



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

Thayli Ramires Araujo

**Espumas Rígidas Poliuretanas de Alta Densidade, Derivadas de Lignopolióis  
Obtidos por Glicerólise Enzimática**

Florianópolis

2022

Thayli Ramires Araujo

**Espumas Rígidas Poliuretanas de Alta Densidade, Derivadas de Lignopolióis  
Obtidos por Glicerólise Enzimática**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação  
Engenharia Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina como requisito parcial para a  
obtenção do título de Doutora Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. José Vladimir de Oliveira  
Coorientadores: Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes  
de Araújo

Dr<sup>a</sup> Daniela Bresolin

Florianópolis

2022

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

Araujo, Thayli Ramires  
Espumas Rígidas Poliuretanas de Alta Densidade,  
Derivadas de Lignopolióis Obtidos por Glicerólise Enzimática  
/ Thayli Ramires Araujo ; orientador, José Vladimir de  
Oliveira, coorientador, Pedro Henrique Hermes de Araújo,  
coorientador, Daniela Bresolin, 2022.  
92 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Engenharia Química. 3.  
Bioprocessos. 4. Biomateriais . 5. Biopolímeros. I. de  
Oliveira, José Vladimir . II. de Araújo, Pedro Henrique  
Hermes. III. Bresolin, Daniela IV. Universidade Federal  
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química. V. Título.

Thayli Ramires Araujo

**Espumas Rígidas Poliuretanas de Alta Densidade, Derivadas de Lignopolióis  
Obtidos por Glicerólise Enzimática**

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 09 de dezembro de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Luiz Fernando Belchior Ribeiro, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina-Campus Araranguá

Prof<sup>a</sup>. Cláudia Angela Capeletto, Dr<sup>a</sup>.  
Universidade Estadual de Maringá

Karina Luzia Andrade Dr<sup>a</sup>.  
Universidade Federal de Santa Catarina-Campus Florianópolis

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

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. José Vladimir de Oliveira, Dr.  
Orientador(a)

Florianópolis, 2022.

Dedico este trabalho à minha família e amigos, por todo carinho, compreensão e encorajamento nessa jornada, àqueles que se fizeram presente mesmo nos momentos mais difíceis.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família por se fazer presente mesmo distância, agradeço principalmente minha mãe Dona Maria, pelo apoio e pelas palavras, além de todo o seu amor, ao meu pai João Carlos pelo apoio financeiro, pelo encorajamento e incentivo, pelas palavras, pelo seu carinho e amor, minha vizinha e meu padrasto. Vocês foram essenciais para que fosse possível essa realização, obrigada! Sou muito grata!

Escrevo aqui o meu agradecimento ao meu orientador Prof. José Vladimir de Oliveira, por aceitar a orientação e acreditar no meu potencial como pesquisadora, pela oportunidade de ser integrante de seu grupo de pesquisa, pelos ensinamentos, pelas conversas e paciência. À Dr<sup>a</sup>. Daniela Bresolin, por todos os ensinamentos, assistência, parceria, orientação, amizade e conselhos. Ao Prof. Pedro Henrique Hermes de Araújo, pela troca de conhecimento e conversas detalhadas do trabalho desenvolvido, pela compreensão, pela paciência, pelo respeito e pela confiança. À Prof<sup>a</sup>. Débora de Oliveira, deixo registrado a minha eterna gratidão pela agilidade, paciência, conselhos. Vocês foram essenciais para o desenvolvimento de minha pesquisa e pelo meu desenvolvimento como pesquisadora.

Agradeço aos meus amigos, Ana Júlia, Letícia, Rhaíssa, Pedro Henrique, Renata, Clóvis, Laís, Naionara e Michel, pelos abraços, pelas descontrações, pelas risadas e por estarem presentes nesse momento tão especial para mim. Aos parceiros de laboratório e a equipe da pós-graduação.

Agradeço por ter ao meu lado a minha cachorrinha Aurora, muitas vezes ela foi o meu remédio de ansiedade e sempre disposta a me alegrar quando os dias não foram fáceis.

Finalmente, às pessoas com quem convivi ao longo destes anos, que me encorajaram e impactaram minha formação acadêmica e profissional.

*“Se você não pode explica o que você tem feito,  
seu trabalho será inútil” (Erwin Schrodinger).*

## RESUMO

A lignina é um biopolímero de cadeia ramificada, composta por álcoois fenilpropanóides, grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas, entre outros. Ela é um subproduto gerado em grande parte pela indústria de papel e celulose, portanto, não é encontrada de forma isolada na natureza. Uma das alternativas pautadas à valorização da lignina é a produção de espumas rígidas poliuretanas, em razão das suas propriedades no potencial de substituição de recursos não renováveis no preparo de poliuretanas e melhoramento na qualidade final do produto. No entanto, o conceito de sustentabilidade aborda não só o uso de recursos renováveis, mas também o processamento do produto, a finalidade e biodegradação. Neste estudo, foi proposto a utilização de recursos renováveis de primeira e segunda geração, uma reação de transesterificação catalisada por enzimas, utilizando óleo de mamona, glicerina e lignina, para fins de produção de lignopoliol e posteriormente o desenvolvimento de espumas rígidas poliuretanas. A capacidade catalítica das enzimas na presença de lignina foi avaliada pela caracterização dos biopolióis e investigada a influência do teor de lignina (0, 5, 10 e 15 % em massa) nas propriedades das espumas. Os polióis à base de lignina apresentaram características de fluidos newtonianos, exceto os polióis catalisados pela enzima CalB-livre com 10 % (PC10) e 15 % (PC15), que demonstraram comportamento de fluidos tixotrópicos, o que pode ser explicado pela diminuição da viscosidade quando aplicada uma taxa de cisalhamento fixa e o aumento da viscosidade no estado de repouso, os lignopolióis derivados de glicerólise enzimática por N435 apresentaram maior índice de hidroxilas devido a estabilidade que o suporte promove à enzima nas oscilações reacionais. Foi observado um aumento na densidade aparente das espumas e na resistência mecânica com o aumento do conteúdo de lignina e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar células mistas de paredes mais alongadas e densas associadas à presença de lignina. Além disso, a resistência mecânica atingiu valores superiores a 0,20 MPa, descrito na literatura para espumas rígidas poliuretanas. Através deste estudo, foi possível obter espumas rígidas de poliuretano de alta densidade com possibilidade na aplicação industrial e colaborar com um método alternativo para a funcionalização da lignina para aplicação polimérica.

**Palavras-chave:** Glicerólise enzimática; Lignina; Óleo de mamona; Espuma rígida de alta densidade; Espuma lignopoliuretana.



## ABSTRACT

Lignin is a branched-chain biopolymer, composed of phenylpropanoid alcohols, functional groups such as carbonyls, carboxyls, hydroxyls, among others. It is a by-product generated by the pulp and paper industry; therefore, it is not found in an isolated form in nature. One of the alternatives based on the valorization of lignin is the production of rigid polyurethane foams, due to its properties in the potential replacement of non-renewable resources in the preparation of polyurethanes and improvement in the final quality of the product. However, the concept of sustainability addresses not only the use of renewable resources, but also product processing, finality and biodegradation. In this study, it was proposed to use first- and second-generation renewable resources, an enzyme-catalyzed transesterification reaction using castor oil, glycerin and lignin, for the purpose of lignopolyol production and subsequently the development of polyurethane rigid foams. The catalytic ability of the enzymes in the presence of lignin was evaluated by characterization of the biopolyols and the influence of the lignin content (0, 5, 10 and 15 % by mass) on the properties of the foams was investigated. The lignin-based polyols showed characteristics of Newtonian fluids, except the CalB-free enzyme-catalyzed polyols with 10 % (PC10) and 15 % (PC15), which showed behavior of thixotropic fluids, which can be explained by the decrease in viscosity when a fixed shear rate is applied and the increase in viscosity in the resting state, the lignopolyols derived from enzymatic glycerolysis by N435 showed higher hydroxyl index due to the stability that the support promotes to the enzyme in the reaction oscillations. An increase in foam bulk density and mechanical strength was observed with increasing lignin content, and by scanning electron microscopy (SEM) it was possible to observe mixed cells with more elongated and dense walls associated with the presence of lignin. In addition, the mechanical strength reached values higher than 0.20 MPa, described in the literature for rigid polyurethane foams. Through this study, it was possible to obtain rigid high density polyurethane foams with the possibility of industrial application and to collaborate with an alternative method for the functionalization of lignin for polymeric application.

**Keywords:** Enzymatic Glycerolysis. Lignin. Castor oil. High density rigid foam. Lignopolyurethane foam.

## RESUMO EXPANDIDO

### ESPUMAS RÍGIDAS POLIURETANAS DE ALTA DENSIDADE, DERIVADAS DE LIGNOPOLIÓIS OBTIDOS POR GLICERÓLISE ENZIMÁTICA

#### Introdução

O poliuretano (PU) é uma macromolécula caracterizada por ligações uretânicas em sua cadeia principal. Este é um dos polímeros sintéticos mais produzidos no mundo, que apresenta uma grande versatilidade de propriedades físico-químicas, e de aplicações. Estas propriedades dependem tanto dos monômeros utilizados, o polioli e o isocianato, quanto do agente expensor no caso das espumas de PU. O mercado de produtos poliuretanos está estimado em um crescimento de 6,2 % entre os anos de 2021 à 2026, precisamente devido à possibilidade de desenvolver inúmeros produtos, tais como revestimentos, espumas e adesivos, entre outras formas. Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais poliméricos verdes, especialmente poliuretanos, tem sido explorado na procura de manter o ambiente em equilíbrio.

A utilização intensiva de recursos petroquímicos ou de fontes fósseis tem levado a problemas ambientais. Para minimizar esta poluição ambiental e remediar o ecossistema, a sociedade enfrentou o desafio de substituir substâncias tóxicas por não tóxicas, através de processos mais limpos para obter materiais a partir de matérias-primas renováveis utilizando fontes não poluentes. Entre as matérias-primas atrativas para o desenvolvimento de poliuretanos, a lignina destacou-se pelo seu fácil acesso, baixo custo e composição molecular.

A lignina é um dos polímeros mais abundantes na natureza, é também um subproduto da indústria do papel e celulose e das biorrefinarias que geram anualmente milhões de toneladas; 90 % são incinerados para geração de energia e apenas 10 % são destinados à produção de biocombustíveis de segunda geração e síntese de polímeros. A biomassa, de origem microbiana ou agrícola, ou resíduos industriais, é composta por álcoois fenilpropanóides e é abundante em hidroxilas (alifáticas e fenólicas), carbonila, carboxila, entre outros grupos funcionais. A exploração desta biomassa para o desenvolvimento de materiais poliméricos torna-se atrativa devido à sua estrutura molecular e potencial na melhoria dos produtos,

além de ajudar o ambiente através da redução da eliminação final destes resíduos e não gera concorrência com a indústria alimentar como outras fontes renováveis, tais como óleos vegetais comestíveis. A utilização desta fonte para uma síntese mais verde chamou a atenção para a utilização de biomassa para o desenvolvimento de produtos de poliuretano.

Os lignopoliuretanos podem ser produzidos com a incorporação direta de lignina como monômero na síntese. Adicionalmente, pode ser misturado a um polioliol ou mesmo sofrer alterações em sua estrutura como fragmentação e modificações químicas para aumentar sua reatividade. A característica do polímero depende do método de síntese, do polioliol usado e da característica molecular do isocianato. Assim, é possível obter segmentos mais curtos e rígidos do material, afetando as propriedades mecânicas, como elasticidade e resistência ao cisalhamento em elastômeros e adesivos ou flexibilidade em espumas flexíveis.

Ainda que a exploração dessa biomassa seja proveitosa para o meio ambiente, as reações necessárias para obtenção de um biopolioliol a partir de lignina e do óleo de mamona ocorrem comumente a alta temperatura, não apenas para dispersão da lignina, mas também para favorecer as reações de transesterificação que ocorrem na presença de catalisadores químicos (básicos ou ácidos), que por sua vez geram resíduos que devem ser tratados.

Tendo em vista a sustentabilidade do processo, métodos de produção com menor geração de resíduos, ou que usem temperaturas mais baixas de reação devem ser investigadas para a síntese do lignopolioliol. Na literatura, até o momento, não constam quaisquer métodos que possam servir como alternativa ao uso de catalisadores químicos para o desenvolvimento de lignopolioliol derivado da reação de glicerólise. Uma das alternativas ao uso destes catalisadores químicos, está no emprego de enzimas livres e imobilizadas como biocatalisadores para as reações de esterificação e transesterificação entre a lignina, o óleo de mamona e o glicerol. As reações de glicerólise enzimática, utilizando lipases como biocatalisador, ocorrem em temperaturas mais amenas com menor produção de subprodutos indesejados, além da enzima não gerar resíduos e poder ser reutilizada no caso enzima imobilizada.

Apesar das vantagens intrínsecas do processo catalisado por enzimas, não há trabalhos na literatura que abordem o uso de lipases como biocatalisadores para obtenção de um biopolioliol a partir da reação de glicerólise da lignina

concomitantemente com o óleo de mamona. Visando o conceito de sustentabilidade, esta tese teve como propósito o estudo da incorporação da lignina alcalina de baixo teor de enxofre e do óleo mamona na formação de biopolióis por glicerólise enzimática, tendo como finalidade a síntese de espuma rígida de poliuretana.

## **Objetivos**

O objetivo desta tese foi desenvolver espumas rígidas poliuretanas a partir de lignopolióis derivados de glicerólise enzimática entre óleo de mamona, glicerol e lignina. Neste contexto, inclui-se a investigação das propriedades físico-químicas dos lignopolióis e biopolióis de referência. Além disso, buscou-se verificar as propriedades das espumas rígidas poliuretanas para uma possível aplicação na área de construção civil.

## **Metodologia**

Primeiramente, foram investigadas as propriedades das matérias-primas utilizadas neste estudo para verificação o estado de conservação, como índice de hidroxila, teor de umidade, pH, entre outros. Para o desenvolvimento dos lignopolióis, foram utilizados como matérias-primas o óleo de mamona, glicerol e lignina, como catalisadores de reação foram testados a enzima imobilizada Novozym 435 e a enzima livre CalB-livre e como surfactante Tween 80. Uma reação realizada por 2 h/ 70 °C e com agitação mecânica de 600 rpm, utilizando uma razão molar de GL:OM (6:1) e variação de 0 %, 5 %, 10 % e 15 % (m/m) de lignina. Posteriormente a síntese enzimática, os lignopolióis foram a testes físico-químicas como composição química, comportamento reológico para caracterizar o perfil das amostras obtidas.

Para o desenvolvimento das espumas foram utilizados os lignopolióis (com lignina) e como espumas de referência os biopolióis (sem lignina). No total, foram produzidas 6 lignopolióis com diferentes proporções de lignina e 2 polióis sem lignina. As espumas partiram da razão molar de OH:NCO (1:0,7), como grupo hidroxila foi utilizado os polióis produzidos e como representante de diisocianato foi utilizado o PAPI-27, como catalisador foi utilizado o dibutil dilaurato de estanho a 0,5 % (m/m) e como agente nucleante óleo de silicone a 1 % (m/m). As espumas foram produzidas e uma agitação de 2500 rpm em temperatura ambiente (25 °C). Ao final do processo

## **Resultados e discussão**

A caracterização das propriedades das matérias-primas revelou que todas estavam em excelente estado de preservação para ser utilizadas em reações de glicерólise enzimática, evitando o processo reverso de reação como a hidrólise. Os lignopolióis apresentaram maiores valores de índice de hidroxila, conforme o aumento de lignina no meio reacional, maior o valor de hidroxila é constatado. De modo geral, os lignopolióis apresentaram características de fluidos Newtonianos, que quando aplicado uma taxa de cisalhamento fixa em um determinado tempo a viscosidade do material não oscila, permanece constante. No entanto, os lignopolióis PUC10 e PUC15 apresentaram características de fluidos tixotrópicos, quando ocorre uma queda na viscosidade quando aplicada uma taxa de cisalhamento e ao longo do tempo as partículas do material se ordenam fazendo com que o fluido siga o fluxo. Essas amostras podem ter sido afetadas pela proporção de lignina alta, fazendo com que o polioliol se tornasse muito viscoso, enquanto as amostras de lignopolióis que passaram por um processo de recuperação de catalisador apresentaram valores de viscosidade inferiores. Os lignopolióis que passaram por um processo de recuperação de biocatalisadores apresentaram valores menores de viscosidade mesmo tendo 15 % de lignina, isso pode ser explicado pelo solvente (metanol:água) que pode ter afetado as propriedades reológicas desses materiais.

O módulo de rigidez aumentou conforme o aumento do teor de lignina na composição das espumas, assim como a resistência mecânica. Essa característica está diretamente relacionada com a lignina que melhora as propriedades mecânicas dos materiais. Assim como o módulo de rigidez das espumas, a densidade aparente também aumentou conforme o aumento da lignina na espuma. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar células mistas e alongadas mediante presença de lignina, pois ela irá afetar a nucleação na formação das espumas durante o processo de expansão e aumento da razão molar entre OH:NCO. E, através do FTIR foi possível observar a ausência de pico relacionado ao diisocianato residual, ou seja, o diisocianato durante o processo de polimerização foi totalmente consumido.

## **Considerações finais**

Neste estudo, espumas rígidas poliuretanas foram produzidas por polimerização em massa a partir de biopolióis obtidos por glicerólise enzimática (N435 e CalB-livre) com diferentes teores de lignina [5 %, 10 % e 15 %(m/m)], óleo de mamona e glicerol. Através da caracterização dos polióis foi possível observar que as enzimas N435 e CalB-livre podem ser utilizadas como catalisadores biológicos em reações de transesterificação na presença de lignina, substituindo catalisadores químicos que comprometem a integridade do produto e do meio ambiente, além da possibilidade de reuso em diversos ciclos a partir de processos de recuperação do catalisador, utilizando-as até sua inatividade perda de poder catalítico. Pelas análises realizadas as espumas lignopoliuretanas apresentaram ausência de diisocianato residual e alta densidade podendo ser classificadas como espumas poliuretanas estruturadas, além disso apresentaram resistência mecânica significativamente melhorada com a incorporação da lignina, atendendo às propriedades exigidas para aplicação industrial.

Portanto, os resultados fornecem informações relevantes para os meios pelos quais a lignina pode ser incorporada para o desenvolvimento de espumas poliuretanas derivadas de catálise enzimática. Ainda, esse material pode ter a resistência mecânica melhorada quando ele for submetido a uma expansão em molde, não expansão livre, assim mantendo a alta densidade e melhorando a resistência mecânica para ser aplicado em enxertos para construção civil promovendo o uso de um material que abrange o conceito de sustentabilidade.

**Palavras-chave:** Glicerólise enzimática; Lignina; Óleo de mamona; Espuma rígida de alta densidade; Espuma lignopoliuretana.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da Tese .....	20
Figura 2 – Estrutura dos álcoois que compõem a lignina (a) estrutura genérica da lignina (b) .....	24
Figura 3 – Aplicações da lignina comumente utilizadas .....	25
Figura 4 – Fenolação da lignina em hidroxilas alifáticas .....	33
Figura 5 – Reação de oxipropilação genérica por catálise básica .....	39
Figura 6 – H-RMN antes e depois da reação de oxipropilação da lignina .....	42
Figura 7 – Esquema da reação de oxipropilação e rota alternativa .....	43
Figura 8 – Sistema para síntese de lignopolióis .....	50
Figura 9 – Produção de ERPU de forma genérica .....	53
Figura 10 – Espectro de FTIR do óleo de mamona utilizado .....	59
Figura 11 – Espectro de FTIR da lignina .....	60
Figura 12 – Espectro de FTIR da glicerina pura comercializada .....	61
Figura 13 – Espectro de FTIR dos biopolióis obtidos por glicerólise enzimática .....	63
Figura 14 – Comportamento reológico dos biopolióis produzidos .....	64
Figura 15 – ATR-FTIR das espumas produzidas .....	65
Figura 16 – Imagens de MEV das espumas lignopoliuretanas e espumas de referência (sem lignina) .....	69
Figura 17 – Curvas de TG (a e c) e DTG (b e d) das espumas ERPUs .....	71



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições estudadas de modificação química pelo método de liquefação para obtenção de lignina mais reativa .....	36
Tabela 2 – Condições estudadas para reações de oxipilação da lignina .....	40
Tabela 3 – Formulações dos lignopolióis .....	51
Tabela 4 – Formulação da produção das ERPU's .....	53
Tabela 5 – Características encontradas para óleo de mamona .....	58
Tabela 6 – Composição química do óleo de mamona em ácidos graxos .....	58
Tabela 7 – Características da lignina (471003) adquirida na Sigma-Aldrich .....	59
Tabela 8 – Caracterização da glicerina adquirida na Lab-Synth .....	61
Tabela 9 – Características físico-químicas encontradas para os biopolióis produzidos .....	63
Tabela 10 – Caracterização das espumas rígidas lignopoliuretanas e espumas de referência .....	66
Tabela 11 – Degradação térmica das ERPU's .....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

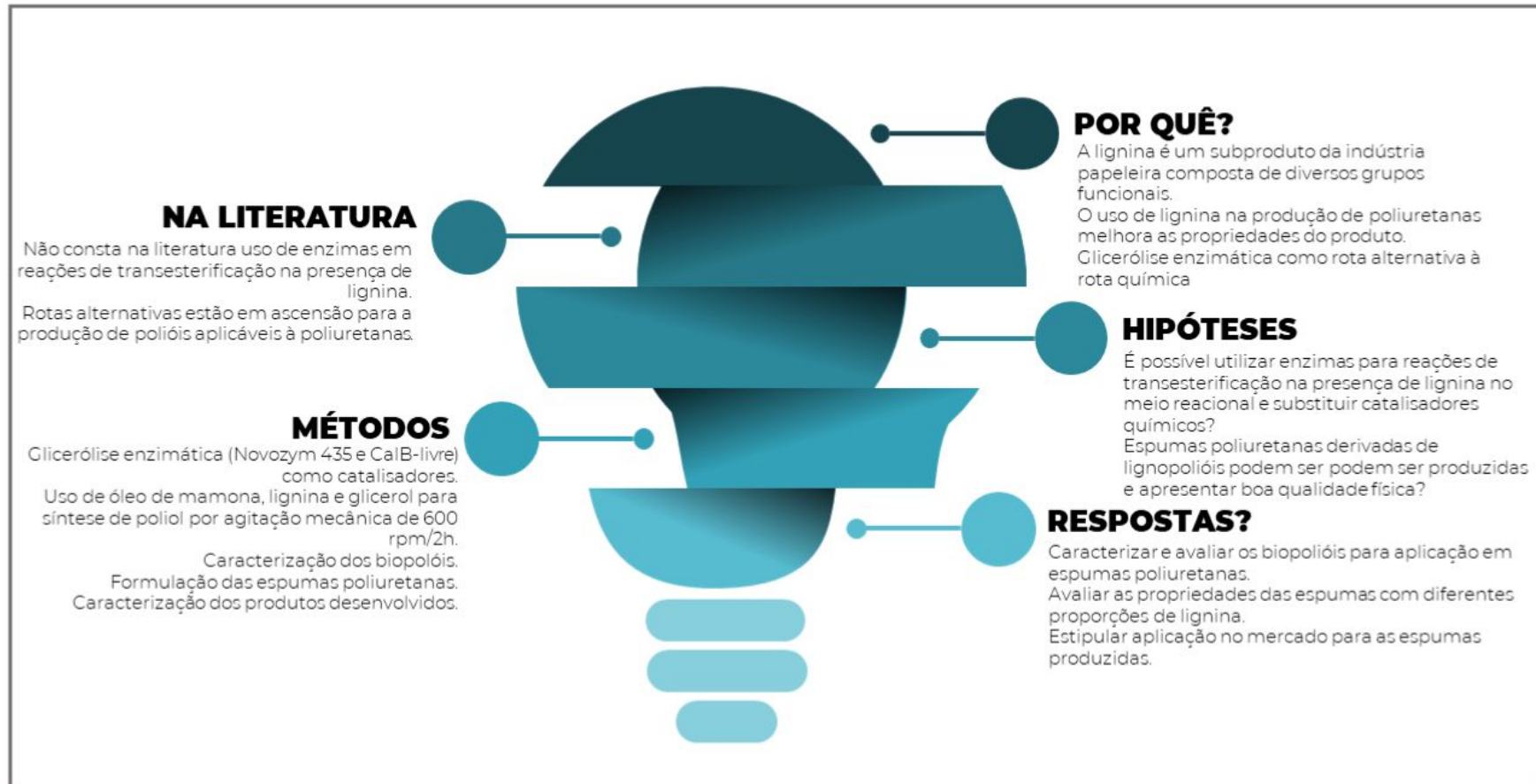
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Refletância Total Atenuada
BD	Butanodiol
CaIB-livre	lipase <i>Candida antarctica</i> do tipo B livre
CG	Cromatografia Gasosa
DAG	Diacilglicerol
DBTDL	Dilaurato de Dibutilestanho
EFPU	Espuma Flexível Poliuretana
EJ-300	Éter Poliglicídico de Glicerina
EQA	Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
ERPU	Espuma Rígida Poliuretana
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
G	Glicerol
GL	Glicerina
HDI	Diisocianato de Hexametileno
IOH	Índice de hidroxila
LABMAT	Laboratório de Materiais
LATESC	Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Super-crítica
LCP	Laboratório de Controle de Processos de Polimerização
LIG	Lignina
MAG	Monoacilglicerol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N435	Novozym 435
OM	Óleo de Mamona
OP	Óxido Propileno
OV	Óleos Vegetais
PA	Poliamida
PAPI-27	Polifenil Polietileno Diisocianato
PCL	Policaprolactona
PE	Poliéster
PEG	Poli(etileno)glicol
PHA	Polihidroxialcanoato
PHB	Polihidroxibutirato
PL	Poli(olefina)
PLA	Polilático
PMDI	Diisocianato de Difênil de Metileno Polimérico
PO	Poliol
PPG	Polipropilenoglicol
PU	Poliuretano
T80	Tween 80
TAG	Triacilglicerol
TGA	Termogravimetria
THF	Tetrahidrofurano
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1	OBJETIVOS DA PESQUISA.....	19
1.2	ESTRUTURA DA TESE.....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>21</b>
2.1	INTRODUÇÃO.....	21
2.2	LIGNINA.....	23
<b>2.2.1</b>	<b>Lignina em síntese poliuretana.....</b>	<b>26</b>
2.2.1.1	<i>Fragmentação e funcionalização da lignina.....</i>	<i>29</i>
2.2.1.2	<i>Modificação química da lignina.....</i>	<i>34</i>
2.2.1.2.1	<i>Liquefação.....</i>	<i>34</i>
2.2.1.2.2	<i>Oxipropilação.....</i>	<i>38</i>
2.3	MÉTODO ALTERNATIVO: ENZIMAS.....	43
2.4	MÉTODO ALTERNATIVO: ENZIMAS.....	45
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.1	MATERIAIS.....	46
3.2	MÉTODOS.....	46
<b>3.2.1</b>	<b>Caracterização do óleo de mamona.....</b>	<b>46</b>
3.2.1.1	<i>Teor de umidade.....</i>	<i>46</i>
3.2.1.2	<i>Índice de acidez (IA).....</i>	<i>47</i>
3.2.1.3	<i>Índice de Hidroxila (IOH).....</i>	<i>47</i>
3.2.1.4	<i>Composição química e massa molar.....</i>	<i>48</i>
3.2.1.5	<i>Viscosidade.....</i>	<i>48</i>
<b>3.2.2</b>	<b>Caracterização da lignina.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Determinação da atividade enzimática.....</b>	<b>49</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Síntese de lignopolióis.....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Síntese de lignopolióis.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.6</b>	<b>Caracterização dos polióis derivados de lignina.....</b>	<b>51</b>
3.2.6.1	<i>Índice de hidroxila (IOH).....</i>	<i>51</i>
3.2.6.2	<i>Teor de umidade.....</i>	<i>52</i>
3.2.6.3	<i>Comportamento reológico.....</i>	<i>52</i>
3.2.6.4	<i>pH.....</i>	<i>52</i>
3.2.6.5	<i>Composição química dos biopolióis.....</i>	<i>52</i>

