Ana Ribeiro Cassales

**LIGNOPOLIURETANAS SINTETIZADAS A PARTIR DE
LIGNINA KRAFT E ÓLEO DE MAMONA COM
SIMULTÂNEA FORMAÇÃO DE FILMES**

Tese apresentada ao Instituto de Química
de São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para a obtenção do
Título de Doutora em Ciências.

Área de Concentração: Química Analítica e
Inorgânica

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Frollini

SÃO CARLOS

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura:

Data:

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Cassales, Ana Ribeiro

Lignopoliuretanas sintetizadas a partir de Lignina Kraft e óleo de mamona com simultânea formação de filmes / Ana Ribeiro Cassales. — São Carlos, 2019.
231 f.

Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2019.

Orientadora: Profa. Dra. Elisabete Frollini

1. Poliuretanas. 2. Lignina Kraft. 3. Óleo de mamona. 4. Filmes. 5. Nanocompósitos. I. Título.

Aqueles que me ensinaram a voar, meus pais, Antônio Augusto da Silva Cassales e Ana Maristela Ribeiro Cassales.

Aquele que me deu todo suporte, carinho e compreensão, meu marido, Marco Antônio Kunrath.

Aquela que me deu toda força. Meu coração fora do peito, minha filha, Bibiana Cassales Kunrath.

Dedico a vocês, meus amores, esta tese e o título de Doutora em Ciências.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus quatro pilares, meu **pai Antônio Augusto**, minha **mãe Ana Maristela**, meu **marido Marco Antônio** e minha **filha Bibiana**. Sem o apoio, ajuda, compreensão e a torcida de vocês eu não teria conseguido!

Também gostaria de agradecer a minha **orientadora Prof. (a) Elisabete Frollini**, pela orientação, dedicação, paciência, confiança e amizade ao longo destes anos. Obrigada pela contribuição na minha formação pessoal e profissional e pela oportunidade de desenvolver este trabalho;

Agradeço a **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)** pela oportunidade de realização do doutorado, e em especial, as pessoas que fizeram com que essa capacitação fosse possível, meus queridos colegas e amigos da Embrapa Agroindústria Tropical: **Morsyleide Rosa, Renato Carrhá, Cléa Figueiredo, Men de Sá Moreira, Lilian Chayn e meu chefe Gustavo Saavedra**.

Agradeço as amigas que foram feitas ao longo desses anos através do convívio diário no laboratório, **Dani, Érika, Joice, Robertas, Deyvid, Cláudia, Bianca, Thamiris, Lucas, Danilo, Déia, William, Felipe e em especial a Chica, Rachel, Lidi e Pati**. Vocês foram essenciais!

Ao técnico **Luiz Ramos**. Muito obrigada pela dedicação na realização das análises térmicas e mecânicas;

A todos os **funcionários da Central de Análises Químicas (CAQI), do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e da Universidade de São Paulo (USP/SC)** que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse executado.

E por fim, o meu agradecimento à **Universidade de São Paulo** e ao **Instituto de Química de São Carlos** que se tornaram a minha segunda casa durante esses anos e aos órgãos de fomento à pesquisa, **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)**, os quais permitiram e ainda permitem que as pesquisas do grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas (Macromolignocell) sejam feitas com excelência.

*“Tudo que está no plano da
realidade já foi sonho um dia.”*

(Leonardo da Vinci)

Resumo

CASSALES, A. R. Lignopoliuretanas Sintetizadas a partir de Lignina Kraft e Óleo de Mamona com Simultânea Formação de Filmes. 2019. 231 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O presente estudo teve como objetivo sintetizar poliuretanas (PUs) utilizando polióis derivados de fontes renováveis, como óleo de mamona (*Castor Oil* - CO), lignina Kraft previamente purificada (LK), e LK hidroxialquilada com glutaraldeído, LK-Glu, visando torná-la mais reativa frente a isocianatos de estrutura aromática (difetilmetano diisocianato polimérico – pMDI) e alifática (trímero de hexametileno diisocianato – tHDI), os quais foram usados na síntese das PUs. Destaca-se que ligninas têm sido usadas como poliol na síntese de PUs, mas não visando formação de filmes, como a abordagem deste estudo. Filmes lignopoliuretânicos foram formados simultaneamente as sínteses, na ausência de solvente e catalisador, na razão molar NCO/OH 1:1, usando pMDI, a 25, 50, 75 e 100 °C, substituindo 10, 30 e 50 % em massa de CO por LK (LignoPU_{COLK10}; LignoPU_{COLK30}; LignoPU_{COLK50}) ou LK-Glu (LignoPU_{COLK-Glu10}; LignoPU_{COLK-Glu30}; LignoPU_{COLK-Glu50}) e tHDI, a 25 e 100 °C, nas mesmas proporções de LK (LignoPUH_{COLK10}; LignoPUH_{COLK30}; LignoPUH_{COLK50}) ou LK-Glu (LignoPUH_{COLK-Glu10}; LignoPUH_{COLK-Glu30}; LignoPUH_{COLK-Glu50}). PUs foram sintetizadas, e, respectivos filmes, também formados usando somente CO (PU_{CO}; PUH_{CO}) como poliol. Visando avaliar a influência nas propriedades dos filmes formados, sínteses foram realizadas na presença de nanocristais de celulose (CNCs) (5, 10 e 12,5% em massa) gerando os filmes LignoPUH_{COLK50_100} (LignoPUH_{COLK50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC}) e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} (LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC}). Análises de massa molar média por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (¹H RMN) confirmaram a modificação química da LK pelo aumento na massa molar ponderal média (Mw, SEC) após a reação com glutaraldeído (LK = 2331 g mol⁻¹; LK-Glu = 4421 g mol⁻¹, respectivamente) e aumento no teor de OH alifáticas na LK-Glu (LK = 0,9 mmol g⁻¹ e LK-Glu = 2,4 mmol g⁻¹, ¹H RMN). A análise dinâmico-mecânica (DMA) mostrou o aparecimento de dois picos, relacionados a transições vítreas (*T_g*), indicando segregação de fases em domínios flexíveis (*T_g* 1º Pico, menores temperaturas) e rígidos (*T_g* 2º Pico, maiores temperaturas) conforme o acréscimo de LK ou LK-Glu na composição tanto das LignoPUs quanto das LignoPUHs. Testes de tração indicaram que o uso de maior proporção de LK e LK-Glu (30 e 50 %) levou a filmes com maior resistência à tração, que foi, no geral, superior nos filmes formados a partir de CO e LK-Glu, a 100 °C (LignoPU_{COLK-Glu50} = 33 Mpa; LignoPUH_{COLK-Glu50} = 14 MPa). Os CNCs apresentaram uma ação efetiva como agentes de reforço, principalmente na matriz produzida com LK-Glu (Módulo de Young e alongamento na ruptura de: LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC} = 201 MPa e 34 %; LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC} = 441 MPa e 22 %) em relação à preparada com LK (Módulo de Young e alongamento na ruptura de: LignoPUH_{COLK50_0%CNC} = 83 MPa e 59 %; LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC} = 132 MPa e 37 %), provavelmente, por causa da maior reatividade dessa matriz. Destaca-se a ação do CO como agente dispersante não só de LK ou LK-Glu, mas também dos CNCs, viabilizando a interação entre todos os componentes do sistema. As metas pretendidas foram alcançadas, com a formação e caracterização de filmes lignopoliuretânicos diversos, com diferentes propriedades, os quais foram obtidos via rota que atende às expectativas referentes à sustentabilidade do processo.

