer composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [*S. l.*], v. 36, n. 3, p. 1034–1050, 2023.

ZANINI, N. C.; DE SOUZA, A. G.; BARBOSA, R. F. S.; ROSA, D. S.; MULINARI, D. R. Eco-friendly composites of polyurethane and sheath palm residues. **Journal of Cellular Plastics**, [*S. l.*], v. 58, n. 1, p. 139-158, 2022.

ZHANG, J.; YAO, M.; CHEN, J.; JIANG, Z.; MA, Y. Synthesis and properties of polyurethane elastomers based on renewable castor oil polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, [*S. l.*], v. 136, n. 14, p. 47309-47316, 2019.

## APÊNDICE A – PRIMEIRO ARTIGO PUBLICADO RELACIONADO À TESE

Journal of Polymers and the Environment (2022) 30:1959–1972  
<https://doi.org/10.1007/s10924-021-02331-y>

ORIGINAL PAPER



## Development of Bio-based Polyurethane Wood Adhesives from Agroindustrial Waste

Rita C. S. Pereira<sup>1</sup> · Lucas R. R. da Silva<sup>2</sup> · Bruna A. Carvalho<sup>1</sup> · Adriano L. A. Mattos<sup>3</sup> · Selma E. Mazzetto<sup>1</sup> · Diego Lomonaco<sup>1</sup>

Accepted: 2 November 2021 / Published online: 9 November 2021

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2021

### Abstract

Polyurethanes (PUs) are among the most produced type of polymers in the world due to their wide field of applications. However, most commercial PUs are still prepared from non-renewable sources. In this study, we report for the first time, the preparation of PUs from the direct valorization of cashew nutshell liquid (CNSL) without any further purification. First, two polyols were synthesized through epoxidation of CNSL double bonds followed by ring-opening reaction, using ethanol and ethylene glycol. Then, PUs were prepared from the reaction between the synthesized polyols and toluene diisocyanate at different NCO:OH ratios (1.0, 1.5 and 2.0), and subsequently applied onto wood surfaces. All formulations were evaluated by Fourier-transform infrared spectroscopy, gel content, and thermogravimetric analysis. The adhesion efficiency of PUs was investigated by lap shear strength test. The results showed that PUs with lower NCO:OH ratio presented the highest values of tensile strength. This study presents the direct usage of CNSL as an efficient and eco-friendly alternative towards the development of bio-based polyurethanes.

**Keywords** Biomass · CNSL · Bio-based polyurethanes · Wood adhesives

## APÊNDICE B – SEGUNDO ARTIGO PUBLICADO RELACIONADO À TESE

Biomass Conversion and Biorefinery  
<https://doi.org/10.1007/s13399-022-03693-6>

ORIGINAL ARTICLE



## From biomass to eco-friendly composites: polyurethanes based on cashew nutshell liquid reinforced with coconut husk fiber

Rita C. S. Pereira<sup>1</sup> · Vinícius Taveira Andrade Felipe<sup>2</sup> · Francisco Avelino<sup>2</sup> · Adriano L. A. Mattos<sup>3</sup> · Selma E. Mazzetto<sup>1</sup> · Diego Lomonaco<sup>1</sup> 

Received: 29 October 2022 / Revised: 16 December 2022 / Accepted: 19 December 2022  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

### Abstract

The development of bio-based materials has attracted increasing attention from both academia and industry. In this study, polyurethanes (PUs) prepared from cashew biomass at different NCO:OH molar ratios (0.75, 1.00, and 1.50) were reinforced with coir fiber to produce bio-composites. The resulting bio-composites showed high gel content values (94–100%), indicating good matrix/reinforcement interaction. In addition, thermogravimetric analysis (TGA) demonstrated that manufactured bio-composites showed flame retardancy property with LOI values > 28. Scanning electron microscopy (SEM) revealed no interphase separation. Also, dynamic mechanical analyses (DMA) of composites showed glass transitions values of 85 °C, 95 °C, and 121 °C when PUs were formulated using NCO:OH molar ratios at 0.75, 1.00, and 1.50, respectively. Furthermore, equibiaxial flexural strength results presented values ranging from 71.2 to 88 MPa. Thus, overall results have demonstrated the great potential of bio-composites prepared from cashew biomass-based polyurethanes reinforced with coir fiber which could be explored for high-performance applications.

**Keywords** Biomass · Coir fiber · Polyurethanes · Mechanical performance