<b>3.2.7</b>	<b>Síntese de espumas rígidas poliuretanas (ERPUs)</b> .....	<b>52</b>
<b>3.2.8</b>	<b>Métodos de caracterização de espumas rígidas poliuretanas</b> .....	<b>53</b>
3.2.8.1	<i>Composição química ERPUs</i> .....	54
3.2.8.2	<i>Morfologia das espumas</i> .....	54
3.2.8.3	<i>Análise de densidade aparente</i> .....	54
3.2.8.4	<i>Decomposição térmica das ERPUs</i> .....	55
3.2.8.5	<i>Resistência à compressão</i> .....	55
3.2.8.6	<i>Teor de gel (fração de polímero insolúvel)</i> .....	55
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	56
4.1.1	Óleo de mamona.....	56
4.1.2	Lignina.....	58
4.1.3	Glicerina.....	59
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS LIGNOPOLIÓIS.....	61
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS RÍGIDAS LIGNOPOLIURETANAS E ESPUMAS DE REFERÊNCIA.....	64
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>71</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>71</b>

## DIAGRAMA CONCEITUAL



## CAPÍTULO I

Esse capítulo apresentará uma breve introdução ao estudo realizado e seus objetivos.

### 1 INTRODUÇÃO

Poliuretana (PU) é uma classe de materiais poliméricos mais produzida no mundo, possui diversas aplicações com grande versatilidade em termos de propriedades físicas e químicas e pode ser identificada pela presença de segmentos uretanos (OCONH) ao longo da cadeia polimérica (GADHAVE et al., 2019; TAVARES et al., 2016). As ligações uretanicas são sintetizadas por reações entre grupos hidroxilas e grupos isocianatos alifáticos ou aromáticos, resultando em produtos elastoméricos à termorrígidos, variando entre cadeias lineares, reticuladas e ramificadas, sendo esse fator dependendo da reação de polimerização. A PU é um dos polímeros mais importantes na indústria polimérica e destaca-se no mercado de materiais em decorrência da sua ampla variedade de produtos (espumas, revestimentos, adesivos, selantes, entre outros) e áreas de aplicação (automobilística, farmacêutica, construção civil, aeroespacial, embalagens, eletrônicos, indústria têxtil, entre outros) (AKINDOYO et al., 2016; CONTRERAS et al., 2020).

Espuma rígida de poliuretana (ERPU) é um material de alta eficiência que apresenta resistência mecânica, térmica e de baixa densidade, sendo comumente utilizada no isolamento térmico e acústico (BRESOLIN et al., 2018a; JONJAROEN; UMMARTYOTIN; CHITTAPUN, 2020). O mercado de espumas de poliuretanas faturou em 2021 42,8 bilhões de dólares com expectativa de aumento no mercado de 7,5 % ao ano até 2026, chegando a um faturamento de 61,5 bilhões de dólares (MARKETS e MARKETS, 2017). No entanto, no atual cenário, as poliuretanas são produzidas por matérias-primas de fonte fóssil, recurso não renovável que a longo prazo acarreta danos ao meio ambiente (MONROE et al., 2020; YANG et al., 2019b). Em busca de uma alternativa a estes insumos, estudos abordando o uso de recursos renováveis como substitutos de matéria-prima de origem petroquímica têm sido foco na literatura. Dentre as fontes alternativas estudadas pode-se citar óleos

vegetais, resíduos industriais e outras biomassas na preparação de poliuretanas (CAO et al., 2020; HARIDEVAN et al., 2021; MULLER et al., 2018).

As fontes renováveis são o foco das investigações atuais para o desenvolvimento da polimerização sustentável e biodegradável, esses recursos podem ser extraídos de microrganismos através de fermentações, da agricultura como por exemplo (cana-de-açúcar, girassol, canola, soja, arroz, mamona, etc.), resíduos de indústrias alimentícias como a gordura animal, dentre outras fontes (LI e SUN, 2015). São considerados sustentáveis uma vez que sua extração supra as necessidades atuais e não prejudique as necessidades futuras, e biodegradáveis por terem vida útil de curto prazo quando comparado com os polímeros derivados do petróleo e por permitirem ação microbiana para sua degradação.

Os óleos vegetais são matérias-primas de base biológica de culturas diversificadas, ricos em ácidos graxos, abundantes na natureza e possibilitam diversas modificações estruturais para o desenvolvimento de produtos (MONONO, HAAGENSON e WIESENBORN, 2015). Devido a essas características e de sua versatilidade, o consumo de óleos vegetais tem crescido ano após ano (TAN e CHOW, 2010).

A *Ricinius communis* L é uma planta adaptável a diversos climas, o que possibilita a sua exploração para o plantio e extração do óleo de mamona para uso em reações químicas (ELANGO et al., 2019). O óleo de mamona possui propriedades que o destacam para as modificações químicas na síntese de biopolióis em relação a outros triacilgliceróis presentes em óleos vegetais, pois aproximadamente 90% de seus ácidos graxos são compostos de ácido ricinoleico, que apresenta em sua estrutura 18 carbonos, uma insaturação no carbono 12 e uma hidroxila no carbono 9 (TROVATI et al., 2019). O óleo de mamona apresenta em sua composição toxinas como a ricina que o impedem de ser utilizado para fins alimentícios agregando valor para síntese de biopolióis (PATEL et al., 2016; PRASAD; RAO, 2017). Vários estudos relatam o uso de óleo de mamona na síntese de diversos produtos de PUs, principalmente no uso de formulação de espumas (BRESOLIN et al., 2018a; GURGEL et al., 2021; PROCIAK; ROJEK; PAWLIK, 2012; ZHANG et al., 2014).

Outro recurso que vem sendo explorado é a lignina, segundo maior polímero natural em abundância de estrutura macromolecular complexa responsável pela impermeabilidade e rigidez das plantas, encontrada na parede celular juntamente

com a celulose e a hemicelulose. A lignina é uma matéria-prima de segunda geração oriunda em grande parte do processo de polpação da indústria do papel e celulose, considerada um subproduto do processo industrial. A estrutura molecular depende de sua origem e do processo de extração. Embora seja favorável para a estruturação de plantas, na indústria papeleira ela pode ser um enorme problema pelo escurecimento e amarelamento do produto final, sendo tratada como resíduo e destinada em sua maioria na produção de energia para abastecer a indústria, ocorrendo a queima da lignina como fonte alternativa de geração de calor (GADHAVE et al., 2019; SANTOS et al., 2013).

Visando um melhor aproveitamento da lignina, uma das estratégias que podem ser abordadas é a utilização dessa matéria-prima para o desenvolvimento de produtos poliuretanos, especificamente espumas poliuretanas. Estudos relatam que o uso de lignina é favorável em reações poliuretânicas por apresentar diversos grupos funcionais atraentes para a obtenção de produtos diversificados, assim como um grande número de hidroxilas (alifáticas e fenólicas) em sua composição passíveis de reação com diisocianatos (HAYATI et al., 2018).

Um dos desafios da incorporação da lignina é a sua incorporação e dispersão no meio reacional. A lignina pode ser utilizada nas reações poliméricas sem alteração em sua estrutura e composição química ou ainda passar por processos de despolimerização como modificação química ou fragmentação, e ser aplicada de forma direta reagindo com diisocianato ou ainda misturada a um pré-poliol. Em grande parte das vezes é necessário o aquecimento da mesma com agitação até a temperatura de transição vítrea ( $T_g \sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Após atingir sua  $T_g$ , o que facilita sua dispersão, a lignina é logo misturada aos demais componentes da síntese polimérica (GADHAVE et al., 2019; HAYATI et al., 2018).

Ainda que a exploração dessa biomassa seja proveitosa para o meio ambiente, as reações necessárias para obtenção de um biopoliol a partir de lignina e do óleo de mamona ocorrem comumente a alta temperatura, não apenas para dispersão da lignina, mas também para favorecer as reações de transesterificação que ocorrem na presença de catalisadores químicos (básicos ou ácidos), que por sua vez geram resíduos que devem ser tratados (GURGEL et al., 2021; MOHAMMADPOUR; MIR MOHAMAD SADEGHI, 2020a).

Tendo em vista a sustentabilidade do processo, métodos de produção com menor geração de resíduos, ou que usem temperaturas mais baixas de reação



devem ser investigadas para a síntese do lignopoliol. Na literatura, até o momento, não constam quaisquer métodos que possam servir como alternativa ao uso de catalisadores químicos para o desenvolvimento de lignopoliol derivado da reação de glicerólise (DE MENESES et al., 2019a, 2019b; FACIN et al., 2019). Uma das alternativas ao uso destes catalisadores químicos, está no emprego de enzimas livres e imobilizadas como biocatalisadores para as reações de esterificação e transesterificação entre a lignina, o óleo de mamona e o glicerol. As reações de glicerólise enzimática, utilizando lipases como biocatalisador, ocorrem em temperaturas mais amenas com menor produção de subprodutos indesejados, além da enzima não gerar resíduos e poder ser reutilizada no caso enzima imobilizada (DARONCH et al., 2020; FACIN et al., 2019; VALÉRIO et al., 2010).

Apesar das vantagens intrínsecas do processo catalisado por enzimas, não há trabalhos na literatura que abordem o uso de lipases como biocatalisadores para obtenção de um biopoliol a partir da reação de glicerólise da lignina concomitantemente com o óleo de mamona. Visando o conceito de sustentabilidade, esta tese teve como propósito o estudo da incorporação da lignina alcalina de baixo teor de enxofre e do óleo mamona na formação de biopolióis por glicerólise enzimática, tendo como finalidade a síntese de espuma rígida de poliuretana.

## 1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo geral deste estudo foi obter espumas rígidas lignopoliuretanas a partir de um biopoliol sintetizado via glicerólise enzimática do óleo de mamona, glicerina e lignina de baixo teor de sulfato.

Os objetivos específicos foram:

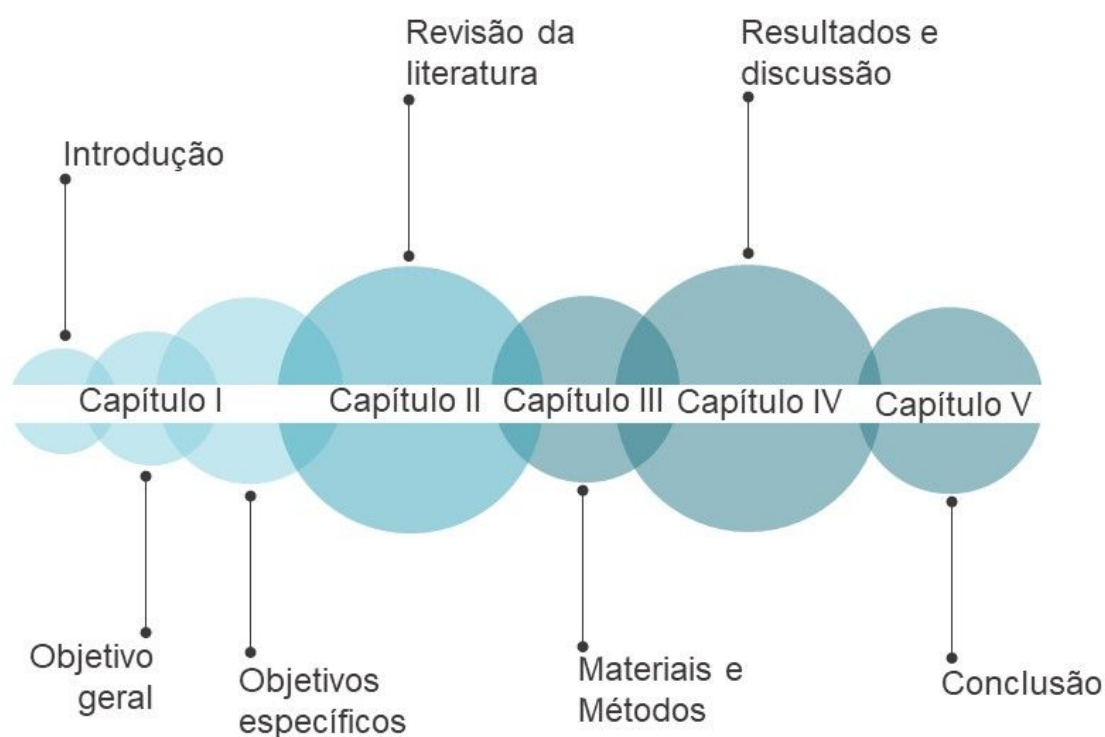
- a) Desenvolver biopolióis contendo lignina em diferentes proporções via glicerólise enzimática utilizando lipases imobilizada (Novozym® 435) e livre fração B em caldo enzimático (CalB-livre), ambas oriundas da *Candida antarctica*;
- b) Caracterizar os biopolióis obtidos por glicerólise enzimática a partir de recursos renováveis através de técnicas físico-químicas;
- c) Sintetizar espumas rígidas de poliuretana obtidas com diferentes polióis derivados de glicerólise enzimática contendo diferentes proporções de lignina;

- d) Caracterizar as espumas rígidas quanto as propriedades físico-químicas e morfologia das espumas.

## 1.2 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está estruturada em cinco capítulos. O capítulo I descreve a introdução e os objetivos da pesquisa. O capítulo II compreende a revisão da literatura que descreve as principais técnicas de utilização e incorporação da lignina em materiais poliuretânicos. Os capítulos III, IV e V referem-se a pesquisa desenvolvida nessa tese, materiais e métodos, resultados e discussão relatando as propriedades físico-químicas das espumas obtidas neste estudo e conclusão, respectivamente (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura da Tese



Fonte: A autora.

## CAPÍTULO II

Serão abordados nessa etapa do trabalho assuntos relevantes para o embasamento e melhor compreensão do desenvolvimento da pesquisa, através de uma revisão da literatura sobre a incorporação da lignina em materiais poliuretânicos e seus desafios.

### 2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 INTRODUÇÃO

O poliuretano (PU) é uma macromolécula caracterizada por ligações uretânicas em sua cadeia principal. Este é um dos polímeros sintéticos mais produzidos no mundo, que apresenta uma grande versatilidade de propriedades físico-químicas, e de aplicações. Estas propriedades dependem tanto dos monômeros utilizados, o polioli e o isocianato, quanto do agente expensor no caso das espumas de PU (DE HARO et al., 2019). O mercado de produtos poliuretanos está estimado em um crescimento de 6,2 % entre os anos de 2021 à 2026, precisamente devido à possibilidade de desenvolver inúmeros produtos, tais como revestimentos, espumas e adesivos, entre outras formas. Nos últimos anos, o desenvolvimento de materiais poliméricos verdes, especialmente poliuretanos, tem sido explorado na procura de manter o ambiente em equilíbrio (MARKETS E MARKETS, 2017).

A utilização intensiva de recursos petroquímicos ou de fontes fósseis tem levado a problemas ambientais. Para minimizar esta poluição ambiental e remediar o ecossistema, a sociedade enfrentou o desafio de substituir substâncias tóxicas por não tóxicas, através de processos mais limpos para obter materiais a partir de matérias-primas renováveis utilizando fontes não poluentes (LI; SUN, 2015; ZHANG et al., 2018a). Entre as matérias-primas atrativas para o desenvolvimento de poliuretanos, a lignina destacou-se pelo seu fácil acesso, baixo custo e composição molecular.

A lignina é um dos polímeros mais abundantes na natureza, é também um subproduto da indústria do papel e celulose e das biorrefinarias que geram anualmente milhões de toneladas; 90 % são incinerados para geração de energia e apenas 10 % são destinados à produção de biocombustíveis de segunda geração e síntese de polímeros (GIULIANO; BARLETTA; DE BARI, 2020; LIAKAKOU et al., 2019). A biomassa, de origem microbiana ou agrícola, ou resíduos industriais, é composta por álcoois fenilpropanóides e é abundante em hidroxilas (alifáticas e fenólicas), carbonila, carboxila, entre outros grupos funcionais (BORRERO-LÓPEZ; VALENCIA; FRANCO, 2020). A exploração desta biomassa para o desenvolvimento de materiais poliméricos torna-se atrativa devido à sua estrutura molecular e potencial na melhoria dos produtos, além de ajudar o ambiente através da redução da eliminação final destes resíduos e não gera concorrência com a indústria alimentar como outras fontes renováveis, tais como óleos vegetais comestíveis (PADILHA et al., 2020; SEWRING et al., 2019; SPIRIDON; TANASE, 2018). A utilização desta fonte para uma síntese mais verde chamou a atenção para a utilização de biomassa para o desenvolvimento de produtos de poliuretano (CATETO et al., 2014).

Os lignopoliuretanos podem ser produzidos com a incorporação direta de lignina como monômero na síntese. Adicionalmente, pode ser misturado a um polioliol ou mesmo sofrer alterações em sua estrutura como fragmentação e modificações químicas para aumentar sua reatividade (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016; CATETO et al., 2011; NACAS et al., 2017; TAVARES et al., 2016; YANG et al., 2014). A característica do polímero depende do método de síntese, do polioliol usado e da característica molecular do isocianato. Assim, é possível obter segmentos mais curtos e rígidos do material, afetando as propriedades mecânicas, como elasticidade e resistência ao cisalhamento em elastômeros e adesivos ou flexibilidade em espumas flexíveis (GOUVEIA et al., 2020a; MULLER et al., 2018). Apesar de ser uma molécula reticulada, caracterizada como dura e rígida, a lignina pode ser incorporada em diversas reações para a obtenção de termoplásticos e PUs termofixos (CAI et al., 2016; CAO et al., 2020). Esta revisão visa fornecer uma visão geral sobre as propriedades, reatividade da lignina, bem como possibilidades de aplicação para o desenvolvimento de produtos poliuretanos de alto valor agregado, a diferenciação nas propriedades do poliuretano quando se utiliza lignina

Kraft e lignina Organosolv. Além de como pode ser funcionalizada a lignina para a incorporação em reações químicas e por fim, alternativas de reação verde para o processo de desenvolvimento de produtos poliméricos poliuretanos à base de lignina visando o conceito de sustentabilidade.

## 2.2 LIGNINA

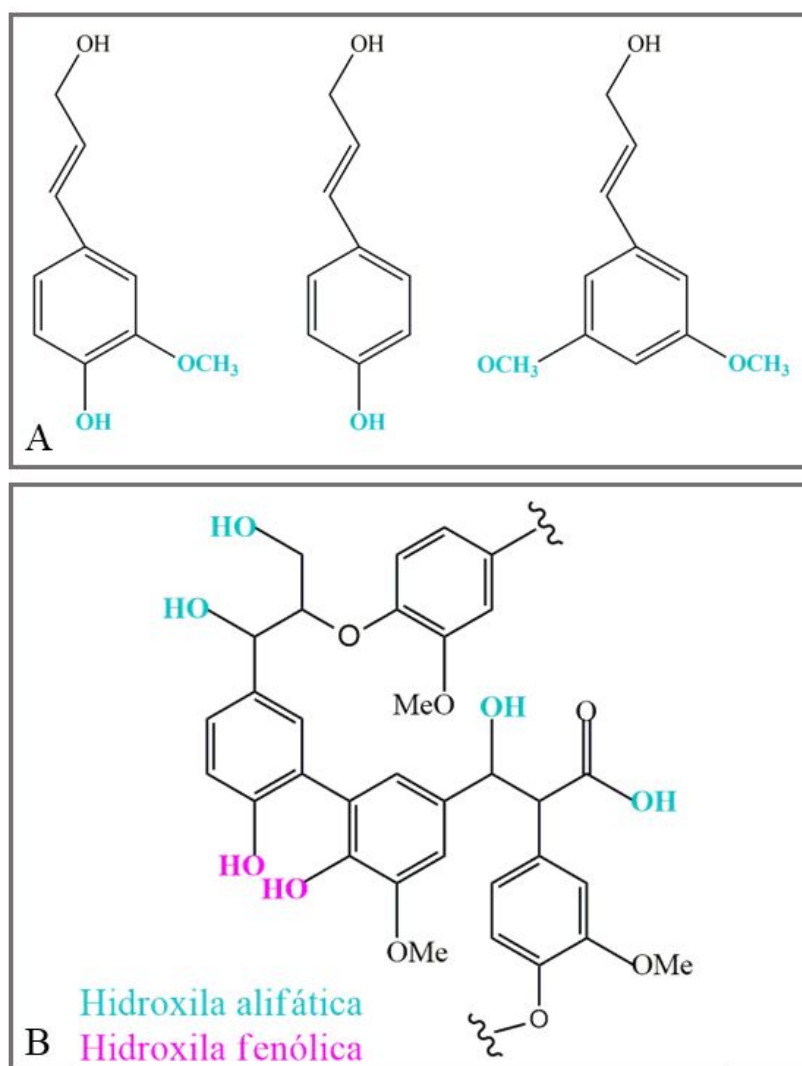
A lignina é uma macromolécula não cristalina, aromática, tridimensional, considerada o segundo polímero natural mais abundante no mundo e desempenha papel vital para o organismo do vegetal, como rigidez, estrutura da parede celular, passagem de água e controle de patógenos (ABDELAZIZ et al., 2016; MENEZES et al., 2019; RASHIDI; BELTRAMINI; MARTIN, 2019). Sua característica aromática se torna uma opção para a substituição dos compostos fenólicos petroquímicos, uma vez submetida a processos catalíticos para a obtenção de compostos fenólicos de baixa massa molar (FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ et al., 2020). No entanto, a alta complexidade do corpo estrutural da lignina faz com que seja insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, limitando sua aplicação em processos que poderiam agregar valor ao produto, sendo necessário de novas técnicas para sua adesão (CAO et al., 2018).

A lignina não é encontrada de forma isolada na natureza e está presente nas microfibrilas da parede celular do vegetal juntamente com a hemicelulose e a celulose (BURANOV; MAZZA, 2008; MENEZES et al., 2019). Na madeira, compreende 30-40 % da estrutura e em resíduos agrícolas entre 10-20 %, é obtida através do processo de polpação química das indústrias de papel e celulose. Desse processo, 90 % da lignina gerada é utilizada para energia através de sua queima e apenas 10 % designada para outras aplicações (PONNUSAMY et al., 2019; TROVAGUNTA et al., 2020). Basicamente é formada por ligações fenilpropanóides, estruturada por álcoois coniferílico, *p*-coumarílico e sinapílico unidos covalentemente por segmentos carbono-carbono e carbono-oxigênio obtendo níveis energéticos distintos (Figura 2a). A sua estrutura química depende da espécie da planta e do processo a qual a lignina foi extraída. Conseqüentemente, é difícil estipular corretamente a estrutura da lignina, em consequência à mudanças comportamentais derivadas das alterações de grupos funcionais, variação de ligações, massa molecular e solubilidade (Figura 2b) (ALRIOLS et al., 2009).