Palavras-Chave: Poliuretanas; Lignina Kraft; Óleo de mamona; Filmes; Nanocompósitos.

Abstract

CASSALES, A. R. Synthesized Lignopolyurethanes from Kraft Lignin and Castor Oil with simultaneous film formation. 2019. 231 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

The present study aimed to synthesize polyurethanes (PUs) using polyols derived from renewable sources such as castor oil (CO), previously purified Kraft lignin (KL), and KL hydroxyalkylated using glutaraldehyde, LK-Glu, in order to get a product more reactive towards the aromatic (polymeric diphenylmethane diisocyanate - pMDI) and aliphatic (trimer of hexamethylene diisocyanate - tHDI) isocyanates, which were used in the synthesis of the PUs. Lignins have been used as polyols in PU synthesis, but not aiming at film formation, as the approach of this study. Lignopolyurethane films were formed simultaneously to the syntheses, in the absence of solvent and catalyst, at the 1:1 NCO/OH molar ratio, using pMDI, at 25, 50, 75 and 100 °C, replacing 10, 30 and 50 wt% of CO by LK (LignoPU_{COLK10}; LignoPU_{COLK30}; LignoPU_{COLK50}) or LK-Glu (LignoPU_{COLK-Glu10}; LignoPU_{COLK-Glu30}; LignoPU_{COLK-Glu50}) and tHDI, at 25 and 100 °C, in the same proportions as LK (LignoPUH_{COLK10}; LignoPUH_{COLK30}; LignoPUH_{COLK50}) or LK-Glu (LignoPUH_{COLK-Glu10}; LignoPUH_{COLK-Glu30}; LignoPUH_{COLK-Glu50}). PUs were synthesized, and their films were also formed using only CO (PU_{CO}; PUH_{CO}) as polyol. In order to evaluate the influence on the properties of the formed films, syntheses were performed in the presence of cellulose nanocrystals (CNCs) (5, 10 and 12.5 wt%) generating the films LignoPUH_{COLK50_100} (LignoPUH_{COLK50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK50_10%CNC} and LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC}) and LignoPUH_{COLK-Glu50_100} (LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} and LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC}). Average molar mass (Size Exclusion Chromatography, SEC) and Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) analyzes confirmed the chemical modification of LK by the increase in the average molar mass (M_w, SEC) after reaction with glutaraldehyde (LK = 2331 g mol⁻¹; LK-Glu = 4421 g mol⁻¹) and increase in aliphatic OH content in LK-Glu (LK = 0.9 mmol g⁻¹ and LK-Glu = 2.4 mmol g⁻¹, ¹H NMR). Dynamic Mechanical Analysis (DMA) showed two peaks related to glass transitions (*T_g*), indicating phase segregation in flexible (*T_g*_{1stPeak}, lower temperatures) and rigid (*T_g*_{2ndPeak}, higher temperatures) domains, as LK or LK-Glu increased in the composition of both LignoPUs and LignoPUHs. Tensile tests indicated that the use of a higher proportion of LK and LK-Glu (30 and 50%) led to films with higher tensile strength, which was higher in films formed from CO and LK-Glu at 100 °C (LignoPU_{COLK-Glu50} = 33 Mpa; LignoPUH_{COLK-Glu50} = 14 Mpa). CNCs showed an effective action as reinforcing agents, mainly in the matrix formed from LK-Glu (Young's modulus and elongation at break of: LignoPUH_{COLK-Glu50_0%} CNC = 201 MPa and 34 %; LignoPUH_{COLK-Glu50_12.5%} CNC = 441 MPa and 22 %) compared to that prepared with LK (Young's modulus and elongation at break of LignoPUH_{COLK50_0%} CNC = 83 MPa and 59 %; LignoPUH_{COLK50_12.5%} CNC = 132 MPa and 37 %), probably due to higher reactivity of this matrix. It can be highlighted the action of CO as a dispersing agent not only of LK or LK-Glu but also of CNCs, enabling the interaction between all system components. The intended goals were achieved with the formation and characterization of various lignopolyurethane films with useful properties, which were obtained via a route that meets the expectations regarding the sustainability of the process.

Keywords: Polyurethanes; Kraft Lignin; Castor oil; Films; nanocomposites.