A proporção de monômeros depende da origem do vegetal. Gramíneas, por exemplo, apresentam lignina que contém três álcoois, enquanto madeiras macias apresentam lignina que contém em proporção dominante o álcool coniferílico e madeiras duras contêm lignina composta por álcoois coniferílico e sinapílico em maior proporção (CATETO et al., 2008; EL MANSOURI; YUAN; HUANG, 2011). Grupos metoxilas também são predominantes em ligninas derivadas de madeiras duras (SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2016). Empiricamente, a formulação da lignina pode ser avaliada em teores de carbono, enxofre, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio. Mesmo assim, a lignina nativa sempre será diferente da lignina técnica (pós processos químicos) (PEREIRA, 2007; SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2017).

O processo de extração da lignina pode ocorrer de diferentes maneiras: com enxofre (Kraft e Sulfito) e sem enxofre (Alcalina e Organosolv) (BEHIN; SADEGHI, 2016; CAO et al., 2020; CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020; GOUVEIA et al., 2013; HUANG et al., 2021). A lignina extraída pelo processo Kraft apresenta teor de enxofre em torno de 2 % em sua composição, enquanto outras técnicas (Organosolv e alcalina) apresentam valores inferiores a 0,3 % (BERLIN; BALAKSHIN, 2014).

Figura 2 – Estrutura dos álcoois que compõem a lignina (a) estrutura genérica da lignina (b).

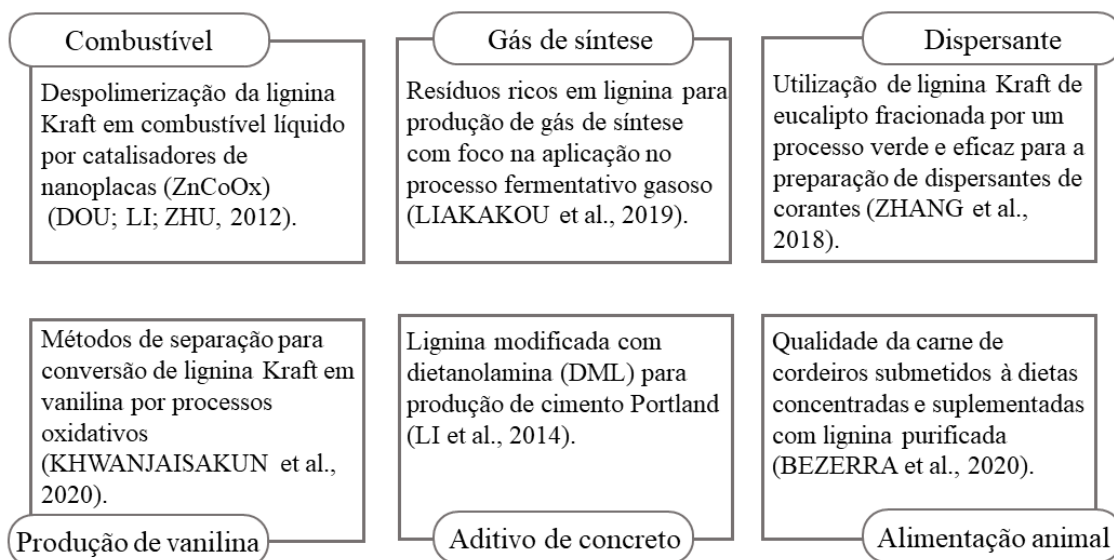


O processo mais utilizado é o Kraft. Esse processo consiste na polpação da madeira em altas temperaturas e em condições alcalinas, resultando na extração da lignina em licor negro. Para a recuperação dessa lignina, é realizado um método simples e prático, denominado precipitação ácida (ABDELAZIZ et al., 2016; CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020).

Milhões de toneladas de lignina são gerados anualmente, 80 % do que é gerado é derivado do mercado de lignossulfonatos (Kraft e Sulfito). Esses lignossulfonatos são consolidados na aplicação de surfactantes, aditivos de concretos, dispersantes de cerâmicas, ligantes de peletizados (Figura 3) (DESSBESELL et al., 2020). O valor de mercado da lignina é estipulado de acordo com sua pureza e método de obtenção. Lignina de baixa pureza custa 50-280 \$/T, a lignina de alta pureza cerca de 750 \$/T, lignina derivada do processo Kraft tem valor de 260-500 \$/T, lignossulfonatos custam 180-500 \$/T, lignina sem enxofre – lignina Alcalina apresentam valores de 200 a 300 \$/T e a Organosolv, por sua vez, custa

280-500 \$/T. Esses valores permanecem no mercado há vários anos devido à alta produção de lignina (HODÁSOVÁ et al., 2015).

Figura 3 – Aplicações da lignina comumente utilizadas



Apesar da estrutura química complexa, as características aromáticas da lignina tornam-na uma opção para a substituição de compostos fenólicos petroquímicos, uma vez submetidos a processos catalíticos para obtenção de compostos fenólicos de baixo massa molar (FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ et al., 2020). Insolúvel na maioria dos solventes em razão de sua alta complexidade, restringindo a aplicação em processos que possam agregar valor ao produto (CAO et al., 2018). Assim, para minimizar o descarte inadequado desses resíduos, diversas pesquisas têm sido realizadas sobre o uso da lignina em produtos de qualidade e como matéria-prima na síntese polimérica de produtos biodegradáveis e não-biodegradáveis (ABDELAZIZ et al., 2016; ABID et al., 2020; DE SOUZA; MANASA; SHIVAKUMAR, 2020; MORYA et al., 2020; SPIRIDON; TANASE, 2018).

### 2.2.1 Lignina em síntese poliuretana

Desde a descoberta das poliuretanas (PUs) pelo professor Dr. Otto Bayer, ocorreram inúmeros aprimoramentos de técnicas e metodologias para a produção desse material polimérico, seja em escala industrial ou em escala laboratorial (BOURGUIGNON et al., 2019). Hoje são publicados inúmeros artigos científicos com



inovações referentes ao desenvolvimento de poliuretanas para diversas áreas e aplicações (JOSEPH et al., 2018).

As poliuretanas consistem em sua estrutura ligações carbamatos (uretanos) ao longo da cadeia molecular, distinguindo-se de outros polímeros. Essas ligações são sintetizadas por reação de poliadição entre grupos hidroxilas (-OH) de um monômero ou pré-polímero e grupos isocianatos (-NCO) alifáticos ou aromáticos, geralmente na presença de um catalisador e aditivos (HAYATI et al., 2018; LEE; DENG, 2015; PENG et al., 2020; ZHANG et al., 2017). Além de ligações uretanos, outros grupos funcionais podem compor uma poliuretana, como grupos alifáticos ou aromáticos de hidrocarbonetos, ésteres, ureia, éteres, amidas (AKINDOYO et al., 2016).

Os produtos da reação poliuretana variam entre estruturas rígidas a estruturas flexíveis, suas propriedades e o tipo de aplicação dependem da combinação de polióis e isocianatos aos quais a PU pode ser formada (BRESOLIN et al., 2018b, 2018a; CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020). Nas reações de poliuretanas os polióis são responsáveis pela flexibilidade e elasticidade do polímero, enquanto os isocianatos são responsáveis pelo modo de cura e tempo de reatividade do polímero (CINELLI; ANGUILLI; LAZZERI, 2013; HEBDA et al., 2020; MAN et al., 2019; MENEZES et al., 2019). Desta forma, o grupo poliuretano é considerado um dos mais versáteis, pois podem ser moldados de diversas formas e aplicados em diversas áreas (CONTRERAS et al., 2020; DAS; MAHANWAR, 2020; GAIKWAD et al., 2015; JONJAROEN; UMMARTYOTIN; CHITTAPUN, 2020; OLCAY; KOCAK, 2021).

Atualmente, muitos polímeros são desenvolvidos a partir de base petroquímica, recurso não renovável que vem sendo utilizado como matéria-prima há anos. Dependendo dos reagentes envolvidos na polimerização e da funcionalidade do isocianato, a estrutura molecular do polímero pode apresentar formas diferentes, do mesmo modo quando os isômeros estão sujeitos às mesmas condições de reação (SPEIGHT, 2020). A utilização desse recurso implica na poluição ambiental, custo elevado por causa da sua extração, além de formação de compostos orgânicos voláteis, substâncias tóxicas e produtos não biodegradáveis. Em contraste, a preocupação com a preservação do meio ambiente levou indústrias e pesquisadores buscarem alternativas para a substituição da matéria-prima habitualmente utilizada para sínteses de poliuretanas, assim tornando a indústria

polimérica menos dependente das fontes fósseis. Neste caso, a procura por recursos renováveis como matéria-prima viável para a síntese de polímeros (BERNARDINI et al., 2015; GAIKWAD et al., 2015; LIN; LIN; BAO, 2020).

O uso de lignina na síntese de polímeros pode seguir três métodos. O primeiro é diretamente, sem modificações químicas, que pode ser relacionado a um polioliol ou a um único monômero. O segundo, ocorre quando é realizada modificação química da lignina. As modificações por liquefação e transesterificação ou por oxipropilação em alta pressão são as mais comuns. O terceiro método é a fragmentação da lignina em compostos reativos de baixa massa molar por extração com solvente, sendo a nitração, aminação e hidroxialquilação as mais utilizadas (ALINEJAD et al., 2019; BERNARDINI et al., 2015; CATETO et al., 2009; DA SILVA; EGÜÉS; LABIDI, 2019; DESSBESELL et al., 2020; LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; LI et al., 2020; SADEGHIFAR; CUI; ARGYROPOULOS, 2012; YANG et al., 2020, 2010). Ambas as modificações (química e fragmentação) são utilizadas para aumentar a reatividade das hidroxilas contidas em lignina.

Estudos tem relacionado o uso de óleos vegetais em conjunto com a lignina no desenvolvimento de materiais poliuretanos para auxiliar na homogeneização da lignina e incorporar segmentos macios aos materiais, tornando-os menos quebradiços e com maior resistência mecânica. Dentre os diversos óleos vegetais já estudados, o óleo de mamona tem destaque por ser composto em torno de 85 % de ácido ricinoleico, caracterizado por possuir 18 carbonos, dupla ligação no carbono 9 e hidroxila no carbono 12, características que facilitam a sua modificação química para processos poliméricos e por ser uma matéria-prima renovável de baixo custo, amplamente disponível e cultivada a cultivar em diversos países (GURGEL et al., 2021).

A síntese de poliuretano usando lignina não modificada em conjunto com polioliol foi realizada por Tavares et al. (2016) e desenvolveram adesivos à base de uma mistura de lignina e óleo de mamona (com modificações e sem modificações). De acordo com a análise de FTIR, os autores observaram o alongamento das ligações OH alifáticas e fenólicas na banda em torno de  $3425\text{ cm}^{-1}$  e a ausência de uma banda característica de isocianato na região de  $2260\text{ cm}^{-1}$ , indicando consumo total do monômero. A incorporação de lignina afeta o comportamento mecânico e aumenta a tensão de cisalhamento. A investigação das propriedades térmicas mostrou o aumento da temperatura de transição vítrea em todos os tratamentos.

As espumas de poliuretano foram sintetizadas a partir da mistura física de polioliol (lignina Kraft - teores de 10 % a 40 %, óleo de mamona e glicerol), aditivos (surfactante, catalisador, agente de expansão) e isocianato (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016). Foi observado o aumento da densidade da espuma com o aumento do teor de lignina. Além da densidade, observaram pela morfologia da espuma que o aumento da lignina produz espumas menos homogêneas, com células densas. As espumas semirrígidas apresentaram resultados promissores com a concentração de 17,5 % de lignina no meio, com a melhora das propriedades mecânicas, térmicas e homogeneidade celular enquanto para valores acima houve declínio nas propriedades e alteração nas características das espumas.

Filmes derivados de lignina apresentaram melhorias na propriedade de tração e na temperatura de transição vítrea quando incorporados 30 % a 50 % em massa de lignina misturado a óleo de mamona, e maiores percentuais causaram a dispersão da lignina no meio, resultando em um material de baixa qualidade (CASSALES; RAMOS; FROLLINI, 2020). O desenvolvimento de filmes derivados da lignina também foi estudado com a incorporação de 10 % a 30 % em massa de lignina na formação de um copolioliol juntamente a polipropilenoglicol (PPG) (WADEKAR; EEVERS; VENDAMME, 2019). Zhang et al. (2017), obtiveram sucesso no estudo com a adição de 37,30 % de lignina juntamente com poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) e razão molar NCO:OH (1,35:1) para formação de filme e embalagem.

Gurgel e colaboradores (2021) estudaram a incorporação de lignina em espumas flexíveis de poliuretanas através da mistura de licor negro (resíduo industrial), glicerina pura e glicerol residual. A morfologia da célula foi afetada pela origem do polioliol e quantidade de agente de expansão utilizado (água), logo, influenciando no comportamento mecânico do produto. Mesmo assim, as espumas apresentaram características dentro das estipuladas para espumas flexíveis de poliuretanas, como densidade aparente e resistência mecânica (GURGEL et al., 2021). No entanto, o uso da lignina de forma direta na síntese de PU geralmente ocorre em concentrações pequenas, devido a sua estrutura complexa, não comprometendo as propriedades do produto. Para que ocorra a incorporação em concentrações superiores a 40 % é necessária a modificação química da lignina, pois a torna mais reativa. Além de aditivos que podem ser incorporados para desempenhar o papel proposto do produto (HAYATI et al., 2018; MOHAMMADPOUR; MIR MOHAMAD SADEGHI, 2020a; SAFFAR et al., 2020).

A determinação da porcentagem em massa da incorporação da lignina para o desenvolvimento de materiais poliméricos não é algo trivial e depende de diversos fatores como: tipo de lignina, metodologia utilizada, matérias-primas e produto a ser formado (MATSUSHITA, 2015). E para que haja um melhor aproveitamento da lignina durante as reações, pode ser realizado a despolimerização da lignina ou fragmentação, além de modificações químicas (FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ et al., 2020; PAN; SADDLER, 2013; XU et al., 2014).

#### 2.2.1.1 *Fragmentação e funcionalização da lignina*

A utilização da lignina como aditivo em produtos poliméricos auxilia na qualidade do produto melhorando as resistências mecânica e térmica, estabilidade à fotodegradação e retardantes de chamas (PENG et al., 2020). A complexidade da lignina pode ser fracionada em diversos grupos funcionais mais estáveis e reativos, por extração a solventes, para fins de aplicação em PUs (WANG et al., 2020).

Várias estratégias podem ser adotadas para fracionar a lignina em moléculas mais simples. As propriedades físicas e químicas de cada fração de lignina dependem do processo que será abordado e do solvente utilizado para que não ocorra a polimerização dos fragmentos de lignina novamente (MA et al., 2020). A lignina fracionada facilita a reticulação entre as hidroxilas e isocianatos para a formação de lignopoliuretanas. A conversão pode ser abordada através de funcionalização de hidroxilas ou formação de novos sítios ativos, resultando em moléculas distintas, porém reativas (LI et al., 2020).

Monteil-Rivera e Paquet (2015) propuseram a fragmentação da lignina utilizando um protocolo verde, sem uso de reagentes tóxicos ou agressivos ao meio ambiente. A metodologia abordada foi a acetilação da lignina utilizando equipamento de alta pressão e de alta temperatura sendo conduzida em várias etapas: pré-aquecimento do anidrido acético em reator fechado sob agitação, seguido por adição de água, filtração e secagem da lignina. Foram testados anidridos maleicos, acético, metacrílico, butírico, propiônico (MONTEIL-RIVERA; PAQUET, 2015). Os anidridos não cíclicos reagiram tanto com as hidroxilas alifáticas, quanto com as fenólicas, enquanto o cíclico reagiu apenas com as hidroxilas alifáticas da lignina. Pelo método proposto foi possível obter o clareamento da lignina. A obtenção da coloração clara da lignina por processo de acetilação possibilita inúmeras aplicações evitadas por

sua coloração escura. No estudo de espumas de poliuretanas flexíveis foi obtida a coloração clara da lignina por funcionalização com diisocianato de isoforona (IPDI) com lignina acetilada. O estudo relata que o clareamento foi obtido pela reação da lignina em isocianato, porém com o processo de acetilação já é possível atingir o clareamento da lignina (GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al., 2017).

A cinética de acetilação da lignina foi estudada para verificar as condições ideais para se obter uma lignina acetilada com maior grau de conversão (JEONG et al., 2013). A melhor condição de reação foi observada em 80 °C/40 min, obtendo 90 % de lignina acetilada. Após obter a lignina acetilada, esta foi aplicada na formulação de poliuretanos termoplásticos. Outro estudo utilizou as mesmas condições de reação para obter lignina acetilada, atingindo aproximadamente 90 % de conversão. A lignina acetilada foi suplementada com fibra de juta curta pirolisada para o desenvolvimento de poliuretanos termoplásticos com potencial de uso como elastômeros de base biológica (ROH et al., 2018).

Gómez-Fernández e colaboradores estudaram a incorporação de 3 %, 5 % e 10 % de lignina acetilada na formulação de espuma flexível e constataram que funcionalização da lignina permite que a espuma tenha um maior módulo de elasticidade e capacidade de absorver impacto comparada a lignina original (GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al., 2017). Em outro estudo a lignina Kraft foi misturada junto a polietileno glicol 400 (PEG 400) e óleo de mamona (OM) analisando a razão de polioli e isocianato parâmetro importante para a formação de espumas resultando em espumas flexíveis para aplicação em embalagens e estofados (CINELLI; ANGUILLI; LAZZERI, 2013).

A funcionalização da lignina também pode ser realizada pelo processo oxidativo (TENORIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2020). Os produtos obtidos podem ser ácidos carboxílicos, vanilina, quinona, aldeídos entre outros grupos funcionais, é um processo no qual podem ser utilizados catalisadores homogêneos e heterogêneos (CHANG et al., 2020). A base do método de oxidação é o uso de moléculas oxigenadas como oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio, perácidos, nitrobenzeno, óxidos de metais para que ocorra o ataque na cadeia lateral, abertura de anel (AHMAD et al., 2020).

A oxidação da lignina via ozônio aumenta a quantidade de alguns grupos funcionais, assim como o número de hidroxilas fenólicas e alifáticas (ZHANG et al., 2019b, 2019d). O total de hidroxilas da lignina matriz foi de 3.225 mmol/g, após 30

minutos de ozonização o conteúdo de hidroxilas teve um aumento para 4.520 mmol/g e após 1 hora o valor observado foi de 4.670 mmol/g. Houve grande diferença do conteúdo de hidroxila comparando a lignina sem modificações e a lignina ozonizada por 30 min, enquanto não foi observado tamanha diferença comparando-se as ligninas ozonizadas no tempo 30 min e 60 min.

Outro método utilizado para a obtenção de lignina oxidada é o uso de ácido nítrico para fragmentação da lignina e obtenção de grupos funcionais mais reativos. Floculantes catiônicos com potencial de remoção de corantes aniônicos em efluentes foram desenvolvidos através do tratamento da lignina via ácido nítrico, reação realizada com 30 % de lignina em massa a 80 °C/1,5 h (COUCH; PRICE; FATEHI, 2016). A aplicação da lignina oxidada via ácido nítrico também foi avaliada como dispersante para suspensões de caulim e, verificaram a influência da massa molar da lignina no potencial de dispersão em condições dinâmicas e estáticas (KONDURI; FATEHI, 2018). Condições reacionais mais verdes também foram testadas para a obtenção de lignina oxidada via ácido nítrico na ausência de catalisadores, e solventes, em temperatura ambiente. O maior rendimento foi obtido com 35 % de ácido cítrico no meio em massa e um tempo de reação de 84 h (AHMAD et al., 2020).

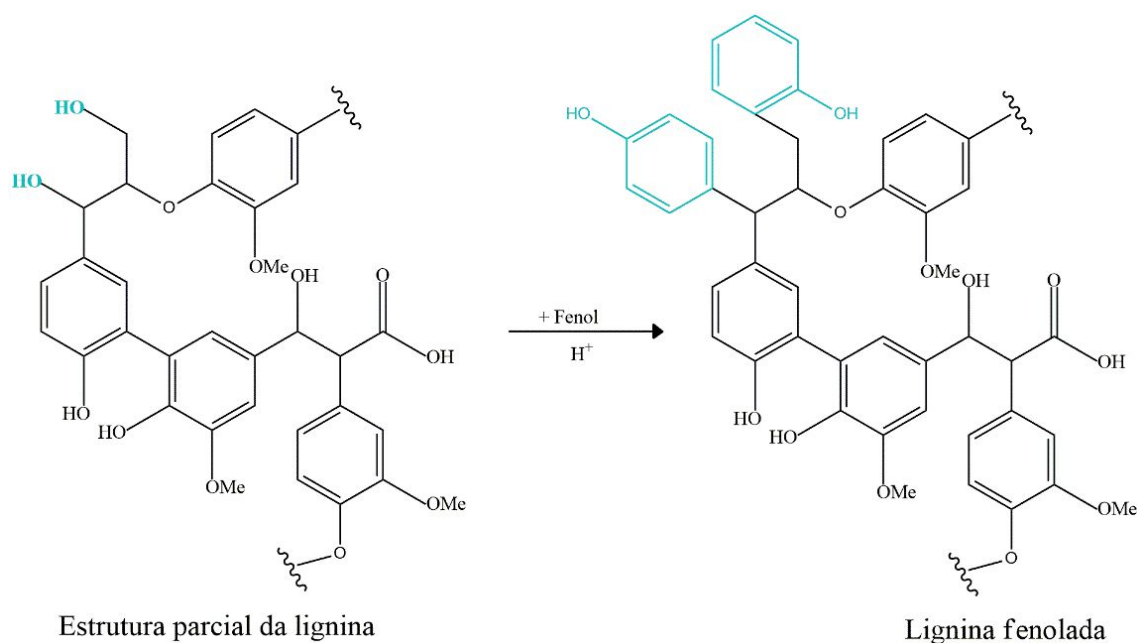
Produtos de alto desempenho foram desenvolvidos a partir de lignina despolimerizada por hidrólise enzimática. A hidrólise via enzimática ocorre em condições brandas de temperaturas e em solução alcalina, ao fim da despolimerização os grupos funcionais são preservados assim como as hidroxilas alifáticas e fenólicas (LIU et al., 2019). O alcance de conversão da lignina em açúcares por processo hidrolítico se aproxima de 95 % permitindo acesso as hidroxilas impedidas estericamente, facilitando a síntese polimérica na obtenção de elastômeros de poliuretanos derivados de lignina. Em um outro estudo, a lignina de hidrólise enzimática foi aplicada no desenvolvimento de biossorventes via reação Mannich misturada a glicina e cistina tendo como resultado um alto empenho na biossorção de metias como Cu II e Co II, a adição da lignina ao meio reacional potencializa a capacidade de biossorção do material para a remoção de metais pesados tóxicos do meio ambiente (LÜ et al., 2012).

O uso de lignina no desenvolvimento de elastômeros aumenta a qualidade das propriedades mecânicas do produto, como por exemplo, aumento de tensões de ruptura, deformação, melhorias no amortecimento, principalmente quando utilizados

juntamente a óleos vegetais (BORRERO-LÓPEZ et al., 2021). Outros estudos foram realizados utilizando recursos renováveis como óleos vegetais para o desenvolvimento de elastômeros poliuretanos, no entanto, o uso de lignina pode-se observar uma melhoria na qualidade do produto final e é reaproveitado um resíduo industrial para o desenvolvimento de um produto de alto valor agregado, enquanto o uso de óleos vegetais para síntese polimérica pode exigir alto custo de obtenção (ZHANG et al., 2018b, 2019a).

A esterificação é outra estratégia que pode ser abordada para funcionalizar as hidroxilas que estão em impedimento estérico, assim como a fenolação (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Geralmente a esterificação ocorre utilizando anidridos, compostos ácidos, piridina na presença de catalisadores ácidos ou básicos (DEHNE et al., 2016; LAURICHESSE; HUILLET; AVÉROUS, 2014). Alguns estudos realizados utilizaram metodologias mais verdes como uso de tecnologias supercríticas e solventes orgânicos para obter lignina esterificada (CACHET et al., 2014; YU et al., 2020). O resultado desse método pode ser aplicado no desenvolvimento de termofixos, poliéster, resinas, elastômeros e na preparação de fibras de carbono. A fenolação é geralmente utilizada para aumentar a reatividade das hidroxilas fenólicas de lignossulfonatos e o tratamento ocorre em meio ácido por ação de fenóis condensando grupos laterais de lignina e fenólicos, como apresentado na (Figura 4) (DU; LI; LINDSTRÖM, 2014; JIANG et al., 2018). Em seguida, a lignina pode ser incorporada como aditivo de reticulação ou na preparação de resinas, filmes (PODSCHUN; SAAKE; LEHNEN, 2015).

Figura 4 – Fenolação da lignina em hidroxilas alifáticas



Fonte: Adaptado de Podschun; Saake; Lehnen (2015).

Baseada em um método clássico, a aaminação segue a reação de Mannich e consiste em uma reação entre um carbono de alta energia, um complexo composto por formaldeído e amina formando novos sítios ativos químicos na molécula de lignina (HUO et al., 2012; LIU et al., 2013). Os produtos dessa reação podem ser aplicados na formação de espumas, adesivos e surfactantes (RAHMAN; ZAHIR; KIM, 2016). A hidroxialquilação é um outro método utilizado para criar novos sítios ativos que facilitam a incorporação da lignina na síntese polimérica, principalmente no desenvolvimento de poliuretanas (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014). Consiste no aumento da reatividade das hidroxilas impedidas estericamente e geralmente essa reação ocorre em solução alcalina na presença de formaldeído ou óxidos de alquilenos (LORA; GLASSER, 2002). Os poliéteres derivados dessa reação podem ser aplicados na preparação de adesivos e resinas, pois suas características conferem melhorias nas propriedades de elasticidade, viscosidade e mobilidade do produto (GLASSER et al., 1984).

Há diversas formas e metodologias que podem ser exploradas para essas fragmentações da lignina para o melhoramento do aproveitamento dela em reações poliméricas. As reações citadas nessa revisão são as comumente utilizadas quando há necessidade de aumentar a reatividade dos grupos hidroxilas e incorporar em maiores concentrações a lignina no meio reacional.



### 2.2.1.2 *Modificação química da lignina*

A modificação química baseia-se em dois métodos eficazes para funcionalizar a lignina e obter massa molar mais baixa e produtos mais reativos. A liquefação ocorre por catálise básica ou ácida de álcoois poli-hídricos a temperaturas superiores a 100 °C, enquanto a oxipropilação ocorre por catálise básica em alta pressão variando temperaturas na presença de óxido propileno.

#### 2.2.1.2.1 Liquefação

A liquefação é um processo comumente utilizado nas pesquisas acadêmicas e nas indústrias poliméricas para a modificação da lignina. É uma técnica prática, eficiente e de baixo custo baseada em reação de solvólise por álcoois poli-hídricos que modificam a estrutura complexa da lignina em estruturas menores reativas (TENORIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2020).

O método ocorre com a adição da biomassa em solventes na presença de catalisador em altas temperaturas. O produto dessa reação é imediatamente resfriado, neutralizado e filtrado, logo o sólido residual é submetido a secagem e realizado o cálculo de rendimento da reação ou resíduo. O líquido, material desejado, pode ser submetido a um processo de transesterificação ou ser aplicado diretamente na formação de polímeros (XUE et al., 2013; ZHAO; YAN; FENG, 2012).

Os solventes utilizados no fracionamento da lignina vão determinar as propriedades dos segmentos menores formados e a compatibilidade na formação de polímeros. A escolha do solvente ou a mistura binária altera a formação de moléculas rígidas ou macias durante a reação química e é de grande importância para que não ocorra durante a reação recondensação polimérica (BRAZ et al., 2019). O uso de catalisadores ácidos é comum nessa reação, pois as temperaturas utilizadas são mais baixas comparadas ao uso de catalisadores básicos, em contrapartida o tempo de reação é maior. A vantagem do uso de catalisadores básicos é a corrosão lenta dos reatores e equipamentos enquanto o uso de catalisadores ácidos exige manutenção com frequência.

A fim de diminuir o consumo de energia e reagentes, alguns estudos propuseram o procedimento por reator de micro-ondas para ter uma melhor distribuição de calor à biomassa que o aquecimento externo. Relataram

temperaturas menos agressivas e tempo expressivamente menor e com conversão acima de 90 % de lignina (HUANG et al., 2017b; SEQUEIROS et al., 2013). A Tabela 1 ilustra alguns trabalhos realização pelo método convencional e micro-ondas.

Espumas de poliuretanas foram sintetizadas a partir liquefação da lignina kraft assistida por micro-ondas com objetivo de desenvolver um produto de alta performance para adsorção de óleos. Antes da formação da espuma de poliuretana a lignina foi submetida ao processo de despolimerização catalisada por ácido a temperatura de 130 °C por 5 min e avaliada suas propriedades (MOHAMMADPOUR; MIR MOHAMAD SADEGHI, 2020b). Observaram a diminuição da densidade do polioli de lignina com o aumento da concentração em massa de lignina para o processo de liquefação. A reação de despolimerização fez com que a lignina se tornasse menos impedida estericamente e mais reativa com o aumento de grupos hidroxilas e rompimento de algumas ligações estruturais.

Este estudo permitiu a realização de outro: a incorporação de nanopartículas de sílica para o desenvolvimento de espumas poliuretanas à base de lignina e sílica hidrofóbica. Assim, já foi estabelecido quais seriam as melhores condições de reação de liquefação para obter um melhor desempenho do polioli e assim ser aplicado na síntese de PUs (MOHAMMADPOUR; SADEGHI, 2021).

Muller e colaboradores (2018) liquefizeram ligninas técnicas para aplicação na formação de espuma rígida de poliuretana, formularam três biopolióis incorporando 44 % em massa de lignina Kraft, 32 % em massa de lignina lignosulfonada e 55 % em massa de lignina Organosolv respectivamente. Com essa formulação para cada polioli obtiveram sucesso para a formação das ERPUs. As propriedades das espumas foram comparadas com as espumas convencionais, mesmo obtendo um material semelhante quanto a forma e propriedades térmicas. No entanto, constataram que a condutividade elétrica poderia diminuir quando melhorada a morfologia da espuma e a densidade para ampliar as aplicações (MULLER et al., 2018).

Tabela 1 – Condições estudadas de modificação química pelo método liquefação para obtenção de lignina mais reativa  
(continua)

Reagente	Solid/Reag (v/v)	Catalisador	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Origem do material lignocelulósico	Referências
PEG 400/G	1:3.3 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 %)	90	150	<i>Pinus contorta Dougl</i>	(Zhao et al., 2012)
PEG 400/G	15:85 m/v	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 %)	5	155	Lignina organosolv	(Sequeiros et al., 2013)
G/Met	1:7 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,7 %)	5	180	Serragem	(Xu et al., 2013)
PEG 400/G	90:10 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 %)	60	160	<i>Betula alnoides</i>	(Xue et al., 2013)
GB	1:10 m/m	NaOH (3 %)	180	240	Palha de milho	(Hu e Li, 2014a)
GB	1:10 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 %)	90	150	Palha de milho	(Hu e Li, 2014b)
GB	1:10 m/m	NaOH (0,5 %)	90	240	Palha de milho	(Hu e Li, 2014b)
PEG 400/G	1:5 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,5 %)	20	140	Lignina alcalina	(Xue et al., 2015)
EJ 300/G	0.4:1 m/m	-	2	140	Lignina alcalina	(Bernardini et al., 2015)
1,4 BD/PEG 400	1:4 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 %)	120	150	Resíduo de frutas	(Lee e Lee, 2016)
PEG 300	0.33:1 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 %)	120	170	Resíduos de frutas	(Lee et al., 2016)
PEG 400/G	0.2:1 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 %)	60	140	Lignina alcalina	(Li et al., 2016)

Legenda: PEG – polietilenogliceol, G – glicerol, Met – metanol, GB – glicerol bruto, BD – 1,4 butanodiol.

Tabela 1 - Condições estudadas de modificação química pelo método liquefação para obtenção de lignina mais reativa (conclusão)

Reagente	Solid/Reagv (v/v)	Catalisador	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Origem do material lignocelulósico	Referências
CG	9:1 mt/mt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90	160	Lignina Organosolv e Kraft	(Muller et al., 2017)
1,4 BD/CG	0.5:1 molar	-	5	150	Lignina Kraft	(Gosz et al., 2018)
CG	9:1 mt/mt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	90	160	Lignina Organosolv e Kraft	(Muller et al., 2019)
PEG 400/G	0.14:1 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,5 %)	5	130	Lignina Kraft	(Mohammadpour and Sadeghi, 2020)
PEG 400/G	0.14:1 m/m	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,5 %)	5	130	Lignina Kraft	(Mohammadpour and Sadeghi, 2021)

Legenda: PEG – polietilenogliceol, G – glicerol, Met – metanol, GB – glicerol bruto, BD – 1,4 butanodiol.

O método liquefação convencional foi utilizado por (LI et al., 2016; XUE et al., 2013; ZHAO; YAN; FENG, 2012). Ambos os estudos utilizaram catálise ácida para o desenvolvimento de poliálcool lignina liquefeita e como monômeros polietilenoglicol 400 (PEG400) e glicerol. As condições reacionais e a proporção de lignina:solvente são os que diferem. Apesar dessa distinção a conversão de lignina em poliálcool foi acima de 90 % e ocorreu um aumento de extensão de cadeia e ambos os trabalhos. A adição de glicerol como co-solvente auxilia para que ocorra a liquefação com um melhor aproveitamento na conversão em poliéster poliálcool. Apesar dos diversos estudos utilizando o método liquefação para modificação da biomassa, o mecanismo de reação ainda é desconhecido por existir uma complexidade da matéria-prima. Por exemplo, a origem da matéria-prima pode influenciar no mecanismo de reação, assim como o método a qual a lignina foi extraída. Dessa forma, a exploração do mecanismo ainda deve ser estudada para melhor entendimento da reação.

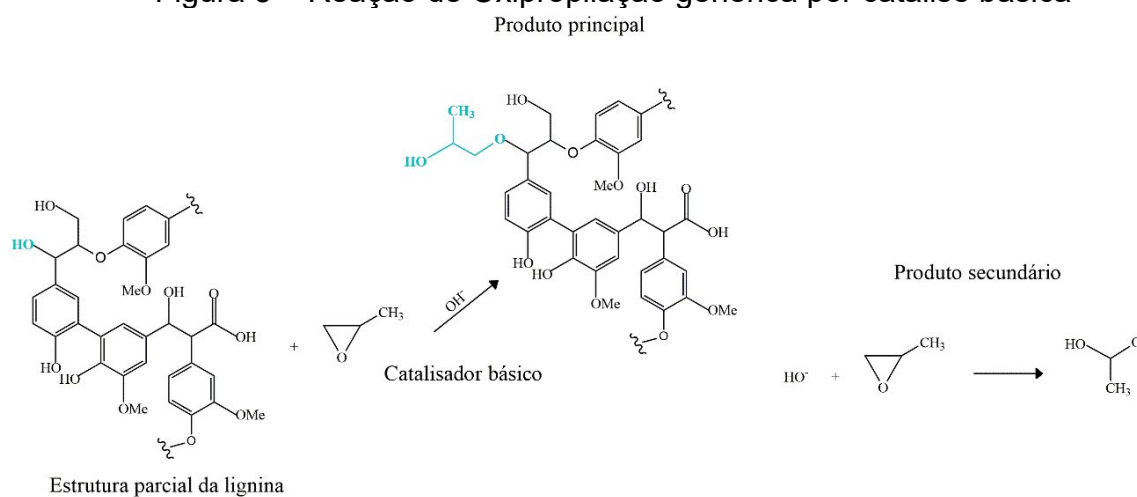
#### 2.2.1.2.2 Oxipropilação

A oxipropilação também é utilizada para modificação química de biomassa, é um método alternativo a liquefação e é caracterizada pelo uso de óxidos alquilenos na reação química. A reação convencional ocorre em elevadas temperaturas (80 °C - 200 °C), altas pressões (650 kPa-1820 kPa) e é catalisada por base, sendo comumente utilizada o KOH entre 1 % - 10 % em massa do substrato (PINTO et al., 2020). Além de ser uma técnica de fácil entendimento e considerada uma reação de química verde, por não apresentar resíduos ou processos de separação (EVTIOUGUINA et al., 2002). A despolimerização via oxipropilação é amplamente utilizada para converter a biomassa (sólida) em poliálcool (líquido). O resultado dessa despolimerização pode sofrer novas reações com ácidos carboxílicos ou isocianatos (LI; RAGAUSKAS, 2012; PAN; SADDLER, 2013).

A lignina foi o primeiro resíduo biológico a ser estudado e modificado via oxipropilação (BERNARDINI et al., 2015). Wu e colaboradores foram os pioneiros em utilizar recursos renováveis, especificamente resíduos, em reações que pudessem agregar valor no poliálcool para formação de produtos aplicáveis em diversas áreas, como a engenharia civil, indústria automotiva e embalagens (WU; GLASSER, 1984; XUE et al., 2013). A reação ocorre de forma seletiva atingindo apenas as

hidroxilas fenólicas impedidas estericamente da lignina por abertura aniônica de anel. A oxipropilação gera subprodutos por reações secundárias ocorridas simultaneamente (CATETO et al., 2009). Essas reações secundárias geram oligômeros de óxido propileno, reagente utilizado para extensão de cadeia. Dentro desse processo se obtém lignina oxipropilada como produto principal e homopolímeros de óxido propileno como subproduto (Figura 5). Basicamente ocorre enxerto aniônico nas hidroxilas localizadas no anel benzeno (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Figura 5 – Reação de Oxipropilação genérica por catálise básica



Com essa técnica é possível modificar a biomassa complexa em compostos mais reativos e menos impedidos com a utilização de extensores de cadeia, além de obter uma biomassa de alto potencial reológico. Além da reação convencional já conhecida, a hidroxipropilação pode ocorrer com ou sem solvente, uso de outros catalisadores como hidróxido de céσιο, aminas terciárias, polifosfênio ou até a ausência de catalisador e pressões menores. Em contrapartida, diminuindo a pressão, o tempo de reação aumenta (GOUVEIA et al., 2018; SADEGHIFAR; CUI; ARGYROPOULOS, 2012). Na Tabela 2 está ilustrado alguns estudos de oxipropilação da lignina para aplicação na síntese de poliuretana.

Tabela 2 – Condições estudadas para reações de oxipilação da lignina.

Solvente	Solid/Sol (m/v)	Catalisador	Cat / Solid (m/m)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão (bar)	Origem do material lignocelulósico	Referências
OP	20/80	KOH	5%	180	19	11,6	Lignina organosolv	(Nadji et al., 2005)
OP	30/90	KOH	10%	140	80	14	Lignina alcalina	(Nadji et al., 2005)
OP	25/75	KOH	10%	140	80	14	Lignina alcalina	(Nadji et al., 2005)
OP	20/80	KOH	5%	298	32	21	Lignina kraft	(Cateto et al., 2009)
OP	35/65	KOH	2%	250	36	16	Lignina kraft	(Cateto et al., 2009)

O P	30/ 70	KOH	2%	266	3 5	19	Lignina kraft	(Cateto et al., 2009)
O P	30/ 70	KOH	5%	240	4 8	20	Lignina alcalina	(Oliveira et al., 2015)
O P	1/2 0	NaOH	-	40	7 2 0	1	Lignina kraft	(Lee et al., 2017)
O P	35/ 70	KOH	5%	190	-	19,5	Lignina kraft	(Gouveia et al., 2019)
O P	50/ 50	KOH	5%	209	3 8	14	Lignina pirolítica	(Saffar et al., 2020)
O P	20/ 80	KOH	5%	160	2 0	25	Lignina organosolv	(Abid et al., 2020)

---

Legenda: OP – óxido propileno.



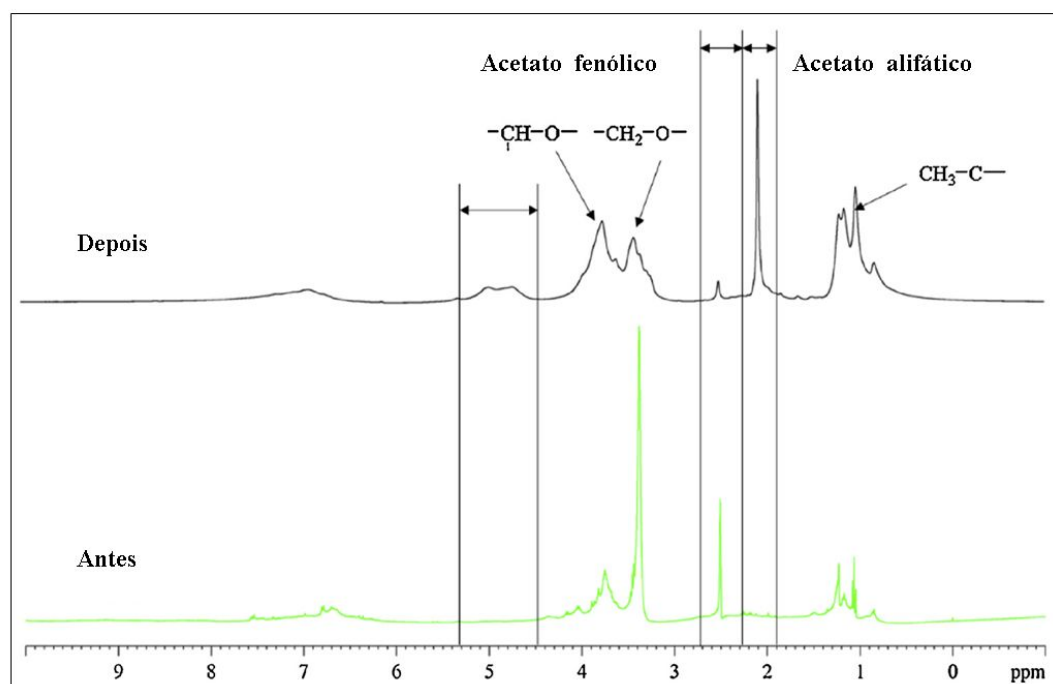
A determinação da eficácia do método vai depender das condições ótimas de reação de cada biomassa, pois para cada uma as condições são diferentes, e variáveis podem ser alteradas para atingir o máximo de conversão da matéria-prima sólida em polioli viscoso (líquido). Normalmente, para determinar esses fatores se leva em consideração o número de hidroxila que a matéria-prima apresenta, para que seja calculado valores para os reagentes como óxidos alquilenos para que reajam com as hidroxilas da matéria-prima. Não só o solvente como também a quantidade de catalisador na reação, temperatura e pressão (PINTO et al., 2020).

A funcionalização da lignina pode ser observada pela análise de H-RMN após a reação de oxipropilação (Figura 6). As hidroxilas fenólicas são consumidas durante a reação por óxido propileno por sequências de abertura de anel, e há um aumento do número de hidroxilas alifáticas, tornando o polioli mais reativo e um número mais elevado de hidroxilas para reagir subsequentemente com isocianatos para formar espumas poliuretanas (LI et al., 2020).

Em um outro estudo, o aumento da viscosidade do polioli foi constatado quando o conteúdo de lignina é elevado, por consequência, baixa massa molar por diminuição da homogeneidade do sistema e volume hidrodinâmico, mesmo assim, as espumas com 30 % de polioli de lignina oxipropilada obtiveram propriedades semelhantes às espumas rígidas convencionais poliuretanas (ABID et al., 2020).

Bernardini et al. (2015) avaliaram a lignina alcalina para produção de espumas flexíveis de poliuretano. Foi utilizada liquefação por irradiação por micro-ondas para obter os polióis e na produção de espumas flexíveis de poliuretano foram adicionados extensores de cadeia como o polipropileno glicol triol ou óleo de mamona. As propriedades das espumas não foram afetadas pela diferença de lignina utilizada neste estudo, embora a lignina de sódio oxipropilada fosse mais solúvel no solvente de liquefação do que a lignina alcalina. Foi possível observar células abertas e características flexíveis independentemente do extensor de cadeia utilizado, apesar da diferença entre as cadeias macias observadas com o uso de triol de polipropileno glicol triol e mistas quando utilizado o óleo de mamona, a densidade aparente utilizando o óleo de mamona é maior que a anterior. Segundo este estudo, é possível utilizar lignina alcalina como matéria-prima para o desenvolvimento de espumas flexíveis de poliuretano como alternativa à lignina Kraft.

Figura 6 – H-RMN antes e depois da reação de oxipropilação da lignina



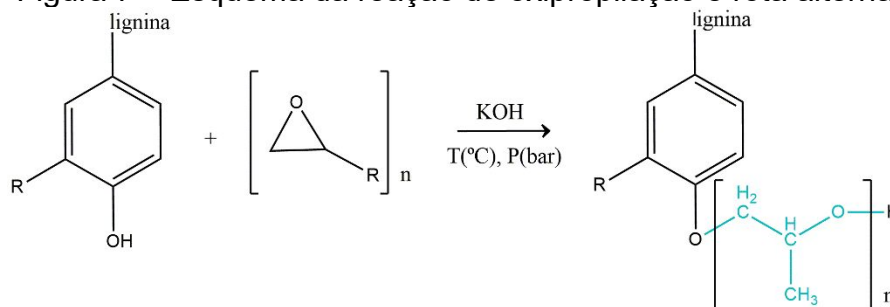
Fonte: Li et al., (2020).

Uma abordagem alternativa à reação de oxipropilação foi estudada para amenizar as condições operacionais e obter um polioliol de mesma qualidade comparado ao método convencional (PEREZ-ARCE et al., 2020). O método é semelhante ao processo convencional, todavia são utilizados como solvente o tetrahidrofurano (THF) e ácidos de Lewis como catalisadores (Figura 7). As vantagens alavancadas no estudo foram a ausência de subproduto, baixo custo operacional, compatibilidade para aplicação industrial.

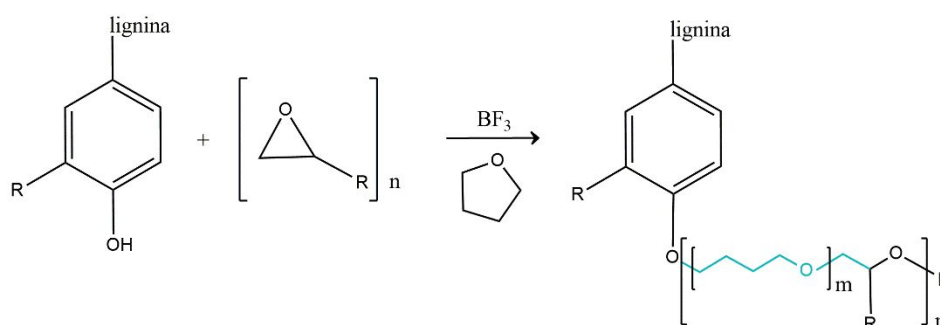
As modificações químicas da lignina tornam-na mais reativa, uma vez que funciona com hidroxilas que são estericamente impedidas de reagir. Apesar dos métodos utilizados como a liquefação e a oxipropilação e das variáveis que podem influenciar nestes dois processos, as reações utilizam catalisadores químico e, por sua vez, requerem temperaturas elevadas para que a reação ocorra de forma eficiente, no entanto, não corroboram com o conceito de sustentabilidade. Os microrganismos já foram explorados para modificar quimicamente a lignina via liquefação, com o objetivo de fornecer carbono para o desenvolvimento de fungos (AMORIM; FARINAS; MIRANDA, 2019). Contudo, alternativas devem ser exploradas na substituição de catalisadores químicos e reagentes em reações poliméricas, até agora, o uso de enzimas no desenvolvimento de lignopolióis ou lignopoliuretanas não foi mencionado na literatura. Esta alternativa permite a modificação química ou

a fragmentação da lignina durante o processo de reação enzimática, sendo as enzimas excelentes catalisadores nas reações de polimerização, como já relatado na literatura e, por sua vez, têm propriedades de grande interesse para indústria de poliuretanas (BRESOLIN et al., 2018b, 2018a, 2021; DE MENESES et al., 2019b; VALÉRIO et al., 2009, 2010).

Figura 7 – Esquema da reação de oxipropilação e rota alternativa



Rota convencional de oxipropilação



Rota alternativa proposta

Fonte: Adaptado de Perez-Arce et al. (2020), Tenorio-Alfonso; Sanchez; Franco (2020)

## 2.3 MÉTODO ALTERNATIVO: ENZIMAS

A fragmentação da estrutura macromolecular da lignina tem sido investigada através de atuações enzimáticas, especificamente, pela mistura de enzimas como laccase, lignina peroxidase e manganês peroxidase, como relatado por (DARONCH et al., 2020). O uso desta mistura enzimática resultou em grupos funcionais mais reativos e de menor massa molar, além de abertura de anéis aromáticos facilitando a funcionalidade da lignina para o processo de polimerização ou biodegradação.

Produtos de alto desempenho foram desenvolvidos a partir da despolimerização da lignina por hidrólise enzimática. O processo ocorre em condições de temperaturas amenas e em solução alcalina, ao final da

despolimerização os grupos funcionais são preservados, bem como as hidroxilas alifáticas e fenólicas (ZHANG et al., 2022). O índice de polidispersidade da lignina diminuiu, assim como a massa molar. Com a reação de hidrólise enzimática, houve um aumento de hidroxilas fenólicas estimado para reações interfaciais de hidrogênio entre a lignina e a matriz PU, favorecendo a melhoria mecânica do eslatômero produzido. Em outro estudo, a lignina derivada da hidrólise enzimática foi aplicada no desenvolvimento de biosorbentes via reação de Mannich misturada com glicina e cistina. A adição de lignina no meio de reação aumentou a capacidade de biosorção do material para a remoção de metais pesados tóxicos do meio ambiente como Cu II e Co II (LIU et al., 2019).