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação de reação que leva às poliuretanas.....	31
Figura 2 - Reação que leva à formação de poliuretana de estrutura (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada.....	34
Figura 3 - Representação esquemática de um polímero poliuretânico: (a) termoplástico (sem ligações cruzadas), (b) elastomérico (com baixo grau de ligações cruzadas) e (c) termorrígido (com alto grau de ligações cruzadas em forma de rede).....	35
Figura 4 - Representação da reação que leva à formação de isocianatos.	35
Figura 5 - Efeito de ressonância com anel fenila.....	36
Figura 6 - Representação parcial da estrutura química do pMDI.	37
Figura 7 - Reações típicas do grupo isocianato com diferentes reagentes. Letra A: Formação de uretana; Letra B: Formação de uréia; Letra C: Formação de aminas (Espuma); Letra D: Formação de uréia; Letra E: Formação de biureto; Letra F: Formação de alofanato; Letra G: Formação de uretidiona; Letra H: Formação de isocianurato; Letras I e J: Produtos da decomposição dos isocianatos.....	37
Figura 8 – Fórmula estrutural do trímero de HDI (tHDI) composto por anel isocianurato.....	39
Figura 9 - Ácidos graxos presentes no CO: (a) triglicerídeo do ácido ricinoléico; (b) ácido oleico e (c) ácido linoléico.....	41
Figura 10 - Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica.....	43
Figura 11 - Representação parcial da estrutura molecular da celulose.	43
Figura 12 - (a) Estrutura da lignina proposta por ADLER (1977) e (b) Representação esquemática das unidades estruturais da lignina.	44
Figura 13 - Mecanismo de reação evidenciando a quebra da ligação éter na lignina Kraft na presença do íon hidrosulfeto (HS ⁻).	46
Figura 14 - Hidroxialquilação da lignina com glutaraldeído.....	48
Figura 15 - Representação esquemática da produção de CNCs.....	49
Figura 16 - Número de trabalhos publicados e indexados na base de dados <i>Science Direct</i> envolvendo os termos “ <i>film; bio-based and polyurethane</i> ” nos últimos 10 anos.	51
Figura 17 - Reação de acetilação da lignina.	59
Figura 18 - Diagrama da síntese das LignoPUs com simultânea formação de filmes.	61
Figura 19 - Processo Kraft - Reação íons hidrossulfeto (HS ⁻) com lignina na formação de compostos intermediários cíclicos de sulfeto de etileno.....	69
Figura 20 - Reação de repolimerização da lignina Kraft com intermediários metileno quinona.....	70
Figura 21 - Espectros de FTIR para LKB, LK e LK-Glu.	72
Figura 22 - Espectros de ¹ H RMN da (a) LK- acetilada e (b) LK-Glu – acetilada (Solvente CDCl ₃ , 256 varreduras).	74
Figura 23 - Mecanismo de reação evidenciando a clivagem da ligação éter na lignina Kraft na presença do íon hidrosulfeto.	77
Figura 24 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG da LKB, LK e LK-Glu em nitrogênio, vazão de 20 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	78
Figura 25 - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, LK ou LK-Glu e pMDI) e dos filmes formados, na região de 4000 a 1620 cm ⁻¹	81
Figura 26 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes PU _{CO} , LignoPU _{COLK30} e LignoPU _{COLK-Glu30}	83
Figura 27 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.....	84

Figura 28 - Curvas de TGA (a) e (b) e DTG (c) e (d) dos filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI em atmosfera de N ₂ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ . Números 1,2 e 3 em (c) e (d) correspondem ao 1º, 2º e 3º evento, respectivamente.	85
Figura 29 – Difrátogramas de raios X para os filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.	88
Figura 30 - (a) Taxa de Intumescimento (S%) dos filmes formados e (b) Soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) PU _{CO} ; (2) LignoPU _{COLK10} ; (3) LignoPU _{COLK-Glu10} ; (4) LignoPU _{COLK30} ; (5) LignoPU _{COLK-Glu30} ; (6) LignoPU _{COLK50} e (7) LignoPU _{COLK-Glu50}	90
Figura 31 - Ângulo de avanço, AA e Ângulo de recuo, AR para os filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK ou LK-Glu, CO e pMDI.	92
Figura 32 – Curvas de (a) Tan-δ para os filmes poliuretânicos (PU _{CO} , LignoPU _{COLK10} , LignoPU _{COLK30} , LignoPU _{COLK50}), (b) Tan-δ para os filmes LignoPU _{COLK30} , LignoPU _{COLK50} em escala Tan-δ reduzida, (c) Tan-δ para os filmes lignopoliuretânicos (LignoPU _{COLK-Glu10} , LignoPU _{COLK-Glu30} , LignoPU _{COLK-Glu50}) e (d) Tan-δ para os filmes LignoPU _{COLK-Glu30} , LignoPU _{COLK-Glu50} em escala Tan-δ-reduzida.	93
Figura 33 - Módulo de armazenamento (E') para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI nas temperaturas de -75 e 25 °C.	97
Figura 34 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.	99
Figura 35 - Reação de formação do grupo alofanato.	105
Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu (30 e 50 %) e pMDI a 25 e 100 °C.	106
Figura 37 - Difrátogramas de raios X para os filmes lignopoliuretânicos: (a) LignoPU _{COLK30} ; (b) LignoPU _{COLK-Glu30} ; (c) LignoPU _{COLK50} e (d) LignoPU _{COLK-Glu50} , produzidos em diferentes temperaturas (25, 50, 75 e 100 °C).	109
Figura 38 - Taxa de Intumescimento (S%) dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 30% de LK e LK-Glu e (b) 50% de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, utilizando DMF como solvente. Números 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 correspondem a LignoPU _{COLK_25} , LignoPU _{COLK-Glu_25} , LignoPU _{COLK_50} , LignoPU _{COLK-Glu_50} , LignoPU _{COLK_75} , LignoPU _{COLK-Glu_75} , LignoPU _{COLK_100} e LignoPU _{COLK-Glu_100} , respectivamente.	111
Figura 39 - AA e AR para os filmes LignoPU _{COLK-Glu30} , LignoPU _{COLK-Glu50} , LignoPU _{COLK30} e LignoPU _{COLK50} preparados à (a) 50 °C, (b) 75 °C e (c) 100 °C.	113
Figura 40 - Curvas Tan-δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 30 % de LK e (b) 30 % de LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.	114
Figura 41 - Curvas Tan-δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 50 % de LK e (b) 50 % de LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.	116
Figura 42 - Módulo de Armazenamento (E') a 25 °C dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 30 % de LK e LK-Glu e (b) 50 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 50, 75 e 100 °C.	117
Figura 43 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.	119
Figura 44 – (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.	122
Figura 45 - Diagrama da metodologia de síntese das lignopoliuretanas usadas para preparar filmes.	128