O desenvolvimento de revestimentos também foi estudado em termos do uso da hidrólise enzimática da lignina em sua formulação. Por exemplo, o uso de lignina modificada como poliol reagiu com hexametileno diisocianato (HDI) sem catalisadores na produção de revestimentos resistentes à corrosão. Este estudo verificou melhorias nas propriedades térmicas, mecânicas, aumento da temperatura de transição vítrea e encontrou baixa densidade de corrente de corrosão quando adicionada até 50 % de lignina para o desenvolvimento deste produto (LÜ et al., 2012).

A ação e o potencial da lacuna enzimática foi avaliada como pré-tratamento na despolimerização da lignina através de um processo oxidativo utilizando solventes orgânicos, o método utilizado consiste em várias etapas como mistura de reação, filtração, extração por acetato etílico e separação das fases aquosa e orgânica. O estudo mostrou resultados promissores atingindo cerca de 92 % de despolimerização da lignina em comparação com os métodos oxidativos tradicionais que atingem 83 %. Entretanto, o uso de solventes orgânicos limita a ação da laccase para o processo de pré-tratamento enzimático para obter monômeros aromáticos (ZHU et al., 2018).

O uso de enzimas como catalisadores é um desafio a ser enfrentado quando a lignina está presente do meio reacional, pois pode ocorrer alterações de pH do meio, variação de temperatura para fragmentar a lignina podendo alterar a funcionalidade ou inativar a enzima, inibição da atividade enzimática por toxicidade do meio, baixa conversão em produto devido à alta viscosidade do meio, entre outros obstáculos a serem superados e estudados. Apesar do alto custo de algumas enzimas, é viável a exploração como catalisadores biológicos em substituição aos

catalisadores químicos, tais como lipases, laccases, peroxidases que já foram estudadas na despolimerização da lignina.

## 2.4 MÉTODO ALTERNATIVO: ENZIMAS

A lignina é uma matéria-prima de fácil acesso para ser utilizada na síntese polimérica. Ela pode ser obtida indiretamente na natureza ou como material residual de processos industriais, como as ligninas técnicas. A evolução no uso de recursos renováveis é notória pelos avanços em pesquisas nos últimos anos em substituir materiais poluentes por alternativas não poluentes, além de desenvolvimento de metodologias verdes. Dessa forma, a lignina se encaixa perfeitamente como fonte renovável de grande potencial devido às suas peculiaridades para o desenvolvimento de produtos poliuretanos de alto valor agregado.

A utilização da lignina pode ser manipulada de diversas formas, como demonstrado nessa revisão, tornando-a versátil para aplicações em inúmeros produtos rígidos ou flexíveis. A viabilidade da modificação química como também a fragmentação da lignina pode ser estudada utilizando microrganismos como também a utilização de enzimas para substituição de catalisadores químicos. Todavia, na literatura não foram divulgados ainda estudos que relatem poliuretanas a base de lignina derivadas de um processo de glicerólise enzimática, alternativa a catalisadores químicos que necessitam de altas energias para o processo de reação e tratamento residual de reação. Com base nestes aspectos, devem ser realizados estudos futuros para confirmar a eficiência da utilização de enzimas como catalisadores em reações lignopoliuretanos e verificação da qualidade do produto final.

## CAPÍTULO III

Neste capítulo as metodologias para o desenvolvimento dos lignopolióis e espumas rígidas poliuretanas estarão descritas conforme o desenvolvimento deste estudo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais para o desenvolvimento de espumas rígidas de lignopoliuretanas: Óleo de mamona bruto cedido pela empresa Azevedo óleos, glicerina comercial P.A 99,5 % (LabSynth), lignina Kraft alcalina de baixo teor de enxofre (Sigma Aldrich Brasil), Tween 80 [VETEC 65-80 mg (OH/g)], diisocianato difenil de metileno polimérico (PMDI-PAPI 27; 31,4 % NCO grupos reativos). Como biocatalisadores foram aplicadas as enzimas Novozym 435 (*Candida antarctica* imobilizada em resina aniônica macroporosa) e lipase *Candida antarctica* B livre em caldo enzimático, cedidas pela Novozymes Latin American Ltda e silicone como agente nucleante.

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Caracterização do óleo de mamona

O óleo de mamona foi submetido às análises de teor de umidade, percentual de acidez, índice de hidroxila, massa molar, composição química, viscosidade visando à caracterização da matéria-prima utilizada neste trabalho.

##### 3.2.1.1 *Teor de umidade*

Técnica utilizada para verificação de umidade em amostras com leituras inferiores a 1 % de umidade. Basea-se na reação da água com o iodo e dióxido de enxofre na presença de uma base e álcool. A determinação da umidade na amostra foi realizada utilizando o Titulador Coulométrico Karl Fischer Hanna Instruments, modelo HI 904, realizado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 3.2.1.2 *Índice de acidez (IA)*

O índice de acidez é realizado para verificar o estado de conversação e/ou degradação de amostras. Uma solução de 100 mL de éter etílico:etanol (1:1) foi preparada para avaliar a acidez da amostra, cerca de 5 g foi pesada e adicionada no recipiente contendo a solução preparada e em agitação contínua foi titulada com solução alcoólica de 0,1 N KOH até pH 8,3. A metodologia utilizada seguiu a Normativa Brasileira NBR11115. A resposta obtida é discriminada em miligramas de KOH necessários para neutralizar a acidez em 1 g da substância lipídica. O cálculo realizado está descrito na equação (1):

$$IA \left( \frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{V \cdot N \cdot 56,1}{W} \quad (1)$$

Onde:

V = Volume titulado da solução KOH na amostra (mL);

N = Normalidade da solução de KOH;

W = Peso da amostra em gramas.

### 3.2.1.3 *Índice de Hidroxila (IOH)*

Uma solução de acetilação de 100 mL foi preparada contendo 15 mmol de imidazol, 25 mL de anidrido acético e aferido ao menisco com N,N-dimetilformamida. O índice de hidroxila seguiu com a adição de 0,3 g de amostra e 20 mL da solução de acetilação submetido em aquecimento (100 °C – 105 °C) em refluxo por 1 hora. Após esse período foram adicionados 10 mL de água destilada e mantido em refluxo por 10 min. Então, o sistema foi desmontado e resfriado para adição de 15 mL de

álcool isopropanol e titulado com a solução etanólica de 0,5 N de KOH até pH 8,3 (FERNANDES et al., 2014). O cálculo realizado está descrito na equação (2):

$$IOH \left( \frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{(B - A) \cdot N \cdot 56,1}{W} \quad (2)$$

Onde:

A = Volume titulado da solução KOH na amostra (mL);

B = Volume titulado da solução de KOH no branco (sem amostra) (mL);

N = Normalidade da solução de KOH;

W = Peso da amostra em gramas.

#### 3.2.1.4 *Composição química e massa molar*

A composição química e a massa molar do óleo de mamona (OM) foram realizadas pelo método de metilação direta de ácidos graxos segundo O'Fallon (2007) e então, analisou-se o produto da reação de metilação por cromatografia gasosa acoplada a espectro de massas (Agilent 7890<sup>a</sup> GC System) na Central de Análises, e a análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier foi realizada no equipamento espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21 no Laboratório de Controle e Processos e Polimerização (LCP). A faixa de número de ondas foram de 4000 cm<sup>-1</sup> a 750 cm<sup>-1</sup> acumulando em 32 varreduras a uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> para verificação de grupos funcionais presentes na amostra. A amostra foi levemente pincelada em pastilha de KBr para análise. Ambos laboratórios situados no Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

#### 3.2.1.5 *Viscosidade*

Os ensaios foram realizados no equipamento viscosímetro de modelo ThermoHaake ViscoTester 6 L equipado com sonda cilíndrica (L3). Cada ensaio foi realizado em triplicata e em 6 velocidades angulares (10, 20, 30, 50, 60, 100) rpm a 25 °C. A análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC.



### 3.2.2 Caracterização da lignina

As propriedades relacionadas a lignina foram concedidas pelo laboratório Sigma-Aldrich, onde foi adquirida a lignina utilizada neste estudo, nessas propriedades se pode observar as seguintes análises: pH, massa molar, teor de carbono, teor de enxofre, coloração e origem da lignina. O índice de hidroxila foi realizado em laboratório (LATESC-UFSC) seguindo a metodologia descrita no tópico 3.2.1.3. E a caracterização de grupos funcionais (composição) e origem da lignina foi realizada por técnica de FTIR utilizando o espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21 na faixa de número de ondas  $4000\text{ cm}^{-1}$ - $750\text{ cm}^{-1}$ , no total de 32 varreduras a uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . A amostra foi homogeneizada junto ao KBr e formadas as pastilhas de KBr/lignina posteriormente analisadas.

### 3.2.3 Determinação da atividade enzimática

A atividade enzimática partiu do princípio de reação de esterificação entre ácido láurico e propanol de razão molar de 1:1. Para homogeneização do sistema a mistura foi mantida em agitação de 250 rpm a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 40 min. Antes da adição da enzima foi coletada uma alíquota de amostra para titulação do branco. Após essa coleta foi adicionado 5 % em massa de enzima em relação aos substratos. A reação de esterificação ocorreu por 40 minutos, e então foi coletado uma alíquota  $150\text{ }\mu\text{L}$ , diluída em 20 mL de solução acetona:etanol (1:1) e submetida à titulação com NaOH 0,04 N (DE MENESES et al.,2019). A determinação da atividade enzimática foi calculada como a quantidade de enzima necessária para consumir  $1\text{ }\mu\text{mol}$  de ácido láurico por minuto. O cálculo realizado está descrito na equação (3):

$$\frac{U}{g} = \frac{[(V^0 \text{ NaOH}) - (V^{40} \text{ NaOH})] \cdot N \cdot 10^3}{t \cdot ma}$$

(3)

Onde:

N = Molaridade da solução de NaOH;

$V^0$  = Volume de NaOH gasto em mL para titular o branco (amostra no tempo zero);

$V^{40}$  = Volume de NaOH gasto em mL para titular a amostra (amostra no tempo 40);

t = tempo de reação em minutos;

ma = massa da enzima em gramas utilizada.

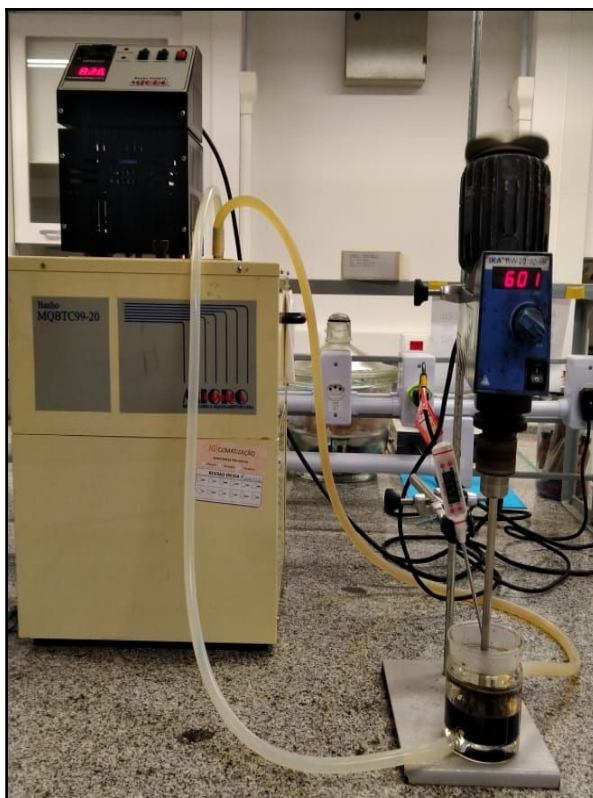
### 3.2.4 Síntese de lignopolióis

A síntese de lignopolióis foi realizada por glicerólise enzimática utilizando reator de vidro encamisado submetido a refluxo à temperatura de 70 °C com agitação de 600 rpm por agitador mecânico IKA RW20. O sistema montado está ilustrado na (Figura 8).

Foi utilizada na síntese de lignopolióis a relação molar de glicerol:óleo (6:1) de mamona, porcentagem mássica de lignina (0 %, 5 %, 10 %, 15 %) em relação ao óleo de mamona e glicerol, 16 % de agente surfactante (m/m) em relação ao óleo de mamona, glicerol e lignina e 9 % de biocatalisador (m/m) referente a massa total. A metodologia da reação de glicerólise via enzimática foi baseada em (VALÉRIO et al., 2010). A Tabela 3 são descritas as formulações dos lignopolióis.

Após a produção dos polióis, a sua homogeneidade foi observada visualmente. Após, essas amostras foram submetidas à análises de caracterização do produto.

Figura 8 – Sistema para a síntese de lignopolióis



Fonte: A autora

Tabela 3 – Formulações dos lignopolióis

Amostr as	T-80 (g)	Lignina [g (%)]	Biocatalisador (g)	
			N435	CalB livre
PC0	5,17	- (0 %)	-	8,43
PC5	5,43	1,61 (5 %)	-	8,99
PC10	5,68	3,23 (10 %)	-	9,42
PC15	5,95	4,85 (15 %)	-	9,7
PN0	5,17	- (0 %)	3,37	-
PN5	5,43	1,61 (5 %)	3,54	-
PN10	5,68	3,23 (10 %)	3,71	-
PN15	5,95	4,85 (15 %)	3,88	-

Legenda: Os polióis produzidos nesse estudo tiveram em sua composição 20 g de óleo de mamona e 12,32 g de glicerol. Os códigos das amostras referem-se a P: polioli; N ou C: catalisadores N435 ou CalB-livre e 0; 5; 10; 15: porcentagem em massa de lignina no polioli.

### 3.2.5 Síntese de lignopolióis

A recuperação das enzimas imobilizadas foi baseada na solubilidade da lignina em solventes. A integridade do suporte da enzima também foi levada em consideração para posteriormente serem reaproveitadas em outras sínteses. O solvente que melhor solubilizou a lignina foi o metanol (álcool metílico), seguindo estudo realizado por (SAMENI; KRIGSTIN; SAIN, 2017). Foi preparada uma solução de 80:20 (v/v) de metanol e água e os polióis foram lavados com essa solução e filtrados à vácuo. Após, as enzimas recuperadas e os polióis foram submetidos a evaporação do solvente em estufa de circulação a ar a 60 °C até a total evaporação do solvente.

### 3.2.6 Caracterização dos polióis derivados de lignina

Os métodos utilizados para caracterização dos biopolióis tiveram como objetivo investigar a formação de produtos da reação de glicerólise e a interferência da lignina na reação.

#### 3.2.6.1 *Índice de hidroxila (IOH)*

A metodologia foi realizada conforme o subtópico 3.2.1.3.

#### 3.2.6.2 *Teor de umidade*

A metodologia foi realizada conforme o subtópico 3.2.1.1.

#### 3.2.6.3 *Comportamento reológico*

O comportamento reológico foi realizado através de testes rotacionais em equipamento reômetro Anton Paar MCR 72, utilizando geometria placa-placa (PP25) à temperatura ambiente (~ 20 °C) com taxa de cisalhamento fixada em 218 s<sup>-1</sup> por 360 s. Os testes foram realizados na empresa Anton Paar – São Paulo/SP.

#### 3.2.6.4 *pH*

O pH dos polióis foi avaliado com a intenção de comprovar o caráter básico quando incorporada a lignina Kraft de baixo teor de enxofre no preparo dos polióis. Sendo assim, o pH foi aferido com auxílio de pHmetro de bancada (KASVI K39-2014B).

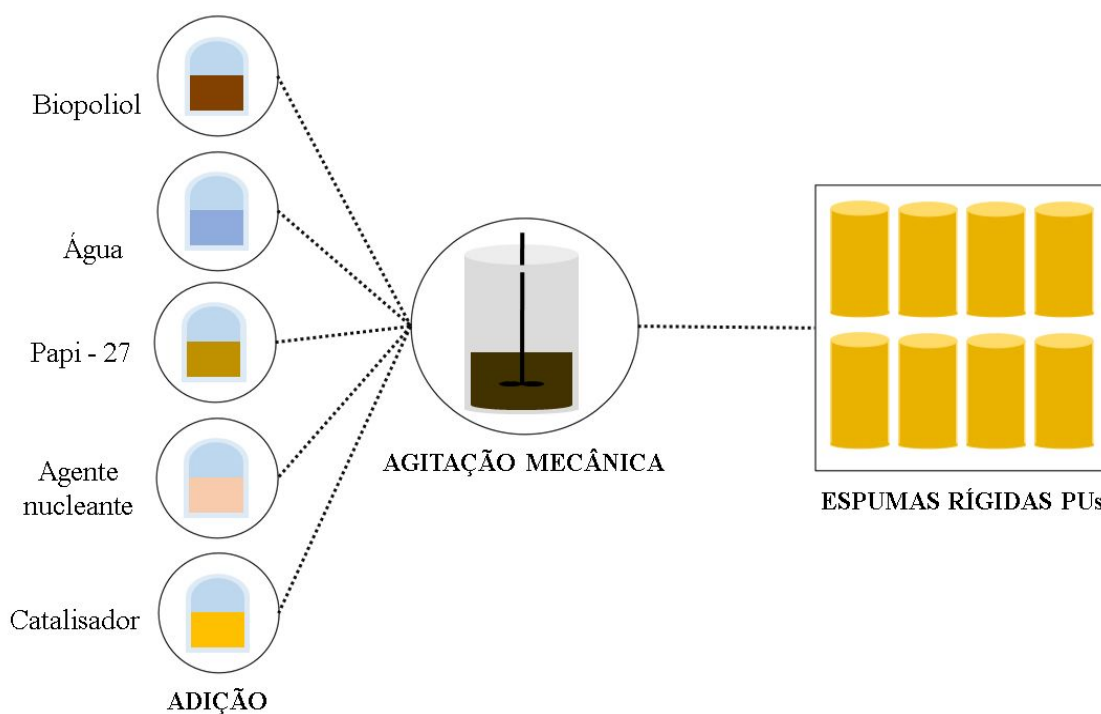
#### 3.2.6.5 *Composição química dos biopolióis*

A composição dos biopolióis foi verificada através da análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, descrita no subtópico 3.2.1.4.

### **3.2.7 Síntese de espumas rígidas poliuretanas (ERPU)**

A formação das espumas foi realizada por polimerização em massa utilizando os 6 biopolióis derivadas de lignina alcalina e 2 polióis sem lignina (controle). Para a composição das espumas foi fixada a massa do biopoliol em 3 g e a quantidade de diisocianato partiu da razão molar de NCO:OH (0,7:1), realizando o ajuste de umidade dos polióis para a padronização das amostras. Além desses componentes na formulação das espumas rígidas, também foram utilizados catalisador 0,5 % (m/m) e agente nucleante 1 % (m/m) ambos relacionados ao poliol e o diisocianato (Figura 9).

Figura 9 – Produção de ERPU de forma genérica



Fonte: A autora.

As condições utilizadas para a polimerização foram de 2500 rpm de agitação por 30-40 segundos em temperatura ambiente, após o tempo de cura, foram submetidas à observação comportamental. Na Tabela 4 são elencadas as formulações utilizadas para a produção das espumas.

Tabela 4 – Formulações da produção das ERPUs

Amostr as	DBTDL (g)	Óleo de silicone (g)	Á g u a ( g )	Papi – 27 (g)
PUC0	0,02	0,05	0, 12	2,0
PUC5	0,02	0,05	0, 10	2,6
PUC10	0,02	0,04	0, 10	1,8
PUC15	0,02	0,05	0, 11	2,06

PUN0	0,02	0,04	0,05	1,2
PUN5	0,03	0,06	0,14	3,6
PUN10	0,03	0,07	0,14	4,6
PUN15	0,03	0,07	0,10	4,3

---

Legenda: Todas as espumas produzidas foram compostas por 3 g do polioli. Os códigos das amostras referem-se a PU: poliuretana; N ou C: polioli utilizado derivado da catálise enzimática (N435 ou CalB-livre) e 0; 5; 10; 15: porcentagem em massa de lignina no polioli para formulação da espuma poliuretana.

### 3.2.8 Métodos de caracterização de espumas rígidas poliuretanas

Os polímeros a base de lignina foram caracterizados quanto as suas propriedades físicas e químicas, conforme as metodologias a seguir.

#### 3.2.8.1 *Composição química ERPUs*

A presença de grupos funcionais presentes na estrutura das espumas foi verificada pela análise de ATR-FTIR, utilizando o aparelho de modelo Shimadzu IRSpirit alocado no Laboratório de Materiais Avançados (LMA) no Centro de Ciências, Tecnologias e Saúde (CTS) UFSC-Campus Araranguá. As espumas foram submetidas a análise de modo ATR com ponteira de diamante e analisadas por transmitância de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 700  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras.

#### 3.2.8.2 *Morfologia das espumas*

A morfologia das amostras como bordas, contornos e tipo de célula foram verificadas através do MEV na magnificação de 100 vezes, realizada com o equipamento (Tescan-Modelo Veja 3), as amostras foram submetidas ao padrão de tamanho 5  $\text{mm}^3$ , fixadas em fita de carbono e recobertas com ouro. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais (LabMat) da UFSC.

### 3.2.8.3 *Análise de densidade aparente*

A metodologia seguida para esta análise foi a descrita pela norma ASTM D1622-20. As espumas foram cortadas em dimensão de 35 mm de diâmetro. Em seguida foi aferido a massa em balança analítica de precisão 0,0001 g, capacidade para 220 g (modelo AUY2020-Marte). O cálculo foi realizado de acordo com a equação (4):

$$D = \frac{W_s}{V} \quad (4)$$

Onde:

D = Densidade da amostra em kg/m<sup>3</sup>;

W = Peso da amostra em kg;

V = Volume da amostra em m<sup>3</sup>.

### 3.2.8.4 *Decomposição térmica das ERPUs*

A decomposição térmica das amostras foi realizada através da análise termogravimétrica pelo equipamento STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) com variação de temperatura de 30 °C a 700 °C, com razão de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, sob vazão de nitrogênio de 10 mL·min<sup>-1</sup>. Esta análise foi efetuada no Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP) – UFSC.

### 3.2.8.5 *Resistência à compressão*

A análise foi realizada em um texturômetro (*TA.HD.plus* – Stable Micro Systems) alocado na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC. As amostras foram submetidas ao ensaio a 25 °C a uma taxa de 10 mm/s em deformação de 50 %.

### 3.2.8.6 *Teor de gel (fração de polímero insolúvel)*



Foi utilizado para a verificação da fração de polímero insolúvel (reticulação das espumas) o sistema Soxhlet. A metodologia seguida foi a descrita pela ASTM D2765. A pesagem das amostras foi de 1,0 g aproximadamente e alocadas no interior de cartuchos feitos de papel filtro. Os cartuchos contendo as amostras foram pesados e inseridos em um tubo extrator ligado a um condensador e um balão de fundo redondo com aproximadamente 150 mL de tetrahidrofurano (THF). O aquecimento foi realizado por manta térmica e o condensador ligado a um banho termocriostático a 9 °C para evitar perda de solvente por evaporação. Após 25 ciclos de extração, o cartucho foi submetido a secagem em estufa de convecção forçada a 60 °C. A relação do teor de material reticulado é calculada conforme a equação (5).

$$\text{Teor de Gel (\%)} = \frac{W_2}{W_1} * 100 \quad (5)$$

Onde:

W2 = massa em gramas da amostra com cartucho após o processo de extração (massa final);

W1 = massa em gramas da amostra com cartucho antes do processo de extração (massa inicial).

## **CAPÍTULO IV**

Neste capítulo são descritos os resultados obtidos neste estudo. Primeiramente são discutidos os dados referentes às matérias-primas e biopolióis, posteriormente, os dados obtidos referentes às espumas.

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.1 MATÉRIAS-PRIMAS**

A caracterização das matérias-primas é de grande importância para síntese de glicerólise enzimática, sabendo-se do estado de conservação ou degradação da matéria podemos avaliar o seu uso evitar que ocorra reações química adversas no processo.

##### **4.1.1 Óleo de mamona**

A caracterização realizada com o óleo de mamona utilizado neste estudo foi comparada com dados da literatura, levando em conta que este é um óleo vegetal e que podem ter variação em função da planta, colheita, solo e processo de extração.

Teor de umidade e índice de acidez são excelentes indicadores de conservação de óleos vegetais (Tabela 5). Para o óleo de mamona, os valores encontrados indicam que o material se encontra em perfeitas condições para ser utilizado em reações de transesterificação. Valores reportados na literatura oscilam conforme a origem da mamona, sendo encontrados valores de acidez entre 0,14 a 1,97 mg·KOH/g (YEBOAH et al., 2020).

A determinação de índice de hidroxila é comumente empregada em matérias-primas que são destinadas a síntese polimérica, pois a quantificação desse grupo pode idealizar as possíveis ligações a serem feitas durante as reações químicas. O índice de hidroxila observado para o óleo de mamona está de acordo com o valor mencionado na literatura (160-180 mg·KOH/g) (NUNES; MARTINELLI; PEDROSO, 2008; TAVARES et al., 2016).

Tabela 5 – Características encontradas para o óleo de mamona

Análises	O.M
Teor de umidade (%)	0,07
Índice de acidez (mg·KOH/g)	1,1 ± 0,2
Índice de hidroxila (mg·KOH/g)	170 ± 38
Viscosidade 25 °C (m·Pas)	840
Massa molar (g/mol)	895,81

A análise de cromatografia gasosa (CG) foi realizada para investigar a composição química do óleo de mamona em virtude da sua variabilidade por ser um produto natural e também pelo processo de extração (Tabela 6).

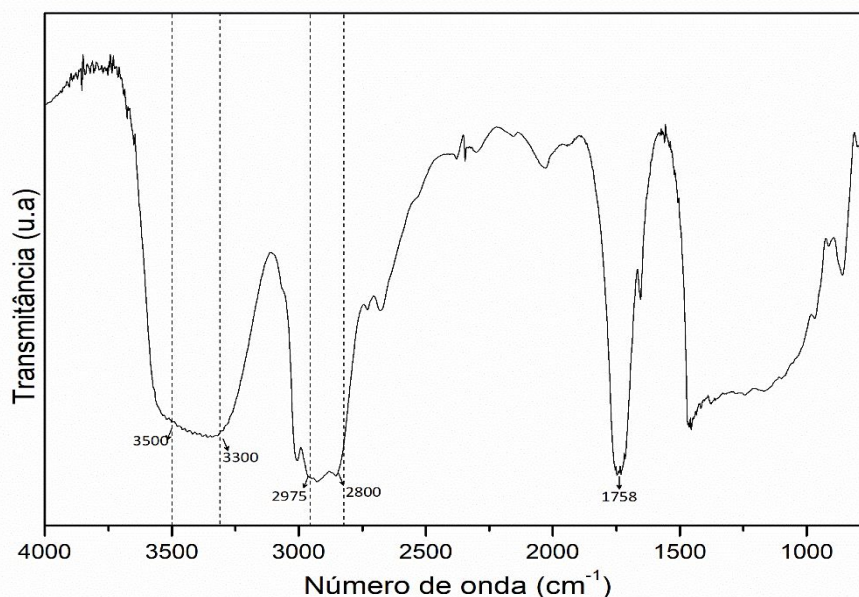
Tabela 6 – Composição química do óleo de mamona em ácidos graxos

Ácidos graxos	Tempo de retenção (min)	Porcentagem (%)	Porcentagem esperada (%)
C18:1 (12-OH)	47,49	88,5	87-90,4
C18:3	-	-	0,5-0,7
C16:0	42,22	0,91	0,8-1,1
C18:0	48,42	0,75	0,7-1,0
C18:1	54,24	0,23	2,2-3,3
C18:2	47,49	4,59	4,1-4,7

Os dados obtidos pela CG indicam o perfil químico do óleo de mamona é majoritariamente composto por ácido ricinoleico, principal ácido graxo presente no perfil químico do óleo de mamona. Também foi possível constatar na composição química a presença de ácido palmítico, esteárico, oleico, linoleico (MUTLU e MEIER, 2010). A massa molar observada foi inferior ao constatado pela literatura, pode ser explicado essa diferença pela localização do cultivar, clima e entre outros fatores como o processo de extração do óleo (YEBOAH et al., 2020). Os espectros de FTIR são exibidos na (Figura 10).

O pico entre as regiões de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3300\text{ cm}^{-1}$  está ligado à presença de grupos hidroxila que compõem o óleo de mamona. Picos na região de  $2975\text{ cm}^{-1}$  a  $2800\text{ cm}^{-1}$  configuram assimetria e simetria de metilas e o pico em  $1758\text{ cm}^{-1}$  é característico de ligações carbonila (MOGHADAM et al., 2016).

Figura 10 – Espectro FTIR do óleo de mamona utilizado



#### 4.1.2 Lignina

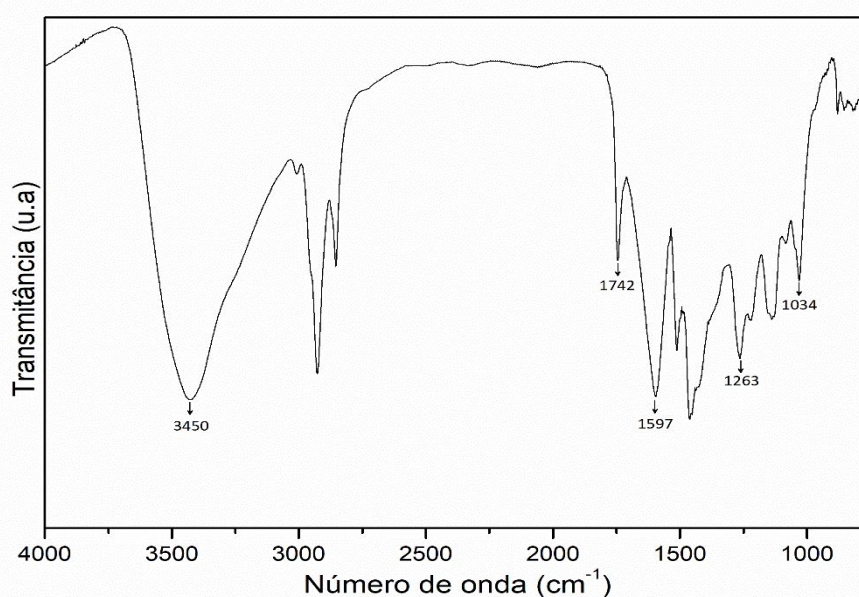
Os dados referentes as características da lignina foram fornecidas pelo laboratório Sigma-Aldrich, sendo esta lignina de baixo teor de enxofre (Tabela 7).

Tabela 7 – Características da lignina (471003) adquirida na Sigma-Aldrich

Análises	Propriedades
pH	10,5
Espécie	<i>Pinus elliotti</i>
Índice de hidroxila (mg·KOH/g)	651
Coloração	Marrrom
Teor de enxofre (%)	≤ 3,6
Massa molar (g/mol)	10.000
Teor de carbono [% (m/m)]	47-51

Através do FTIR (Figura 11) se pode observar pico característico de grupos hidroxilas (OH) na região de  $3450\text{ cm}^{-1}$ . Grupos ésteres foram observados na região  $1742\text{ cm}^{-1}$ . Picos entre as regiões de  $1597\text{ cm}^{-1}$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$  representam compostos aromáticos característicos da complexidade da estrutura da lignina. Além dessas observações, foi possível visualizar claramente na região de  $1263\text{ cm}^{-1}$  e  $1034\text{ cm}^{-1}$  vibrações referentes ao grupo majoritário em madeiras macias fenilpropanóide guaiacil (LIU et al., 2018; LUO; GAO; GUO, 2020; MA et al., 2018).

Figura 11 – Espectro de FTIR da lignina Kraft de baixo teor de enxofre



### 4.1.3 Glicerina

Para compor as matérias-primas utilizadas neste estudo, a caracterização da glicerina pura foi fornecida pelo fabricante LabSynth, dessa forma as propriedades estão descritas na (Tabela 8).

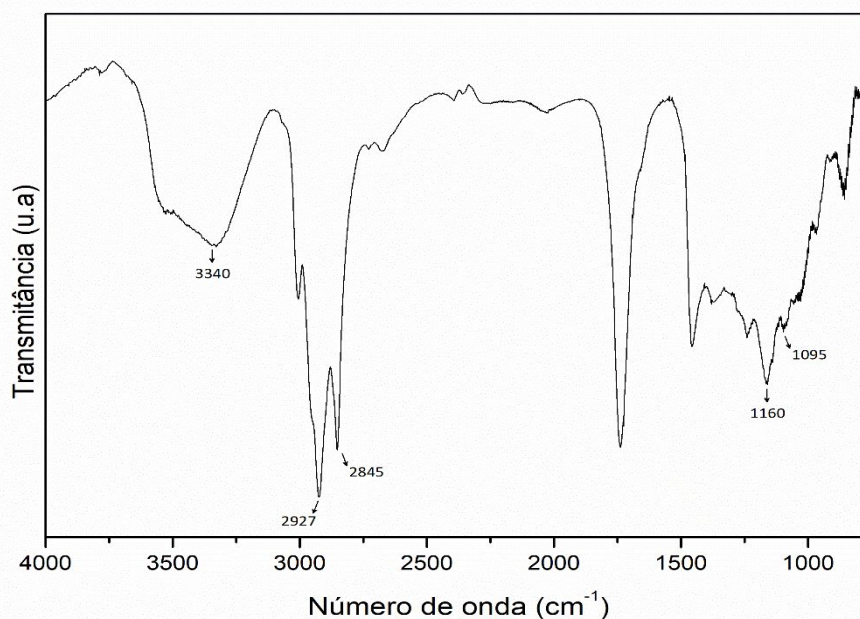
Em relação aos dados fornecidos, o teor de umidade e o índice de hidroxila são os principais a serem verificados, pois quando se deseja realizar uma reação de glicerólise, o alto teor de umidade no material acarreta na competição de reações de transesterificação e hidrólise, prejudicando o andamento da reação, formando ácidos graxos livres (TAN; AZIZ; AROUA, 2013; GALADIMA; MURAZA, 2016). Vale ressaltar que valores altos de grupos hidroxilas auxiliam na formação de poliuretanas reagindo com isocianato. Segundo a literatura, o pH ideal da glicerina para a realização da reação de glicerólise pode transitar entre 4 e 9. A glicerina utilizada neste estudo está na faixa da neutralidade o que auxilia para o melhor desempenho dos biocatalisadores utilizados (SANTOS et al., 2013).

Tabela 8 - Características da glicerina adquirida na Lab-Synth

Análises	Glicerina
pH	6
Índice de Hidroxilas	1839*
Massa molar (g/mol)	92,09*
Teor de umidade (%)	0,003*

Na Figura 12 está ilustrada o espectro de FTIR da glicerina. Os grupos hidroxilas estão representados no primeiro pico evidenciando em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , pico não muito intensificado devido a glicerina ser um triol. Bandas em  $1095\text{ cm}^{-1}$  e  $1160\text{ cm}^{-1}$  representam álcoois primários e secundários e bandas localizadas em  $2927\text{ cm}^{-1}$  e  $2845\text{ cm}^{-1}$  representam grupamento C-H (HEJNA et al., 2016).

Figura 12 – Espectro de FTIR da glicerina pura comercializada



#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LIGNOPOLIÓIS

Os lignopolióis obtidos nesse estudo foram submetidos a análises físico-químicas para verificação de suas diferenciações devido ao uso de biocatalisadores distintos e proporções de lignina. Na Tabela 9, podem ser observados os dados encontrados para os polióis.

A lignina alcalina utilizada é derivada do processo Kraft, onde para sua extração é utilizado uma solução concentrada denominada licor branco (NaOH e Na<sub>2</sub>S), conseqüentemente, o pH da lignina é alcalino. Através da análise de pH foi possível observar que os polióis tiveram a adição da lignina no meio reacional apresentaram pH básico, enquanto os polióis preparados sem a lignina apresentaram pH ácido (RAJESH BANU et al., 2019). Os polióis produzidos com a adição da lignina na formulação apresentaram, de modo geral, maior quantidade de hidroxilas do que os polióis controle (sem lignina), uma vez que a lignina é um composto que apresenta inúmeras hidroxilas em sua composição. Quando insaturada no sistema, a tendência é que ocorra uma queda no índice de hidroxila pela falta de agente funcionalizante como o glicerol ou outro monômeros (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016).

Os polióis catalisados com a enzima imobilizada apresentaram valores superiores aos produzidos com a enzima livre, e isso pode ser explicado pela

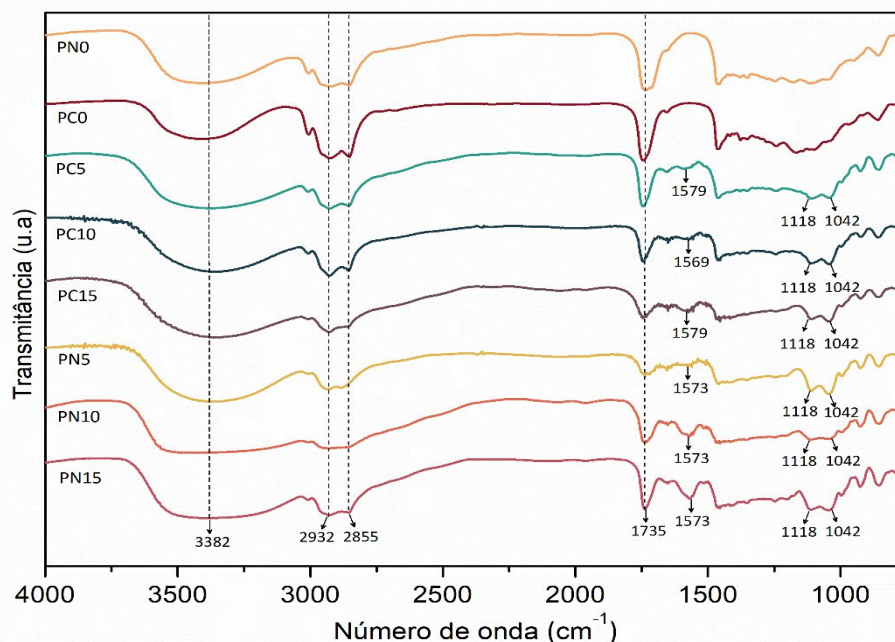
atividade enzimática da enzima que é aproximadamente 3 vezes maior e estabilidade da enzima em suporte, evitando que ela seja inativada durante o processo de reação. Ademais, também existe uma ação inibitória que a lignina possa estar exercendo à enzima livre. (CARRIÇO; FRAGA; PASA, 2016).

O uso de enzimas como catalisadores na síntese do poliálcool na presença de lignina, almeja a substituição de catalisadores químicos nesse processo, idealizando um processo de utilização de condições amenas de reação e que possa haver a reutilização desses catalisadores em diversos ciclos de reação. Neste estudo, não foi realizado o reciclo das enzimas para verificação de atividade catalítica, no entanto, era um questionamento a ser respondido no desenvolver deste estudo.

A Figura 13, ilustra a análise de FTIR dos poliálcoois obtidos neste estudo. Bandas na região  $3382\text{ cm}^{-1}$  correspondem a grupos hidroxilas alifáticos e fenólicos. Outras bandas de absorção são observadas em  $2932\text{ cm}^{-1}$  –  $2855\text{ cm}^{-1}$  e  $1715\text{ cm}^{-1}$  relacionadas a simetria e assimetria de CH e  $\text{CH}_2$  presentes em ligações alifáticas e estiramento de grupos carbonilas e carboxilas, respectivamente. Grupos fenólicos relacionados à presença de lignina no biopoliálcool podem ser observados entre  $1579\text{ cm}^{-1}$  e  $1569\text{ cm}^{-1}$ , teor de lignina presente no poliálcool e também aponta a presença de grupo guaiacil derivado de madeira macia e a localização das bandas  $1118\text{ cm}^{-1}$  e  $1042\text{ cm}^{-1}$  correspondem a aromaticidade (-CH) das unidades guaiacil (GÓMEZ-FERNÁNDEZ et al., 2017; MA et al., 2018; MULLER et al., 2019).

Figura 13 – Espectro de FTIR dos biopoliálcoois obtidos por glicerólise enzimática de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $750\text{ cm}^{-1}$





O comportamento reológico dos polióis estão apresentadas na (Figura 14). Em geral, os polióis apresentaram comportamento de fluido Newtoniano, ou seja, a viscosidade é constante quando aplicado uma taxa de cisalhamento em um determinado tempo (HAYATI et al., 2018). Entretanto, nos polióis PC15 e PC10, ocorre uma transição de viscosidade que pode ser classificada como fluidos tixotrópicos, com comportamento justificado pela diminuição de viscosidade entre 0 a 100 s em uma taxa fixa de cisalhamento e ao longo tempo esse comportamento muda conforme o alinhamento da cadeia molecular, podendo esse comportamento ser reversível quando o material não está submetido a esse grau de deformação (GE et al., 2022). A incorporação da lignina e proporção utilizada tornam os polióis mais viscosos tendendo ao comportamento pseudoplástico. Os polióis catalisados pela enzima imobilizada (N435) exibiram valores mais baixos de viscosidade em razão da recuperação do biocatalisador por uma mistura de metanol:água (80:20), que pode ter afetado as propriedades reológicas destes polióis. No entanto, valores obtidos neste estudo são semelhantes aos polióis mencionados na literatura (GOSZ et al., 2018; GURGEL et al., 2021).

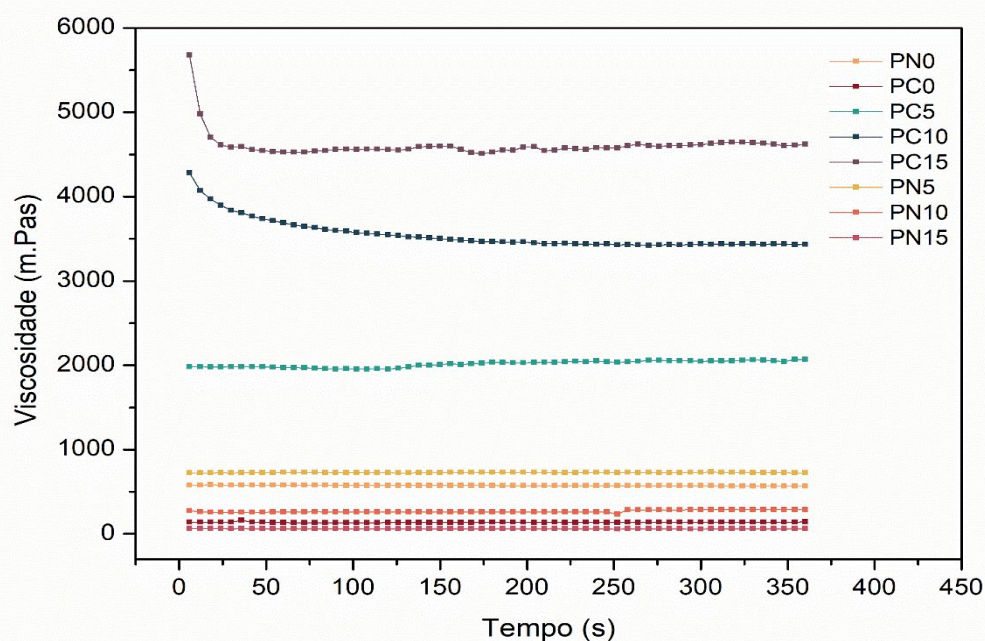
Tabela 9 – Características físico-químicas encontradas para os biopolióis produzidos.

Amostr ras	Umidade (%)	Índice de Hidroxila (mg·KOH/g)	p H
---------------	----------------	-----------------------------------	--------

PC0	0,89	537 ± 10	5,3
PC5	2,00	698 ± 111	8,8
PC10	1,90	480 ± 45	8,8
PC15	1,12	559 ± 26	9,4
PN0	3,33	321 ± 91	4,0
PN5	0,27	979 ± 214	8,5
PN10	0,24	1229 ± 164	8,4
PN15	1,37	1154 ± 245	8,4

Legenda: Os códigos das amostras referem-se a P: polioli; N ou C: catalisadores N435 ou CalB-livre e 0; 5; 10; 15: porcentagem em massa de lignina no polioli.

Figura 14 -Comportamento reológico dos biopolióis produzidos



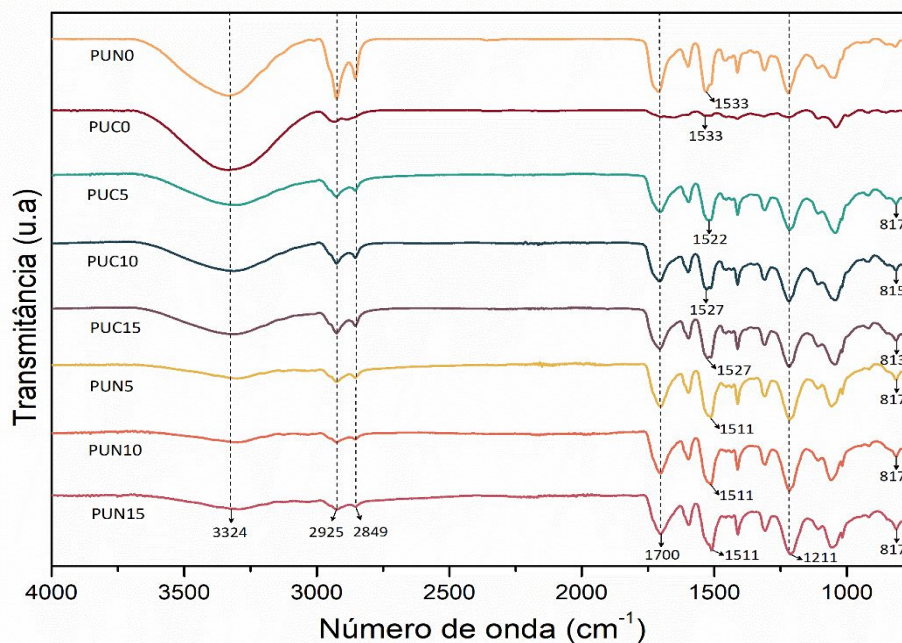
#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS RÍGIDAS LIGNOPOLIURETANAS E ESPUMAS DE REFERÊNCIA

As espumas produzidas neste estudo foram submetidas a análises físico-químicas como degradação térmica, composição química, morfologia e resistência mecânica para verificação de suas propriedades.

Na Figura 15, o ATR-FTIR mostra mudanças ocorridas durante a reação de polimerização por condensação, onde grupos funcionais OH foram substituídos por

grupos funcionais NH de ocorrência na formulação de poliuretana observada na região de  $3324\text{ cm}^{-1}$  (LUO; GAO; GUO, 2020; SAFFAR et al., 2020). Outros picos são característicos da formação de ligações uretanas, em  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $1511\text{ cm}^{-1}$  a  $1533\text{ cm}^{-1}$  referentes ao grupo carbonila (C=O) e ao grupo amida (-NH) respectivamente (BRESOLIN et al., 2021; GURGEL et al., 2021). O grupamento amida formado nas espumas catalisadas pela enzima CalB-livre apresentaram uma redução da intensidade do pico  $1510\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionado a reatividade do polioliol com o isocianato na formação da espuma (MOHAMMADPOUR; MIR MOHAMAD SADEGHI, 2020a).

Figura 15 – ATR-FTIR das espumas produzidas



As bandas localizadas em  $2925\text{ cm}^{-1}$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao alongamento de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}$ . Na região entre  $2500\text{ cm}^{-1}$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  é observado a ausência de picos referentes ao grupo isocianato não reagido, ou seja, na formulação estipulada neste estudo para a formação de espumas rígidas poliuretanas, não foi observado isocianato residual (KAN et al., 2022; MOHAMMADPOUR; MIR MOHAMAD SADEGHI, 2020b). Os picos relacionados ao estiramento de NH na formação de uretanas e de CH aromático podem ser observados em  $1211\text{ cm}^{-1}$  e aproximadamente em  $813\text{ cm}^{-1}$  (GURGEL et al., 2021;

MULLER et al., 2019). As formulações das espumas lignopoliuretanas se diferem no teor de lignina utilizado e catalisador na produção do polioli.

As propriedades das espumas lignopoliuretanas estão reportadas na Tabela 10. O teor de gel para todas as espumas foi superior a 80 %, o que significa que houve a formação de uma rede tridimensional ao formular as espumas. Além disso, o teor de gel está relacionado com o grande número de hidroxilas presentes nos polióis e com o teor de lignina, o que permite a formação de uma molécula de estrutura reticulada e forte (BRESOLIN et al., 2018c; BRESOLIN et al., 2021; GURGEL et al., 2021).

Tabela 10 – Caracterização das espumas rígidas lignopoliuretanas e espumas de referências

A m o s t r a	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Teo r de gel (%)	Força de compressão (MPa)	Módulo de Rigidez (MPa)
P				1,34 ±
U	142 ± 8,2	85,	0,45 ± 0,14	0,19
C		0		
O				
P				1,52 ±
U	110 ± 15,7	92,	0,52 ± 0,05	0,56
C		6		
5				
P				0,99 ±
U	140 ± 62,9	80,	0,24 ± 0,12	0,13
C		9		
1				
O				
P				1,51 ±
U	111 ± 10,3	87,	0,28 ± 0,08	0,81
C		2		
5				
P	208 ± 60,9	82,	-	-
U		8		
N				

0				
P				0,91 ±
U	65 ± 1,1	93,	0,27 ± 0,01	0,32
N		2		
5				
P				0,53 ±
U	56 ± 5,5	96,	0,14 ± 0,01	0,07
N		1		
1				
0				
P				2,51 ±
U	114 ± 2,20	94,	0,37 ± 0,04	1,16
N		8		
1				
5				

A densidade aparente das espumas é uma propriedade importante para avaliar as possibilidades de uso do material e dimensionar a resistência mecânica e morfologia (LI et al., 2017). A densidade foi afetada com o teor de lignina presente nos polióis e o aumento da lignina no meio resultou no aumento da densidade aparente das espumas, essa densidade elevada está relacionada com a taxa de reação mais lenta por causa da viscosidade do material (dados apresentados no estudo reológico) e a liberação rápida de gás carbônico formando células mais fechadas e de poucos espaços vazios (HUANG et al., 2017a; ZHU et al., 2018). De acordo com a literatura, as espumas rígidas de poliuretanas são utilizadas comumente pra isolamento térmico e apresentam densidade aparente entre 28 kg/m<sup>3</sup> e 46 kg/m<sup>3</sup> para comercialização (REINERTE; KIRPLUKS; CABULIS, 2019). Acima desses valores as espumas são utilizadas como madeira fictícia em estrutura desde que apresentem uma resistência mecânica alta.