Figura 46 - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) e dos filmes formados na região de 4000 a 1600 cm^{-1} .	133
Figura 47 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes PUH_{CO} , $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}}$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}}$.	135
Figura 48 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.	136
Figura 49 - Curvas de TGA (a) e (b) e DTG (c) e (d) dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI em atmosfera de N_2 , vazão de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Números 1 e 2 em (c) e (d) correspondem ao 1° e 2° evento, respectivamente.	137
Figura 50 - Difractogramas de raios X para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.	140
Figura 51 - (a) Taxa de Intumescimento (S%) dos filmes preparados e (b) Soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) PUH_{CO} ; (2) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK10}}$; (3) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu10}}$; (4) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}}$; (5) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}}$; (6) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}}$ e (7) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}}$.	142
Figura 52 - AA e AR para os filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.	144
Figura 53 - Curvas (a) Tan- δ para os filmes (PUH_{CO} , $\text{LignoPUH}_{\text{COLK10}}$, $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}}$, $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}}$); (b) Tan- δ para os filmes apresentados em (a) escala reduzida; (c) Tan- δ para os filmes lignopoliuretânicos ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu10}}$, $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}}$, $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}}$) e (d) Tan- δ para os filmes apresentados em (c) em escala reduzida.	146
Figura 54 - Módulo de armazenamento (E') a 25 $^{\circ}\text{C}$ para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.	148
Figura 55 - (a) Resistência à ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.	151
Figura 56 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente as sínteses ocorridas a partir de CO, 30 e 50 % de LK ou LK-Glu, e tHDI, a 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$.	158
Figura 57 - Curvas de difração de raios X para os filmes lignopoliuretânicos: (a) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}}$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}}$ e (b) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}}$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}}$, formados a 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$.	160
Figura 58 - Taxa de Intumescimento (S%) dos filmes formados simultaneamente à síntese a partir de: (a) CO, 30 % de LK ou LK-Glu e tHDI a 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$ e fotos das soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}_25}$; (2) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}_100}$; (3) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}_25}$; (4) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}_100}$ e (b) CO, 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI a 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$ e fotos das soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}_25}$; (2) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}_100}$; (3) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}_25}$; (4) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}_100}$.	162
Figura 59 - AA e AR para os filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI em diferentes temperaturas.	163
Figura 60 - Curvas (a) Tan- δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$ (b) Tan- δ para os filmes de (a) em escala Tan- δ reduzida; (c) Tan- δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$ e (d) Tan- δ para os filmes de (c) em escala Tan- δ reduzida.	165
Figura 61 - E' (25 $^{\circ}\text{C}$) dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de: (a) 30 % de LK e LK-Glu e (b) 50 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$.	167
Figura 62 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 $^{\circ}\text{C}$.	170

Figura 63 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C.	172
Figura 64 - Diagrama da metodologia de síntese das LignoPUHs sintetizadas utilizando tHDI como isocianato e CNCs como agente de reforço e usadas para preparar filmes.	179
Figura 65 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50 % LK ou LK-Glu e tHDI sem e com a presença de 10 % de CNCs.	183
Figura 66 - Micrografias eletrônicas de varredura das criofraturas dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50 % LK ou LK-Glu e tHDI sem e com a presença de CNC's.	184
Figura 67 - Curvas de TGA (a) e (b) e DTG (c) e (d) dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs em atmosfera de N ₂ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ . Números 1 e 2 em (c) e (d) correspondem ao 1° e 2° evento, respectivamente.	185
Figura 68 - Curvas de difração de raios X para CNC; para os filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada utilizando (a) LK e (b) LK-Glu como polióis, tHDI como isocianato na presença ou não de 5, 10 e 12,5 % de CNCs.	188
Figura 69 - (a) S% dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs e (b) fotos das soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) LignoPUH _{COLK50_0%CNC} ; (2) LignoPUH _{COLK-Glu50_0%CNC} ; (3) LignoPUH _{COLK50_5%CNC} ; (4) LignoPUH _{COLK-Glu50_5%CNC} ; (5) LignoPUH _{COLK50_10%CNC} ; (6) LignoPUH _{COLK-Glu50_10%CNC} ; (7) LignoPUH _{COLK50_12,5%CNC} e (8) LignoPUH _{COLK-Glu50_12,5%CNC} .	190
Figura 70 - AA e AR para os filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs.	191
Figura 71 - Regiões hidrofílicas e hidrofóbicas da molécula de celulose.	192
Figura 72 - Curvas Tan-δ para os filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese a partir de CO, (a) LK e (b) LK-Glu e tHDI, na presença de 5, 10 e 12,5% de CNCs e para os filmes sem CNCs (0%CNC).	193
Figura 73 - E' (25 °C) dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs.	195
Figura 74 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs.	197

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Teores de umidade, cinzas, açúcares, análise elementar, Mw, Mw/Mn e lignina Klason para LKB, LK e LK-Glu	67
Tabela 2 - Principais bandas observadas para LKB, LK e LK-Glu.....	72
Tabela 3 - Picos presentes no espectro de ¹ H RMN para lignina e possíveis atribuições	75
Tabela 4 - Comparação entre os teores de OH alifáticas, OH aromáticas e OH totais de LK e LK-Glu utilizadas neste estudo com outras ligninas Kraft derivadas de madeiras duras	76
Tabela 5 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para LKB, LK e LK-Glu em atmosfera de N ₂	78
Tabela 6 – Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados nos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI em atmosfera de N ₂	86
Tabela 7 - Índice de cristalinidade (ICr) dos filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.....	88
Tabela 8 - T _g (pico Tan-δ) para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.....	95
Tabela 9 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para os filmes LignoPU _{COLK30} e LignoPU _{COLK-Glu30} formados nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, em atmosfera de N ₂	107
Tabela 10 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para os filmes LignoPU _{COLK50} e LignoPU _{COLK-Glu50} formados nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, em atmosfera de N ₂	108
Tabela 11 - ICr dos filmes LignoPU _{COLK30} , LignoPU _{COLK-Glu30} , LignoPU _{COLK50} e LignoPU _{COLK-Glu50} , formados em diferentes temperaturas (25, 50, 75 e 100 °C).....	110
Tabela 12 - T _{gs} (pico Tan-δ) para os filmes formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de 30 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.....	115
Tabela 13 - T _{gs} (pico Tan-δ) para filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C	117
Tabela 14 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI em atmosfera de N ₂	138
Tabela 15 - Índice de cristalinidade (ICr) dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.....	141
Tabela 16 - Valores de T _g (pico Tan-δ) para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.....	147
Tabela 17 - Comparação dos resultados do Análise de propriedades de Tração dos filmes preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de pMDI e tHDI a 25 °C	154
Tabela 18 – Temperaturas e perdas de massa observadas nos filmes LignoPUH _{COLK30_25} ; LignoPUH _{COLK-Glu30_25} ; LignoPUH _{COLK30_100} e LignoPUH _{COLK-Glu30_100} em atmosfera de N ₂	159
Tabela 19 - Temperaturas e perdas de massa observadas nos filmes LignoPUH _{COLK50_25} ; LignoPUH _{COLK-Glu50_25} ; LignoPUH _{COLK50_100} e LignoPUH _{COLK-Glu50_100} em atmosfera de N ₂	159
Tabela 20 - ICr dos filmes LignoPUH _{COLK30} , LignoPUH _{COLK-Glu30} , LignoPUH _{COLK50} e LignoPUH _{COLK-Glu50} , produzidos a 25 e 100 °C	161
Tabela 21 - Valores de T _g (pico Tan-δ) para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI a 25 e 100 °C	166