Nesse estudo, as espumas formuladas podem ser consideradas como espumas rígidas de alta densidade ou ainda nomeadas como espumas poliuretanas estruturadas de alta densidade, pois apresentam alta densidade e alto teor de gel (BRESOLIN et al., 2021; HARIDEVAN et al., 2021). Essas espumas podem ser preparadas em moldes pré-estabelecidos para obter o formato desejado para aplicação, como isolamento de piso, telhado, parede e até aplicação em isolamento via “spray” (ANDERSONS et al., 2020; HE et al., 2021). As amostras PUN10 e

PUC15 apresentaram uma queda na densidade aparente ocasionada pela heterogeneidade e alta viscosidade do polioliol ao produzir as espumas, enquanto as amostras PUCC e PUCN apresentaram maiores densidades em comparação com as espumas lignopoliuretanas. Essa variação pode ter ocorrido em razão da formulação da espuma, como o uso de agente nucleante e catalisador na hora no preparo de amostra, pois os reagentes utilizados no preparo das espumas foram direcionados para a produção de espumas contendo lignina o que pode ter afetado negativamente as espumas controle (sem lignina) nas propriedades mecânicas (SEMSARZADEH; NAVARCHIAN, 2003; ZHU et al., 2018).

As espumas também foram submetidas ao teste de resistência à compressão, que avalia a resistência do material quando aplicada uma força axial em uma determinada taxa de deformação ou até sua ruptura. As propriedades mecânicas das espumas são regidas pela densidade aparente de forma divergente. De acordo com a literatura, espumas poliuretanas que possuem densidade aparente baixa, apresentam resistência mecânica alta (BRESOLIN et al., 2021). Neste estudo, como estamos avaliando espumas com incorporação de lignina, essa afirmação não se aplica de forma literal.

A resistência mecânica das lignopoliuretanas pode decrescer quando não ocorre uma homogeneização no sistema, resultando em irregularidades da estrutura celular da espuma afetando a densidade aparente do material e a resistência mecânica, o que pode ter ocorrido com as espumas PUN10 e PUC15. Isso pode ser justificado devido ao aumento da lignina no sistema, apresentando uma menor densidade e também uma menor resistência à compressão (ZHU et al., 2018). As espumas que apresentaram valores maiores para resistência à compressão quando aplicada uma taxa de deformação de 50 % foram PUC5 (5 % de lignina) e PUN15 (15 % de lignina), classificando-as como espumas poliuretanas de alta densidade e também de alta resistência mecânica (ANDERSONS et al., 2020; HUSSAIN et al., 2020).

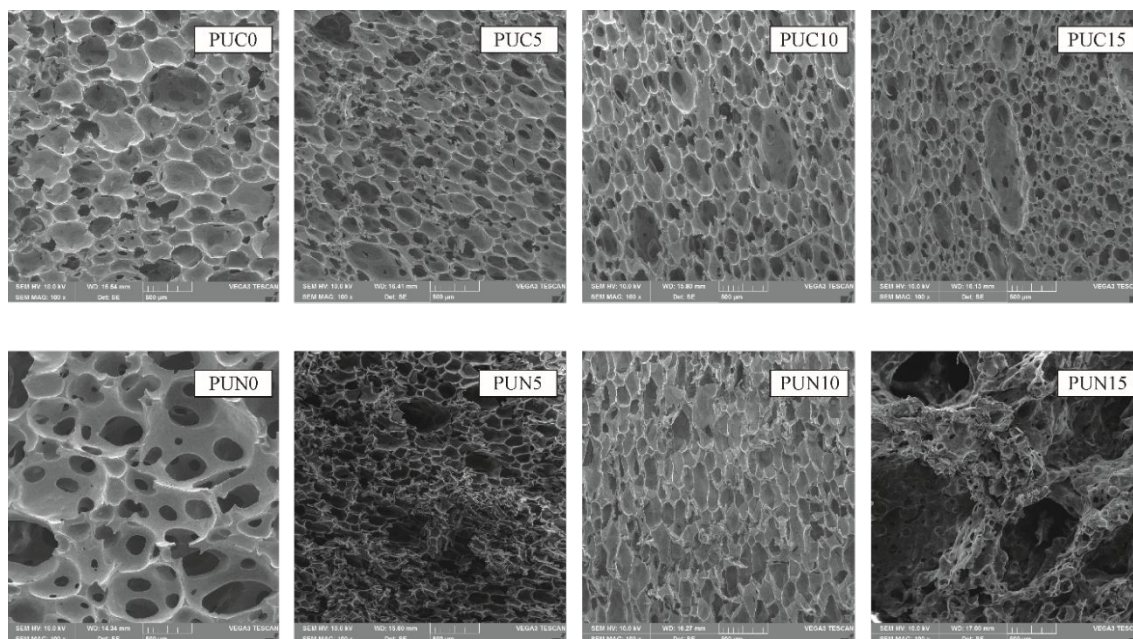
O módulo de rigidez aumentou conforme o aumento do teor de lignina na composição das espumas, assim como a resistência mecânica. Essa característica está diretamente relacionada com a lignina que melhora as propriedades mecânicas dos materiais. O módulo de rigidez também está relacionado com o tipo de célula que a espuma apresenta, caracterizando-a como mais rígida ou flexível. De modo geral, quando o módulo de rigidez é

alto, as propriedades mecânicas dos materiais são frágeis (não resistentes ou quebradiças), contudo, a lignina através de suas particularidades (grupos funcionais, reticulação, complexidade, entre outros), enriquece essas propriedades mecânicas (TAVARES et al., 2016). A incorporação da lignina no desenvolvimento de espumas, de fato, aperfeiçoa seu comportamento mecânico quando comparado com espumas sem a presença de lignina, no entanto, quando saturada no sistema forma cadeias mais rígidas ocasionando em deformações na estrutura celular e acarretando uma baixa resistência mecânica, tornando o material quebradiço por não apresentar região elástica (EL MANSOURI et al., 2011).

As espumas de lignopoliuretanos apresentaram células mistas e alongadas mediante presença de lignina, pois ela irá afetar a nucleação na formação das espumas durante o processo de expansão e aumento da razão molar entre OH:NCO (Figura 16). As espumas de referência apresentaram estruturas regulares e maiores, entretanto, a espuma PUN0 apresentou uma quantidade insignificante de paredes celulares quebradas, afetando negativamente as propriedades físicas da espuma. A lignina na composição das espumas atribui maior massa ao material com menor volume acarretando em uma densidade aparente maior e heterogeneidade na forma da célula. Outro ponto é que a lignina também está incorporada como carga, contribuindo para a melhoria das propriedades físicas do material, como resistência mecânica, e pode ser classificada como espumas de poliuretano de alta densidade (PAN; SADDLER, 2013; ZHU et al., 2018).

Figura 16 – Imagens de MEV das espumas lignopoliuretanas e espumas de referência (sem lignina)





Alguns estudos relatam similaridade na morfologia celular das espumas quando a lignina é incorporada no processo. Todavia, o uso de diferentes ligninas e polióis pode alterar a estrutura celular das espumas (FLÔRES; RUFINO; OLIVEIRA, 2021; XUE; WEN; SUN, 2014). Nem todas as espumas produzidas neste estudo apresentaram resultados positivos com a adição da lignina no meio. As espumas PUN5 e PUN10, apresentaram paredes celulares colapsadas e menos resistentes à compressão mecânica derivadas do processo de expansão rápida e liberação de gás (HAYATI et al., 2018).

As espumas também apresentaram alto teor de gel - acima de 80 % - indicativo da formação de uma rede tridimensional poliuretânica (Tabela 10). A inserção da lignina na glicerólise enzimática e posteriormente a formação das espumas corrobora com o aumento do polímero insolúvel por causa do alto número de hidroxilas e porque pode estar apresentada como carga e como enchimento nas espumas lignopoliuretanas (BRESOLIN et al., 2018a, 2021; GURGEL et al., 2021).

A estabilidade térmica das espumas é influenciada pelos materiais que as compõem, assim como a forma como esses materiais são reticulados, a densidade e a presença de segmentos macios e rígidos (GRECO-DUARTE et al., 2017). A degradação térmica está resumida na (Tabela 11).

Tabela 11 – Degradação térmica das espumas rígidas poliuretanas



Amostra	T <sub>início</sub> (°C)	T <sub>DTG picos</sub> (°C)			
		1º etapa	2º etapa	3º etapa	4º etapa
PUC0	185,1	-	282,7	358,7	461,2
PUC5	175,5	204,4	-	353,7	460,5
PUC10	175,5	201,5	-	361,4	458,3
PUC15	165,7	184,9	-	353,7	465,3
PUN0	135,1	249,3	252,4	350,2	467,7
PUN5	172,1	217,0	-	387,2	469,5
PUN10	192,5	209,1	-	391,3	466,3
PUN15	198,5	207,4	-	381,0	456,0

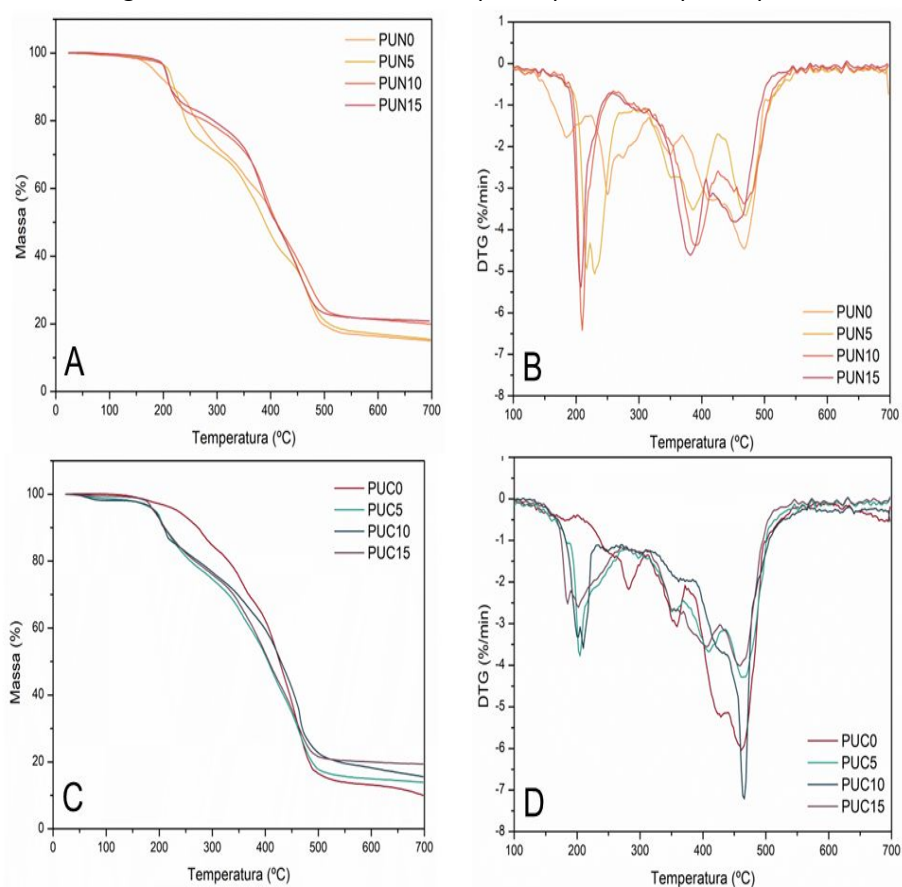
A primeira etapa de material degradado foi observada entre 180 °C - 220 °C, característica da decomposição de compostos de baixa massa molar, ligações de uretano e álcoois. Na (Figura 17b) é possível observar a maior perda de massa em (8 % a 16 %) no primeiro estágio de degradação, com a biocatálise pode ter ocorrido uma fragmentação da lignina em numerosos grupos funcionais de baixa massa molar fazendo com que este pico seja de maior área em razão ao potencial catalítico da enzima durante o processo de transesterificação, também observado pelo número de hidroxilas na Tabela 9. Para as espumas mostradas na Figura 17d há um pico relacionado à perda de umidade. Essas espumas são derivadas de lignopolióis que tinham maior teor de umidade de acordo com a Tabela 9. A perda de massa máxima (29 % a 38 %) observada entre 450 °C a 470 °C é considerada como decomposição completa associada à degradação da lignina, polióis, ligações carbono-carbono, extensão das ligações de uretano que também aparece em temperaturas do primeiro estágio de degradação, nessa etapa podemos comparar as áreas de maior perda de massa de espumas que são derivados do processo catalítico com a N435 e com a enzima livre CalB-livre, onde uma apresenta área de perda de massa maior no início do processo de degradação, relacionado a grupos funcionais de baixa massa molar e segmentos macios, enquanto a outra apresenta essa maior perda no final do processo de degradação onde está concentrada a área relacionada a compostos mais rígidos e reticulados como a lignina (EL-SAYED; MOSTAFA, 2014; FLÔRES; RUFINO; OLIVEIRA, 2021).

A segunda etapa é observada apenas para as espumas de poliuretano de referência entre (250 °C e 280 °C). O pico está associado a ligações de éster e

aminas (BRESOLIN et al., 2021). E o terceiro estágio está relacionado à decomposição da lignina e degradação de segmentos rígidos associados à estrutura polimérica (EL-SAYED; MOSTAFA, 2014; GURGEL et al., 2021; WU et al., 2022).

Segundo a Figura 17, podemos atribuir essa diferença de temperatura de degradação e maior perda de massa ao uso da enzima na síntese de transesterificação, sendo a enzima imobilizada mais estável para essa síntese resultando em compostos mais reativos e de menor massa molar, enquanto a enzima livre pode ter sido afetada (inativada) pelo substrato e compostos derivados da transesterificação.

Figura 17 – Curvas de TG (a e c) e DTG (b e d) das ERPUs



## CAPÍTULO V

Este capítulo trata da conclusão deste estudo e trabalhos futuros.

## **5 CONCLUSÃO**

Neste estudo, espumas rígidas poliuretanas foram produzidas por polimerização em massa a partir de biopolióis obtidos por glicerólise enzimática (N435 e CalB-livre) com diferentes teores de lignina [5 %, 10 % e 15 %(m/m)], óleo de mamona e glicerol. Através da caracterização dos polióis foi possível observar que as enzimas N435 e CalB-livre podem ser utilizadas como catalisadores biológicos em reações de transesterificação na presença de lignina, substituindo catalisadores químicos que comprometem a integridade do produto e do meio ambiente, além da possibilidade de reuso em diversos ciclos a partir de processos de recuperação do catalisador, utilizando-as até sua inatividade perda de poder catalítico. Pelas análises realizadas as espumas lignopoliuretanas apresentaram ausência de diisocianato residual e alta densidade podendo ser classificadas como espumas poliuretanas estruturadas, além disso apresentaram resistência mecânica significativamente melhorada com a incorporação da lignina, atendendo às propriedades exigidas para aplicação industrial, sendo destacada a espuma PUN15 de morfologia mista e alta resistência mecânica como a com maior potencial de aplicação. Portanto, os resultados fornecem informações relevantes para os meios pelos quais a lignina pode ser incorporada para o desenvolvimento de espumas poliuretanas derivadas de catálise enzimática. Ainda, esse material pode ter a resistência mecânica melhorada quando ele for submetido a uma expansão em molde, não expansão livre, assim mantendo a alta densidade e melhorando a resistência mecânica para ser aplicado em enxertos para construção civil promovendo o uso de um material que abrange o conceito de sustentabilidade.

## **6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

O desenvolvimento de espumas lignopoliuretanas em molde deve ser investigado e comparado com as espumas poliuretanas de expansão livre como também as comercializadas no momento. Também, deve ser

investigado a atividade enzimática da N435 após alguns ciclos de reação para verificar em qual estágio há perda da sua eficiência como biocatalisador em um meio reacional contendo lignina. É de interesse explorar a espuma rígida lignopoliuretana como suporte de imobilização de enzimas e compará-lo com a enzima livre e a imobilizada conhecida através de caracterização do suporte, verificação da imobilização da enzima e ensaios de atividade enzimática. Aplicação no mercado atual e ensaios de biodegradação também devem ser estudados.

## REFERÊNCIAS

- ABDELAZIZ, O. Y. et al. Biological valorization of low molecular weight lignin. **Biotechnology Advances**, v. 34, n. 8, p. 1318–1346, 2016.
- ABID, A. et al. Production and characterization of rigid polyurethane foam by oxypropylation of organosolv lignin extracted from exhausted olive pomace. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 9, 2020.
- AHMAD, Z. et al. Sustainable process for the depolymerization/oxidation of softwood and hardwood kraft lignins using hydrogen peroxide under ambient conditions. **Molecules**, v. 25, n. 10, 2020.
- AKINDOYO, J. O. et al. Polyurethane types, synthesis and applications-a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.
- ALINEJAD, M. et al. Lignin-Based Polyurethanes: Opportunities for Bio-Based Foams, Elastomers, Coatings and Adhesives. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1202, 2019.
- ALRIOLS, M. G. et al. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, n. 1, p. 106–114, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – *Standard Test Methods for Apparent Density for Rigid Cellular Plastics* – **ASTM D1622-20**, 2020.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics<sup>1</sup>*- **ASTM D2765- 16**, 2016.
- AMORIM, C. C.; FARINAS, C. S.; MIRANDA, E. A. Liquefied wheat bran as carbon source and inducer in high-solids submerged cultivation of *Aspergillus niger* for xylanase production. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 21, n. July, p. 101346, 2019.
- ANDERSONS, J. et al. Bio-based rigid high-density polyurethane foams as a structural thermal break material. **Construction and Building Materials**, v. 260, p. 120471, 2020.
- ARAÚJO, R. C. S.; PASA, V. M. D. Thermal study of polyurethane elastomers based on biopitch-PEG-MDI system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, n. 2, p. 313–319, 2002.
- BEHIN, J.; SADEGHI, N. Utilization of waste lignin to prepare controlled-slow release urea. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 5, n. 4, p. 289–299, 2016.
- BERLIN, A.; BALAKSHIN, M. **Industrial Lignins: Analysis, Properties, and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2014.
- BERNARDINI, J. et al. Flexible polyurethane foams green production employing lignin or oxypropylated lignin. **European Polymer Journal**, v. 64, p. 147–156, 2015.
- BEZERRA, H. V. A. et al. Impact of purified lignin on performance, rumen health, oxidative stress control and meat quality of lambs fed a high-concentrate diet. **Livestock Science**, v. 231, n. June 2019, p. 103882, 2020.
- BORRERO-LÓPEZ, A. M. et al. Lignin effect in castor oil-based elastomers: Reaching new limits in rheological and cushioning behaviors. **Composites Science and Technology**, v. 203, n. September 2020, 2021.

- BORRERO-LÓPEZ, A. M.; VALENCIA, C.; FRANCO, J. M. Green and facile procedure for the preparation of liquid and gel-like polyurethanes based on castor oil and lignin: Effect of processing conditions on the rheological properties. **Journal of Cleaner Production**, v. 277, 2020.
- BOURGUIGNON, M. et al. Fast and facile one-pot one-step preparation of nonisocyanate polyurethane hydrogels in water at room temperature. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 14, p. 12601–12610, 2019.
- BRAZ, A. et al. Modelling of pine wood sawdust thermochemical liquefaction. **Biomass and Bioenergy**, v. 120, n. April 2018, p. 200–210, 2019.
- BRESOLIN, D. et al. Polyurethane Foams Based on Biopolyols from Castor Oil and Glycerol. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 6, p. 2467–2475, 2018a.
- BRESOLIN, D. et al. Synthesis of a green polyurethane foam from a biopolyol obtained by enzymatic glycerolysis and its use for immobilization of lipase NS-40116. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 42, n. 2, p. 213–222, 2018b.
- BRESOLIN, D. et al. Poly(urea-urethane) nanoparticles using mono- and diacylglycerol from glycerolysis of castor oil as biopolyol and stabilizer. **European Polymer Journal**, v. 108, n. May, p. 529–535, 2018c.
- BRESOLIN, D. et al. Rigid Polyurethane Foam Obtained from Enzymatic Glycerolysis: Evaluation of the Influence of Lipase on Biopolyol Composition and Polymer Characteristics. **Journal of Polymers and the Environment**, n. 0123456789, 2021.
- BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 3, p. 237–259, 2008.
- CACHET, N. et al. Esterification of organosolv lignin under supercritical conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 58, p. 287–297, 2014.
- CAI, W. et al. Functionalized Graphene from Electrochemical Exfoliation for Thermoplastic Polyurethane: Thermal Stability, Mechanical Properties, and Flame Retardancy. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 40, p. 10681–10689, 2016.
- CAO, L. et al. Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. **Bioresource Technology**, v. 269, n. August, p. 465–475, 2018.
- CAO, Y. et al. Synthesis of lignin-based polyols via thiol-ene chemistry for high-performance polyurethane anticorrosive coating. **Composites Part B: Engineering**, v. 200, n. August, p. 108295, 2020.
- CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 53–61, 2016.
- CASSALES, A.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Synthesis of bio-based polyurethanes from Kraft lignin and castor oil with simultaneous film formation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 28–41, 2020.
- CATETO, C. A. et al. Lignins as Macromonomers for Polyurethane Synthesis: A Comparative Study on Hydroxyl Group Determination. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 5, p. 3008–3017, 2008.
- CATETO, C. A. et al. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams. **Industrial and Engineering**

- Chemistry Research**, v. 48, n. 5, p. 2583–2589, 2009.
- CATETO, C. A. et al. Kinetic study of the formation of lignin-based polyurethanes in bulk. **Reactive and Functional Polymers**, v. 71, n. 8, p. 863–869, 2011.
- CATETO, C. A. et al. Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation. **Journal of Cellular Plastics**, v. 50, n. 1, p. 81–95, 2014.
- CHANG, X. et al. Reprint of “Electrochemical oxidation of lignin at electrochemically reduced TiO<sub>2</sub> nanotubes”. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 872, p. 114528, 2020.
- CINELLI, P.; ANGUILLES, I.; LAZZERI, A. Green synthesis of flexible polyurethane foams from liquefied lignin. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1174–1184, 2013.
- CONTRERAS, J. et al. Development of eco-friendly polyurethane foams based on *Lesquerella fendleri* (A. Grey) oil-based polyol. **European Polymer Journal**, v. 128, n. January, p. 109606, 2020.
- COUCH, R. L.; PRICE, J. T.; FATEHI, P. Production of Flocculant from Thermomechanical Pulping Lignin via Nitric Acid Treatment. 2016.
- CULEBRAS, M. et al. Biobased Structurally Compatible Polymer Blends Based on Lignin and Thermoplastic Elastomer Polyurethane as Carbon Fiber Precursors. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 7, p. 8816–8825, 2018.
- DA SILVA, S. H. F.; EGÜÉS, I.; LABIDI, J. Liquefaction of Kraft lignin using polyhydric alcohols and organic acids as catalysts for sustainable polyols production. **Industrial Crops and Products**, v. 137, n. May, p. 687–693, 2019.
- DARONCH, N. A. et al. Elucidating the choice for a precise matrix for laccase immobilization: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, n. December 2019, p. 125506, 2020.
- DAS, A.; MAHANWAR, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 3, p. 93–101, 2020.
- DE HARO, J. C. et al. Biobased Polyurethane Coatings with High Biomass Content: Tailored Properties by Lignin Selection. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 7, n. 13, p. 11700–11711, 2019.
- DE MENESES, A. C. et al. Benzyl butyrate esterification mediated by immobilized lipases: Evaluation of batch and fed-batch reactors to overcome lipase-acid deactivation. **Process Biochemistry**, v. 78, n. October 2018, p. 50–57, 2019a.
- DE MENESES, A. C. et al. Benzyl propionate synthesis by fed-batch esterification using commercial immobilized and lyophilized Cal B lipase. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 42, n. 10, p. 1625–1634, 2019b.
- DE SOUZA, L.; MANASA, Y.; SHIVAKUMAR, S. Bioconversion of lignocellulosic substrates for the production of polyhydroxyalkanoates. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 28, n. June, p. 101754, 2020.
- DEHNE, L. et al. Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. **Industrial Crops and Products**, v. 86, p. 320–328, 2016.
- DESSBESELL, L. et al. Global lignin supply overview and kraft lignin potential

- as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, n. February 2019, p. 109768, 2020.
- DU, X.; LI, J.; LINDSTRÖM, M. E. Modification of industrial softwood kraft lignin using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 729–735, 2014.
- EL MANSOURI, N. E.; YUAN, Q.; HUANG, F. Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 2647–2662, 2011.
- EL-SAYED, S. A.; MOSTAFA, M. E. Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG). **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 165–172, 2014.
- ELANGO, R. K. et al. Transesterification of castor oil for biodiesel production: Process optimization and characterization. **Microchemical Journal**, v. 145, n. October 2018, p. 1162–1168, 2019.
- EVTIOUGUINA, M. et al. Oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations. **Biomacromolecules**, v. 3, n. 1, p. 57–62, 2002.
- FACIN, B. R. et al. Driving Immobilized Lipases as Biocatalysts: 10 Years State of the Art and Future Prospects. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 14, p. 5358–5378, 2019.
- FARIA, F. A. C. et al. Lignin-based polyurethane doped with carbon nanotubes for sensor applications. **Polymer International**, v. 61, n. 5, p. 788–794, 2012.
- FENG, J. et al. The influence of the NCO/OH ratio and the 1,6-hexanediol/dimethylol propionic acid molar ratio on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on 1,5-pentamethylene diisocyanate. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p. 80–89, 2019.
- FERNANDES, E. et al. Short Communication: Analysis method A methodology free of pyridine for measuring hydroxyl value in polymers and oils. **Polymer Testing**, v. 33, p. 16–20, 2014.
- FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J. et al. Direct lignin depolymerization process from sulfur-free black liquors. **Fuel Processing Technology**, v. 197, n. August 2019, p. 106201, 2020.
- FLÖRES, C. C. et al. Effect of Kraft lignin and palm kernel oil as substitutes of petroleum-based polyols on the properties of viscoelastic polyurethane foams. **Journal of Polymer Research**, v. 28, n. 12, 2021.
- GADHAVE, R. V. et al. Synthesis and characterization of lignin-polyurethane based wood adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 95, n. October 2018, p. 102427, 2019.
- GAIKWAD, M. S. et al. Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 164–172, 2015.
- GAO, L. et al. Improved mechanical property, thermal performance, flame retardancy and fire behavior of lignin-based rigid polyurethane foam nanocomposite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 120, n. 2, p. 1311–1325, 2015.
- GIULIANO, A.; BARLETTA, D.; DE BARI, I. Optimization of a lignin valorization process superstructure using a MILP approach. **Chemical Engineering Transactions**, v. 80, n. November 2019, p. 229–234, 2020.