Tabela 22 - Comparação dos resultados da Análise de propriedades de Tração dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de pMDI e tHDI a 25 e 100°C	174
Tabela 23 – Temperaturas e perdas de massa observadas nos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs em atmosfera de N ₂	186
Tabela 24 - ICr (%) dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs.....	189
Tabela 25 - T_{gs} (pico Tan- δ) para os filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs	194

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

- **%S** – Taxa de inchamento
- **AA** – Ângulo de contato de avanço
- **AC** – Ângulo de contato
- **AR** – Ângulo de contato de recuo
- **CNCs** – Nanocristais de celulose, do inglês “*cellulose nanocrystals*”
- **CO** – Óleo de mamona, do inglês “*castor oil*”
- **DMA** – Análise Dinâmico-mecânica
- **DRX** – Difração de Raios X
- **E'** – Módulo de Armazenamento
- **E''** – Módulo de Perda
- **FTIR** - Espectroscopia na Região do Infra-vermelho com transformada de Fourier
- **H¹ RMN** – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- **HPLC** – Cromatografia líquida de alta Eficiência, do inglês “*High Liquid Performance Chromatography*”
- **HS⁻** - Íon hidrosulfeto
- **I_c** – Índice de cristalinidade
- **LK** – Lignina Kraft Purificada
- **LKB** – Lignina Kraft Bruta
- **LK-Glu** – Lignina Kraft hidroxialquilada com Glutaraldeído
- **MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura
- **M_n** – Massa molar numérica média
- **M_w** – Massa molar ponderal média
- **MW/M_n** – Polidispersividade
- **NCO** – Grupos isocianato
- **OH** – Grupos hidroxila
- **PE** – Ponto de ebulição
- **pMDI** – Difenilmetano diisocianato polimérico
- **PU**s – Poliuretanas
- **SEC** – Cromatografia de Exclusão por tamanho, do inglês “*Size Exclusion Chromatography*”
- **Tan-δ** - Tan delta, $\text{Tan-}\delta = E''/E'$
- **T_g** – Temperatura de transição vítrea
- **TGA** – Termogravimetria
- **DTG** – Termogravimetria derivativa
- **tHDI** - Trímero de Hexametileno diisocianato
- **T_{onset}** – Temperatura inicial de decomposição
- **T_{máx}** – Temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima

Sumário

Contextualização da pesquisa desenvolvida.....	27
Revisão Bibliográfica.....	31
1 Poliuretanas.....	31
1.1 Tipos de Poliuretanas.....	33
1.2 Isocianatos.....	35
1.2.1 Tipos de Isocianatos.....	36
1.2.2 Reações de Isocianatos.....	37
1.3 Polióis.....	39
1.3.1 Óleo de Mamona.....	40
1.3.1.1 Uso do Óleo de Mamona na Síntese de PUs.....	41
1.3.2 Biomassa Lignocelulósica.....	42
1.3.2.1 Lignina: Processos de Extração.....	44
1.3.2.2 Uso de Lignina como <i>macromonômero</i> na Síntese de PUs.....	46
1.3.2.3 Hidroxialquilação.....	47
1.4 Reforço de PUs com nanocristais de celulose (CNCs)	48
1.5 Filmes Poliuretânicos.....	49
Objetivos.....	53
Estrutura da tese.....	54
Capítulo 1: Filmes poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de Óleo de mamona, Lignina Kraft/Lignina Kraft modificada com Glutaraldeído e Difenilmetano diisocianato polimérico.....	55
1.1 Introdução.....	55
1.2 Materiais e Métodos.....	56
1.2.1 Purificação da Lignina Kraft.....	56
1.2.2 Caracterização físico-química da Lignina Kraft.....	56
1.2.2.1 Teor de Lignina Klason.....	56
1.2.2.2 Teor de Umidade e Cinzas.....	57
1.2.2.3 Teor de Açúcares.....	57
1.2.2.4 Análise Elementar.....	57
1.2.2.5 Termogravimetria (TGA)	58

1.2.2.6 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	58
1.2.2.7 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H)	58
1.2.2.8 Determinação da Massa Molar Média.....	59
1.2.3 Hidroxialquilação da Lignina Kraft: Reação com glutaraldeído.....	59
1.2.3.1 Caracterização físico-química da Lignina Kraft Modificada com Glutaraldeído (LK-Glu)	60
1.2.4 Síntese das Lignopoliuretanas com simultânea formação de filmes.....	60
1.2.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	63
1.2.5 Caracterização dos Filmes Lignopoliuretânicos formados simultaneamente as sínteses a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.....	63
1.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	63
1.2.5.2 Termogravimetria (TGA)	64
1.2.5.3 Análise por Difração de raios X (DRX)	64
1.2.5.4 Teste de Intumescimento.....	64
1.2.5.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	65
1.2.5.6 Análise de propriedades de Tração	65
1.2.5.7 Análise de Ângulo de Contato.....	65
1.2.6 Avaliação da Influência da temperatura nas sínteses das LignoPUs sobre as propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados, utilizando CO, LK ou LK-Glu como polióis e pMDI como isocianato.....	66
1.3 Resultados e Discussão.....	66
1.3.1 Caracterização da Lignina Kraft Bruta (LKB), Lignina Kraft purificada (LK) e Lignina Kraft modificada com Glutaraldeído (LK-Glu)	66
1.3.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier...	71
1.3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	73
1.3.1.3 Termogravimetria	77
1.3.2 Filmes Poliuretânicos formados em sínteses ocorridas a partir de CO e LK ou LK-Glu como polióis e pMDI.....	79

1.3.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	80
1.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	83
1.3.2.3 Termogravimetria	85
1.3.2.4 Difração de raios X.....	87
1.3.2.5 Teste de Intumescimento.....	89
1.3.2.6 Ângulo de contato.....	91
1.3.2.7 Análise Dinâmico-Mecânica	93
1.3.2.8 Propriedades de Tração	99
1.3.3 Avaliação da influência da temperatura na síntese das LignoPUs sobre as propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de CO, LK ou LK-Glu como polióis e pMDI como isocianato.....	103
1.3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	103
1.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	105
1.3.3.3. Termogravimetria	107
1.3.3.4 Difração de raios X.....	108
1.3.3.5 Teste de Intumescimento.....	110
1.3.3.6 Ângulo de Contato.....	112
1.3.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica.....	114
1.3.3.8 Propriedades de Tração	118
1.4 Conclusões Parciais.....	124
Capítulo 2: Filmes poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de Óleo de mamona, Lignina Kraft/Lignina Kraft modificada com Glutaraldeído e Trímero de Hexametileno Diisocianato.....	127
2.1 Introdução.....	127
2.2 Materiais e Métodos.....	128
2.2.1 Síntese das Lignopoliuretanas usadas para preparar filmes	128
2.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier...	130
2.2.2 Caracterização dos Filmes Poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.....	130

2.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	130
2.2.2.2 Termogravimetria	130
2.2.2.3 Difração de raios X.....	131
2.2.2.4 Teste de Intumescimento.....	131
2.2.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica	131
2.2.2.6 Análise de propriedades de Tração	131
2.2.2.7 Análise de Ângulo de Contato.....	131
2.2.3 Avaliação da Influência da temperatura da reação de síntese das LignoPUHs sobre as propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados utilizando CO, LK ou LK-Glu como polióis e tHDI como isocianato.....	131
2.3 Resultados e Discussão.....	132
2.3.1 Filmes Poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de CO, LK ou LK-Glu como polióis, e tHDI como isocianato.....	132
2.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier...	132
2.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	135
2.3.1.3 Termogravimetria	137
2.3.1.4 Difração de raios X.....	140
2.3.1.5 Teste de Intumescimento.....	142
2.3.1.6 Ângulo de Contato.....	144
2.3.1.7 Análise Dinâmico-Mecânica	145
2.3.1.8 Propriedades de Tração	150
2.3.2 Avaliação da Influência da temperatura na reação de síntese das LignoPUHs sobre as propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados utilizando CO, LK ou LK-Glu como polióis e tHDI como isocianato.....	156
2.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier...	156
2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	157
2.3.2.3 Termogravimetria	159
2.3.2.4 Difração de raios X.....	160
2.3.2.5 Teste de Intumescimento.....	161
2.3.2.6 Ângulo de Contato.....	163
2.3.2.7 Análise Dinâmico Mecânica.....	164

2.3.2.8 Propriedades de Tração	169
2.4 Conclusões Parciais.....	175
Capítulo 3: Filmes Poliuretânicos obtidos simultaneamente as sínteses realizadas a partir de Óleo de mamona, e Lignina Kraft modificada com glutaraldeído ou não: adição de celulose nanocristalina.....	177
3.1 Introdução.....	177
3.2 Materiais e Métodos.....	178
3.2.1 Síntese das LignoPUHs usadas para preparar simultaneamente filmes tendo como reagentes CO, LK ou LK-Glu, tHDI e CNCs como agente de reforço	178
3.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier .	180
3.2.2 Caracterização dos Filmes Lignopoliuretânicos obtidos a partir de PUs sintetizadas tendo como polióis CO e LK ou LK-Glu e tHDI como isocianato na presença de CNCs.....	181
3.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	181
3.2.2.2 Termogravimetria	181
3.2.2.3 Difração de raios X.....	181
3.2.2.4 Teste de Intumescimento.....	181
3.2.2.5 Análise Dinâmico Mecânica	181
3.2.2.6 Análise de propriedades de Tração	181
3.2.2.7 Análise de Ângulo de Contato.....	182
3.3 Resultados e Discussão.....	182
3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier...	182
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	183
3.3.3 Termogravimetria	184
3.3.4 Difração de raios X.....	187
3.3.5 Teste de Intumescimento.....	189
3.3.6 Ângulo de Contato.....	191
3.3.7 Análise Dinâmico Mecânica	193
3.3.8 Propriedades de Tração	197
3.4 Conclusões Parciais.....	200
Conclusões Gerais.....	202

Referências Bibliográficas.....	204
---------------------------------	-----

APÊNDICE A - Cromatogramas de distribuição de massa molar da (a) Lignina Kraft Bruta Acetilada (LKB); (b) Lignina Kraft Purificada Acetilada (LK) e (c) Lignina Kraft Modificada com Glutaraldeído Acetilada (LK-Glu)	220
---	-----

APÊNDICE B - Espectros de FTIR para Lignina Kraft Purificada não Acetilada (LK), Lignina Kraft Purificada Acetilada (LK acetilada) e Lignina Kraft Modificada com Glutaraldeído e Acetilada (LK-Glu acetilada) na região de 4000 a 400 cm^{-1}	221
---	-----

APÊNDICE C - Espectros de FTIR para os filmes PU _{CO} , LignoPU _{COLK30} e LignoPU _{COLK-Glu30} na região de 4000 a 650 cm^{-1} e Tabela apresentando as principais bandas de transmissão observadas nos respectivos filmes.....	222
--	-----

APÊNDICE D - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, 30 e 50% de LK ou LK-Glu e pMDI) e para os filmes formados, na região de 4000 a 1550 cm^{-1} . Temperaturas avaliadas: 50, 75 e 100 °C.....	223
---	-----

APÊNDICE E - Curvas TGA e DTG dos filmes (a) LignoPU _{COLK30} e LignoPU _{COLK-Glu30} e (b) LignoPU _{COLK50} e LignoPU _{COLK-Glu50} preparados a 25, 50, 75 e 100 °C em atmosfera de N ₂ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	225
---	-----