- GLASSER, W. G. et al. Engineering plastics from lignin II. Characterization of hydroxyalkyl lignin derivatives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 5, p. 1815–1830, 1984.
- GOLLING, F. E. et al. Polyurethanes for coatings and adhesives – chemistry and applications. **Polymer International**, v. 68, n. 5, p. 848–855, 2019.
- GÓMEZ-FERNÁNDEZ, S. et al. Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate functionalized kraft lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 100, p. 51–64, 2017.
- GOSZ, K. et al. Biopolyols obtained via microwave-assisted liquefaction of lignin: structure, rheological, physical and thermal properties. **Wood Science and Technology**, v. 52, n. 3, p. 599–617, 2018.
- GOUVEIA, J. R. et al. Synthesis of Lignin-Based Polyurethanes: A Mini-Review. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, v. 16, n. 4, p. 345–352, 2018.
- GOUVEIA, J. R. et al. Effect of soft segment molecular weight and NCO:OH ratio on thermomechanical properties of lignin-based thermoplastic polyurethane adhesive. **European Polymer Journal**, v. 131, n. March, p. 109690, 2020a.
- GOUVEIA, J. R. et al. Kraft lignin-containing polyurethane adhesives: the role of hydroxypropylation on thermomechanical properties. **Journal of Adhesion**, v. 00, n. 00, p. 1–17, 2020b.
- GOUVEIA, S. et al. Polymerisation of Kraft lignin from black liquors by laccase from *Myceliophthora thermophila*: Effect of operational conditions and black liquor origin. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 288–294, 2013.
- GURGEL, D. et al. Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. **Industrial Crops and Products**, v. 164, n. February, p. 113377, 2021.
- HAJAR, M.; VAHABZADEH, F. Biolubricant production from castor oil in a magnetically stabilized fluidized bed reactor using lipase immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Industrial Crops and Products**, v. 94, p. 544–556, 2016.
- HARIDEVAN, H. et al. Valorisation of technical lignin in rigid polyurethane foam: A critical evaluation on trends, guidelines and future perspectives. **Green Chemistry**, v. 23, n. 22, p. 8725–8753, 2021.
- HAYATI, A. N. et al. A simple methodology for improving the performance and sustainability of rigid polyurethane foam by incorporating industrial lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 117, n. September 2017, p. 149–158, 2018.
- HE, Y. et al. Construction of 3-D realistic representative volume element failure prediction model of high density rigid polyurethane foam treated under complex thermal-vibration conditions. **International Journal of Mechanical Sciences**, v. 193, n. June 2020, p. 106164, 2021.
- HEBDA, E. et al. Examining the influence of functionalized POSS on the structure and bioactivity of flexible polyurethane foams. **Materials Science and Engineering C**, v. 108, n. May 2019, 2020.
- HEJNA, A. et al. Potential applications of crude glycerol in polymer technology-Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 449–475, 2016.
- HODÁSOVÁ, L. et al. Lignin, potential products and their market value. **Wood Research**, v. 60, n. 6, p. 973–986, 2015.
- HU, S.; LI, Y. Polyols and polyurethane foams from base-catalyzed

- liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol: Effects of crude glycerol impurities. **Industrial Crops and Products**, v. 57, p. 188–194, 2014.
- HUANG, W. et al. Valorization of organosolv lignin: Architectural strategy to enhance mechanical strength and UV protection in self-healing polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 159, n. October 2020, p. 113062, 2021.
- HUANG, X. et al. Characterization of Biobased Polyurethane Foams Employing Lignin Fractionated from Microwave Liquefied Switchgrass. **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, 2017a.
- HUANG, X. Y. et al. Biobased polyurethane foam insulation from microwave liquefaction of woody underbrush. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 8160–8179, 2017b.
- HUO, S. P. et al. Crosslinking kinetics of the formation of lignin-aminated polyol-based polyurethane foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 1, p. 152–157, 2012.
- HUSSAIN, I. et al. Preparation and physicochemical characterisation of polyurethane foams prepared using hydroxybutylated condensed tannins as a polyol source. **Industrial Crops and Products**, v. 154, n. September 2019, p. 112636, 2020.
- JASIŪNAS, L. et al. Mechanical, thermal properties and stability of high renewable content liquefied residual biomass derived bio-polyurethane wood adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 101, n. March, 2020.
- JEONG, H. et al. Preparation and characterization of thermoplastic polyurethanes using partially acetylated kraft lignin. **Fibers and Polymers**, v. 14, n. 7, p. 1082–1093, 2013.
- JIA, Z. et al. Shear properties of polyurethane ductile adhesive at low temperatures under high strain rate conditions. **Composites Part B**, v. 156, n. July 2018, p. 292–302, 2019.
- JIANG, X. et al. Phenolation to Improve Lignin Reactivity toward Thermosets Application. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 4, p. 5504–5512, 2018.
- JONJAROEN, V.; UMMARTYOTIN, S.; CHITTAPUN, S. Algal cellulose as a reinforcement in rigid polyurethane foam. **Algal Research**, v. 51, n. August, p. 102057, 2020.
- JOSEPH, J. et al. Biomedical applications of polyurethane materials and coatings. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 96, n. 3, p. 121–129, 2018.
- KAN, Y. et al. Effect of Brown-Rotted Spruce as Lignin-Enriched Filler on the Properties of Reinforced Polyurethane Foam. **Journal of Polymers and the Environment**, n. 0123456789, 2022.
- KIM, N.; LI, Y.; SUN, X. S. Epoxidation of Camelina sativa oil and peel adhesion properties. **Industrial Crops and Products**, v. 64, p. 1–8, 2015.
- KONDURI, M. K. R.; FATEHI, P. Designing anionic lignin based dispersant for kaolin suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 538, n. November 2017, p. 639–650, 2018.
- KUIPERS, B. et al. Serological Characterization. **Meningococcal Disease**, p. 131–145, 2003.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

- LAURICHESSE, S.; HUILLET, C.; AVÉROUS, L. Original polyols based on organosolv lignin and fatty acids: New bio-based building blocks for segmented polyurethane synthesis. **Green Chemistry**, v. 16, n. 8, p. 3958–3970, 2014.
- LEE, A.; DENG, Y. Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions. **European Polymer Journal**, v. 63, p. 67–73, 2015.
- LI, B. et al. Fractionation and oxypropylation of corn-stover lignin for the production of biobased rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 143, n. August 2019, p. 111887, 2020.
- LI, H. Q. et al. Polyurethane foams from alkaline lignin-based polyether polyol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 14, 2016.
- LI, J. et al. The use of lignin as cross-linker for polyurethane foam for potential application in adsorbing materials. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 8653–8671, 2017.
- LI, Y.; RAGAUSKAS, A. J. Kraft lignin-based rigid polyurethane foam. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 32, n. 3, p. 210–224, 2012.
- LI, Y.; SUN, X. S. Polyols from epoxidized soybean oil and alpha hydroxyl acids and their adhesion properties from UV polymerization. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 63, p. 1–8, 2015.
- LIAKAKOU, E. T. et al. Gasification of lignin-rich residues for the production of biofuels via syngas fermentation: Comparison of gasification technologies. **Fuel**, v. 251, n. March, p. 580–592, 2019.
- LIN, T. A.; LIN, J.-H.; BAO, L. A Study of Reusability Assessment and Thermal Behaviors for Thermoplastic Composite Materials After Melting Process: Polypropylene/ Thermoplastic Polyurethane Blends. **Journal of Cleaner Production**, p. 123473, 2020.
- LIU, C. et al. Structural elucidation of industrial bioethanol residual lignin from corn stalk: A potential source of vinyl phenolics. **Fuel Processing Technology**, v. 169, n. September 2017, p. 50–57, 2018.
- LIU, J. et al. Improving aging resistance and mechanical properties of waterborne polyurethanes modified by lignin amines. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 3, p. 1736–1742, 2013.
- LIU, W. et al. High-Performance Lignin-Containing Polyurethane Elastomers with Dynamic Covalent Polymer Networks. **Macromolecules**, v. 52, n. 17, p. 6474–6484, 2019.
- LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 1–2, p. 39–48, 2002.
- LÜ, Q. F. et al. Preparation and heavy metal ions biosorption of graft copolymers from enzymatic hydrolysis lignin and amino acids. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 111–118, 2012.
- LUO, S.; GAO, L.; GUO, W. Effect of incorporation of lignin as bio-polyol on the performance of rigid lightweight wood–polyurethane composite foams. **Journal of Wood Science**, v. 66, n. 1, 2020.
- MA, X. et al. Lignin-Based Polyurethane: Recent Advances and Future Perspectives. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 2000492, p. 1–13, 2020.
- MA, Z. et al. Relationship of thermal degradation behavior and chemical structure of lignin isolated from palm kernel shell under different process severities. **Fuel Processing Technology**, v. 181, n. 38, p. 142–156, 2018.

- MAHMOOD, N. et al. Hydrolytic liquefaction of hydrolysis lignin for the preparation of bio-based rigid polyurethane foam. **Green Chemistry**, v. 18, n. 8, p. 2385–2398, 2016.
- MAN, L. et al. A renewable and multifunctional eco-friendly coating from novel tung oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions. **Journal of Cleaner Production**, v. 241, p. 118341, 2019.
- MARKETS AND MARKETS. **Polyurethane market by raw material (MDI, TDI, polyols), product (coatings, adhesives & sealants, flexible & rigid foams, elastomers), end user (building & construction, automotive & transportation, bedding & furniture) - Global Forecast to 2021**. 2017. Disponível em: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/polyurethane-market-151784541.html>. Acesso em: 19 de dez. 2022.
- MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, v. 61, n. 3, p. 230–250, 2015.
- MENEZES, C. R. DE et al. Lignin-based rigid polyurethane foams with improved biodegradation. **Bioresource Technology**, v. 19, n. 1, p. 81–95, 2019.
- MOGHADAM, P. N. et al. Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 68, p. 273-282, 2016.
- MOHAMMADPOUR, R.; MIR MOHAMAD SADEGHI, G. Potential use of black liquor as lignin source for synthesis of polyurethane foam. **Journal of Polymer Research**, v. 27, n. 12, p. 1–12, 2020a.
- MOHAMMADPOUR, R.; MIR MOHAMAD SADEGHI, G. Effect of Liquefied Lignin Content on Synthesis of Bio-based Polyurethane Foam for Oil Adsorption Application. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 3, p. 892–905, 2020b.
- MOHAMMADPOUR, R.; SADEGHI, G. M. M. Evaluation of microstructure, thermal, and mechanical properties of the green lignin-based polyurethane/hydrophobic silica nanocomposite foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 7, 2021.
- MONONO, E. M.; DARRIN, M. H.; DENNIS, P. W. Characterizing the epoxidation process conditions of canola oil for reactor scale-up. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 364-372, 2015.
- MONROE, K. et al. **Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2020.
- MONTEIL-RIVERA, F.; PAQUET, L. Solvent-free catalyst-free microwave-assisted acylation of lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 446–453, 2015.
- MORYA, R. et al. Polyhydroxyalkanoate synthesis and characterization: A proteogenomic and process optimization study for biovalorization of industrial lignin. **Bioresource Technology**, v. 320, n. PB, p. 124439, 2020.
- MULLER, L. C. et al. Rigid polyurethane foams from unrefined crude glycerol and technical lignins. **Polymers from Renewable Resources**, v. 9, n. 3–4, p. 111–132, 2018.
- MULLER, L. C. et al. Functionalising lignin in crude glycerol to prepare polyols and polyurethane. **Polymers from Renewable Resources**, v. 10, n. 1–3, p. 3–18, 2019.

- MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 10–30, 2010.
- NACAS, A. M. et al. Effects of NCO:OH ratio on the mechanical properties and chemical structure of Kraft lignin-based polyurethane adhesive. **Journal of Adhesion**, v. 93, n. 1–2, p. 18–29, 2017.
- NUNES, M. R. D. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico VO(acac)<sub>2</sub>/TBHP. **Quimica Nova**, v. 31, n. 4, p. 818–821, 2008.
- OBAID, N.; KORTSCHOT, M. T.; SAIN, M. **Lignin-Based Foaming Materials**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016.
- OLCAY, H.; KOCAK, E. D. Rice plant waste reinforced polyurethane composites for use as the acoustic absorption material. **Applied Acoustics**, v. 173, p. 107733, 2021.
- PADILHA, C. E. DE A. et al. Fabrication of hollow polymer microcapsules and removal of emulsified oil from aqueous environment using soda lignin nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 603, n. June, p. 125260, 2020.
- PAN, X.; SADDLER, J. N. Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. **Biotechnology for Biofuels**, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2013.
- PATEL, P.; SHAH, T.; SUTHAR, B. Interpenetrating polymer networks based on castor oil, XVIII. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40, n. 5–6, p. 1037–1047, 1990.
- PATEL, V. R. et al. Castor oil: Properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. **Lipid Insights**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2016.
- PENG, C. et al. Effect of a lignin-based polyurethane on adhesion properties of asphalt binder during UV aging process. **Construction and Building Materials**, v. 247, p. 118547, 2020.
- PEREIRA, H. The chemical composition of cork. **Cork**, p. 55–99, 2007.
- PEREZ-ARCE, J. et al. A novel and efficient approach to obtain lignin-based polyols with potential industrial applications. **Polymer Chemistry**, v. 11, n. 46, p. 7362–7369, 2020.
- PINTO, J. A. et al. Analysis of the oxypropylation process of a lignocellulosic material, almond shell, using the response surface methodology (RSM). **Industrial Crops and Products**, v. 153, n. April, p. 112542, 2020.
- PODSCHUN, J.; SAAKE, B.; LEHNEN, R. Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 1–11, 2015.
- PONNUSAMY, V. K. et al. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 462–472, 2019.
- PONOMARENKO, J. et al. Characterization of softwood and hardwood lignoblast kraft lignins with emphasis on their antioxidant activity. **BioResources**, v. 9, n. 2, p. 2051–2068, 2014.
- PRASAD, R. B. N.; RAO, B. V. S. K. **Chemical Derivatization of Castor Oil and Their Industrial Utilization**. [s.l.] Elsevier Inc., 2017.
- PROCIAK, A.; ROJEK, P.; PAWLIK, H. Flexible polyurethane foams modified with natural oil based polyols. **Journal of Cellular Plastics**, v. 48, n. 6, p.

489–499, 2012.

RAHMAN, M. M.; ZAHIR, H.; KIM, H. DO. Synthesis and properties of waterborne polyurethane (WBPU)/modified lignin amine (MLA) adhesive: A promising adhesive material. **Polymers**, v. 8, n. 9, 2016.

RAJESH BANU, J. et al. A review on biopolymer production via lignin valorization. **Bioresource Technology**, v. 290, n. May, p. 121790, 2019.

RASHIDI, M.; BELTRAMINI, J. N.; MARTIN, D. The selective cleavage of lignin aliphatic C–O linkages by solvent-assisted fast pyrolysis (SAFP). **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 94, n. 3–4, p. 297–307, 2019.

REINERTE, S.; KIRPLUKS, M.; CABULIS, U. Thermal degradation of highly crosslinked rigid PU-PIR foams based on high functionality tall oil polyol. **Polymer Degradation and Stability**, v. 167, p. 50–57, 2019.

ROH, H. G. et al. Effect of low-temperature pyrolysis on the properties of jute fiber-reinforced acetylated softwood kraft lignin-based thermoplastic polyurethane. **Polymers**, v. 10, n. 12, 2018.

SADEGHIFAR, H.; CUI, C.; ARGYROPOULOS, D. S. Toward thermoplastic lignin polymers. Part 1. Selective masking of phenolic hydroxyl groups in kraft lignins via methylation and oxypropylation chemistries. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 51, p. 16713–16720, 2012.

SAFFAR, T. et al. Production of Bio-based Polyol from Oxypropylated Pyrolytic Lignin for Rigid Polyurethane Foam Application. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 11, p. 6411–6427, 2020.

SAMENI, J.; KRIGSTIN, S.; SAIN, M. Characterization of Lignins Isolated from Industrial Residues and their Beneficial Uses. **BioResources**, v. 11, n. 4, p. 8435–8456, 2016.

SAMENI, J.; KRIGSTIN, S.; SAIN, M. Acetylation & lignin solubility. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 1548–1565, 2017.

SANTOS, J. S. et al. Glicerólise de óleo de peixe catalisada por lipase comercial de *Rhizomucor miehei* em meio com surfactante de grau alimentício. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 46–51, 2013.

SEMSARZADEH, M. A.; NAVARCHIAN, A. H. Effects of NCO/OH Ratio and Catalyst Concentration on Structure, Thermal Stability, and Crosslink Density of Poly(urethane-isocyanurate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 4, p. 963–972, 2003.

SEPTEVANI, A. A. et al. A systematic study substituting polyether polyol with palm kernel oil based polyester polyol in rigid polyurethane foam. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 16–26, 2015.

SEQUEIROS, A. et al. Lignin liquefaction under microwave heating. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 5, p. 3292–3298, 2013.

SEWRING, T. et al. Acid Precipitation of Kraft Lignin from Aqueous Solutions: The Influence of pH, Temperature, and Xylan. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 39, n. 1, p. 1–13, 2019.

SHARMA, C. et al. Foam stability and polymer phase morphology of flexible polyurethane foams synthesized from castor oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 17, p. 8420–8427, 2014.

SPEIGHT, J. G. **Monomers, polymers, and plastics**. [s.l.: s.n.].

SPIRIDON, I.; TANASE, C. E. Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin-PLA biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, p. 855–863, 2018.

- TAN, H. W.; AZIZ, A. R. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118–127, 2013.
- TAN, S. G.; CHOW, W. S. Biobased epoxidized vegetable oils and its greener epoxy blends: A review. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, p. 1581-1590, 2010.
- TAVARES, L. B. et al. Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. **Express Polymer Letters**, v. 10, n. 11, p. 927–940, 2016.
- 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**, v. 28, n. 3, p. 749–774, 2020.
- TROVAGUNTA, R. et al. Design strategies, properties and application of cellulose nanomaterials-enhanced products with residual, technical or nanoscale lignin – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. Submitted, n. July 2020, 2020.
- TROVATI, G. et al. Production and characterization of polyurethane castor oil (*Ricinus communis*) foam for nautical fender. **Polymer Testing**, v. 73, n. November 2018, p. 87–93, 2019.
- UPTON, B. M.; KASKO, A. M. Strategies for the conversion of lignin to high-value polymeric materials: Review and perspective. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 4, p. 2275–2306, 2016.
- VALÉRIO, A. et al. Kinetics of solvent-free lipase-catalyzed glycerolysis of olive oil in surfactant system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 18, p. 8350–8356, 2009.
- VALÉRIO, A. et al. Optimization of mono and diacylglycerols production from enzymatic glycerolysis in solvent-free systems. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 33, n. 7, p. 805–812, 2010.
- WADEKAR, M.; EEVERS, W.; VENDAMME, R. Influencing the properties of LigninPU films by changing copolyol chain length, lignin content and NCO/OH mol ratio. **Industrial Crops and Products**, v. 141, n. April 2019, p. 111655, 2019.
- WEISS, J. et al. International Journal of Adhesion & Adhesives Ageing mechanisms of polyurethane adhesive / steel interfaces. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 70, p. 167–175, 2016.
- WU, L. C. -.; GLASSER, W. G. Engineering plastics from lignin. I. Synthesis of hydroxypropyl lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 4, p. 1111–1123, 1984.
- WU, M. et al. Preparation of rigid polyurethane foam from lignopolyol obtained through mild oxypropylation. **RSC Advances**, v. 12, n. 34, p. 21736–21741, 2022.
- XIE, F. et al. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 90, p. 211–268, 2019.
- XU, J. et al. Preparation of polyurethane foams using fractionated products in liquefied wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 7, p. 1–7, 2014.
- XUE, B. L. et al. Polyols production by chemical modification of autocatalyzed ethanol-water lignin from *Betula alnoides*. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 1, p. 434–442, 2013.
- XUE, B. L. et al. Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp

- fiber: Synthesis and characterization. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 2, n. 6, p. 1474–1480, 2014.
- YANG, H. et al. Surface-coating engineering for flame retardant flexible polyurethane foams: A critical review. **Composites Part B: Engineering**, v. 176, n. May, p. 107185, 2019a.
- YANG, L. et al. Modification of renewable resources-lignin-by three chemical methods and its applications to polyurethane foams. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 25, n. 10, p. 1089–1098, 2014.
- YANG, T. et al. Conversion of lignin into phenolic-rich oil by two-step liquefaction in sub-supercritical ethanol system assisted by carbon dioxide. **Journal of the Energy Institute**, v. 94, p. 329–336, 2020.
- YANG, W. et al. Preparation and properties of adhesives based on phenolic resin containing lignin micro and nanoparticles: A comparative study. **Materials and Design**, v. 161, p. 55–63, 2019b.
- YANG, Z. et al. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.
- YEBOAH, A. et al. Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the chemical composition and physicochemical properties. **Food Science and Technology**, v. 2061, 2020.
- YU, S. et al. Highly effective esterification of lignin to produce a pharmaceutical intermediate using novel silica mesoporous molecular sieves as catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 109, p. 26–34, 2020.
- ZHANG, H. et al. High-value utilization of eucalyptus kraft lignin: Preparation and characterization as efficient dye dispersant. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 109, p. 1232–1238, 2018a.
- ZHANG, J. et al. Synthesis and properties of polyurethane elastomers based on renewable castor oil polyols. v. 47309, p. 2–9, 2018b.
- ZHANG, J. et al. Hydrolysis-resistant polyurethane elastomers synthesized from hydrophobic bio-based polyfarnesene diol. v. 47673, p. 1–8, 2019a.
- ZHANG, M. et al. Study of the mechanical, thermal properties and flame retardancy of rigid polyurethane foams prepared from modified castor-oil-based polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 59, p. 135–143, 2014.
- ZHANG, X. et al. Rigid polyurethane foams containing lignin oxyalkylated with ethylene carbonate and polyethylene glycol. **Industrial Crops and Products**, v. 141, n. August, 2019b.
- ZHANG, X. et al. Lab-scale structural insulated panels with lignin-incorporated rigid polyurethane foams as core. **Industrial Crops and Products**, v. 132, n. February, p. 292–300, 2019c.
- ZHANG, Y. et al. Renewable High-Performance Polyurethane Bioplastics Derived from Lignin-Poly( $\epsilon$ -caprolactone). **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4276–4284, 2017.
- ZHANG, Y. et al. Ozone oxidized lignin-based polyurethane with improved properties. **European Polymer Journal**, v. 117, n. May, p. 114–122, 2019d.
- ZHAO, Y.; YAN, N.; FENG, M. Polyurethane foams derived from liquefied mountain pine beetle-infested barks. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 5, p. 2849–2858, 2012.
- ZHU, S. et al. Bio-based polyurethane foam preparation employing lignin from corn stalk enzymatic hydrolysis residues. **RSC Advances**, v. 8, n. 28, p.



15754–15761, 2018.

ZHU, Y et al. Oxidative depolymerization of lignin improved by enzymolysis pretreatment with laccase. **J. Energ. Chem**, v.27, 801-805, 2018.

ZIEGLOWSKI, M. et al. Reactivity of Isocyanate-Functionalized Lignins: A Key Factor for the Preparation of Lignin-Based Polyurethanes. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, n. August, p. 1–9, 2019.