APÊNDICE F - Espectros de FTIR para os filmes PUH _{CO} , LignoPUH _{COLK30} e LignoPUH _{COLK-Glu30} na região de 4000 a 650 cm^{-1} e Tabela apresentando as principais bandas de transmissão observadas nos respectivos filmes.....	227
---	-----

APÊNDICE G - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) e para os filmes formados, na região de 4000 a 1600 cm^{-1}	228
--	-----

APÊNDICE H - Curvas TGA e DTG dos filmes (a) LignoPUH _{COLK30} e LignoPUH _{COLK-Glu30} e (b) LignoPUH _{COLK50} e LignoPUH _{COLK-Glu50} preparados a 25, 50, 75 e 100 °C em atmosfera de N ₂ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	229
---	-----

APÊNDICE I - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, 50% LK ou LK-Glu e tHDI) na presença ou não de CNCs e para os filmes formados, na região de 4000 a 1550 cm ⁻¹	230
---	-----

APÊNDICE J - Curvas TGA e dTG dos CNCs em atmosfera de N ₂ , vazão de 50 mL min ⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	231
--	-----

Contextualização da pesquisa desenvolvida

Entre as inúmeras possibilidades de agregação de valor à biomassa residual e aos subprodutos da agroindústria, destaca-se o desenvolvimento de filmes poliméricos baseados em materiais de origem renovável. Em 2017, cerca de 2 milhões de toneladas de biopolímeros foram produzidos no mundo, sendo que quase 60% dessa produção foi destinada à aplicação em embalagens, o maior e ainda crescente mercado dos biopolímeros **(NIAOUNAKIS, 2019)**.

Poliuretanas (PUs) podem ser encontrados no formato de espumas, materiais moldados e filmes, por exemplo. Os filmes poliuretânicos correspondem a um segmento importante na produção mundial de PUs, sendo superado apenas pela produção de espumas **(GRAND VIEW RESEARCH, 2019)¹**. A grande vantagem dos filmes poliuretânicos em relação aos outros polímeros corresponde a diversificação de propriedades que o material pode apresentar. Dependendo do filme poliuretânico, ele pode apresentar maior resistência a solicitações mecânicas e à abrasão do que filmes produzidos a partir de outros polímeros, como, polietileno (PE) e policloreto de vinila (PVC), bem como maior resistência química do que filmes de neoprene, por exemplo **(AMERICAN POLYFILM, 2019)²**. Além disso, filmes poliuretânicos usualmente são biocompatíveis, o que faz com que sejam bastante aplicados na área médica **(BARRIONI et al., 2015)**. Também podem ser aplicados em outras áreas, como a industrial, esportiva, alimentícia, entre outras, através de produtos como embalagens, curativos, adesivos, revestimentos elásticos ou rígidos, entre outros. Apesar das espumas flexíveis serem o maior segmento em produção das PUs, o mercado mundial de filmes poliuretânicos termoplásticos (*Thermoplastic Polyurethane – TPU*) em 2018 foi avaliado em 361,8 milhões de dólares com projeções de expansões para os próximos anos **(GRAND VIEW RESEARCH, 2019)³**.

¹ Disponível em: www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market, acesso em 12/08/2019.

² Disponível em: www.americanpolyfilm.com/about-american-polyfilm-polyurethane-manufacturer, acesso em: 10/11/2019.

³ Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/tpu-films-industry>, acesso em: 11/11/19.

A síntese de PUs convencionais envolve geralmente a utilização de polióis e poliisocianatos que são oriundos do petróleo. Entretanto além do petróleo ser uma matéria-prima não renovável, o processo de extração e refino do mesmo causam danos ao meio ambiente, e a não biodegradabilidade de seus subprodutos requerem disposição adequada no final de sua vida útil, fazendo com que essa fonte não seja sustentável do ponto de vista ambiental **(MOHANTY et al., 2005)**.

Polímeros derivados de materiais renováveis, como os óleos vegetais e os lignocelulósicos, especialmente os resíduos e subprodutos agroindustriais, ganham a atenção de governantes, indústrias e instituições de pesquisa no mundo todo, devido a características como biocompatibilidade, sustentabilidade, e em alguns casos biodegradabilidade, comparativamente aos polímeros derivados de fontes fósseis **(LI; RAGASKAS, 2012)**.

O óleo de mamona é um óleo vegetal bastante utilizado na síntese de PUs, inclusive em escala industrial, em função da presença de hidroxilas em sua estrutura, passíveis de reação com os grupos NCO dos isocianatos **(LI et al., 2015)**.

A lignina é um componente da biomassa lignocelulósica, juntamente com a celulose e hemiceluloses, e um importante subproduto da indústria de celulose e de biocombustíveis. São produzidas por ano mais de 1,5 milhão de toneladas de lignina, e apenas 2% da produção mundial são reaproveitadas para usos comerciais, o resto é queimado para gerar energia **(GADHAVE et al., 2018; YANG et al., 2018)**. A lignina vem sendo estudada por diversos grupos de pesquisa **(ARSHANITSA et al., 2016; GHADAVE et al., 2018; VALE et al., 2019)**, incluindo o grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas – MacromoLignocell, onde foi desenvolvido o presente estudo, como substituta parcial ou total de álcoois derivados do petróleo na síntese de poliuretanas **(RAMIRES et al., 2013; DE OLIVEIRA et al., 2015)**. A lignina é uma fonte de carbono renovável e abundante, possui estrutura que permite aplicação em uma gama de reações químicas, sendo uma macromolécula com biodegradabilidade intrínseca, o que pode contribuir para com a biodegradabilidade dos materiais em cuja síntese for usada como reagente **(LI et al., 2003)**.

A disponibilidade dos grupos OH presentes na estrutura química da lignina pode aumentar via modificação química, facilitando assim a reação com os grupos NCO dos isocianatos. Por exemplo, pode-se citar a modificação química da lignina através de reação de hidroxialquilação com glutaraldeído **(LAURICHESSE; AVEROUS, 2014)**. O glutaraldeído, um aldeído que pode ser obtido de fontes naturais, pode inserir segmentos alifáticos hidroxilados

de até cinco carbonos na estrutura da cadeia rígida aromática da lignina, os quais provavelmente contribuirão para tornar as hidroxilas da lignina menos impedidas estericamente.

Dependendo da aplicação da PU, aumento da estabilidade térmica e melhorias nas propriedades mecânicas e de barreira são necessárias para um melhor desempenho do material. Uma alternativa que vem sendo amplamente estudada é a incorporação de nanocristais de celulose (CNCs) em matrizes poliméricas, incluindo poliuretânicas, uma vez que os CNCs podem atuar como reforço, melhorando suas propriedades físico-químicas (AUAD et al., 2008; RUEDA et al., 2013; PARK et al., 2013; LOPES et al., 2016; BUFFA et al., 2018; LEI et al., 2019).

Sendo assim, PUs foram sintetizadas, simultaneamente à formação de filmes, na ausência de solvente, utilizando como polióis matérias-primas renováveis, tais como óleo de mamona, lignina Kraft e lignina Kraft modificada com glutaraldeído.

A junção de lignina e óleo de mamona para atuarem como polióis na síntese de PUs sem a utilização de solventes orgânicos é uma abordagem interessante, uma vez que, o óleo além de conferir caráter elastomérico às PUs, atua como agente dispersante da lignina e reforços, a exemplo dos CNCs, nas PUs. Essa estratégia é importante do ponto de vista ambiental e não explorada para aplicação em filmes na literatura.

Em uma busca na base de dados “*Web of Science*” com os termos: *lignin; castor oil; polyurethane; films*, são encontrados apenas 5 artigos publicados nos últimos 10 anos e quando os termos utilizados são: *Kraft lignin; castor oil; polyurethane; films*, nenhum trabalho foi publicado desde 2009. Além do baixo número de artigos relacionados a esses termos, a abordagem utilizada pelos mesmos se diferencia em diversos aspectos (como o uso de solvente, temperatura, modificações químicas nas matérias-primas, entre outros) do que foi feito nesse trabalho, destacando seu ineditismo.

A utilização da combinação de lignina modificada quimicamente via reação de hidroxialquilação com glutaraldeído com óleo de mamona também é uma estratégia pioneira na síntese de filmes lignopoliuretânicos, até onde se tem conhecimento. Dessa forma, esse estudo pavimenta o caminho para ampliar o uso de ligninas em PUs, pois a aplicação em filmes praticamente não é explorada, e os filmes obtidos possuem um grande campo de aplicação, como em revestimentos de materiais e superfícies.

Neste estudo foram explorados dois tipos de isocianatos, um de estrutura aromática (difenilmetano diisocianato polimérico – pMDI) e outro alifática (trímero de hexametileno diisocianato – tHDI) na síntese das lignopoliuretâneas, com o objetivo de avaliar a influência da estrutura química do isocianato nas propriedades dos filmes formados simultaneamente as sínteses.

CNCs foram adicionados à mistura reacional em algumas sínteses, selecionadas a partir dos resultados obtidos, visando avaliar possível impacto delas nas propriedades dos filmes formados. Essa abordagem, até onde se sabe, também não tem precedentes na literatura.

Revisão Bibliográfica

1 Poliuretanas

Poliuretanas (PUs) correspondem a uma classe de polímeros caracterizados pela presença de grupos uretana em sua cadeia principal, os quais são formados pela reação entre reagentes que contêm grupos hidroxila (OH) e isocianato (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois (**PASCAULT et al., 2002**). A Figura 1 mostra a representação da reação de formação das PUs, em que um centro nucleofílico ligado a um átomo de hidrogênio (nesse caso, o oxigênio do grupo OH do etilenoglicol) ataca o carbono eletrofílico do grupo $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ do isocianato e o átomo de hidrogênio é abstraído, ligando-se ao átomo de nitrogênio, formando a ligação uretânica, ou ligação carbamato (**VILAR, 2002**).

Figura 1 – Representação de reação que leva às poliuretanas.

Fonte: Adaptado de **PASCAULT et al., 2002**.

As PUs são especialmente importantes em função da sua grande versatilidade em termos de propriedades físicas e químicas. Estes polímeros podem ser encontrados na forma de espumas flexíveis ou rígidas, como materiais moldados (mangueiras, rodízios), tintas e filmes (**VILAR, 2002**).

Em razão das diferentes aplicações que possuem, PUs estão sempre em contínuo aumento de demanda no mercado mundial. Em 2018, o mercado mundial das poliuretanas movimentou cerca de 65,5 bilhões de dólares (**GRAND VIEW RESEARCH, 2019**)⁴. A produção global de produtos baseados em PUs estimada no ano de 2017 foi de aproximadamente 23,4 milhões de toneladas em volume de PUs (**AUSTIN; HICKS, 2017**). Nos últimos anos, uma grande demanda das indústrias de bens de consumo tem alavancado a produção de PUs no

⁴ Disponível em: www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market, acesso em 12/08/2019.

mundo (**MOON et al., 2019**). As projeções para esse mercado são de que até 2021 haja um crescimento na produção mundial, podendo atingir até 26,5 milhões de toneladas em volume de poliuretanas no mundo (**STATISTA, 2019**)⁵, o que evidencia a importância dessa classe de polímeros na economia mundial.

A região denominada APAC (*Asia-Pacific*) é a maior produtora de PUs no mundo, contabilizando 48,1 % do volume total do mercado em 2018. Países como a China e a Índia têm destaque nessa produção, em função de grandes indústrias produtoras de PUs estarem mudando suas bases de produção para esses países emergentes. A Europa é considerada o segundo maior mercado em PUs seguida dos Estados Unidos (EUA), devido sua grande demanda por produtos de diversos setores, como o automobilístico, de móveis, de embalagens e de construção (**GRAND VIEW RESEARCH, 2019**)⁶.

No Brasil, a produção estimada de PUs foi de 620 mil toneladas ao ano, em 2018, sendo que no ranking mundial, o Brasil ocupa o 8º lugar em faturamento, com o montante de 112 milhões de dólares (**FLEXÍVEL TECNOLOGIAS EM POLIURETANO, 2018**)⁷.

O segmento de espumas flexíveis de PUs dominou a produção do mercado em 2018, em vista da sua aplicação em móveis (colchões, sofás, travesseiros, entre outros). Em seguida vem a produção de espumas rígidas, filmes, elastômeros, entre outros. O setor de construção ainda é o que mais demanda PUs. 28,5 % da receita do mercado mundial de PUs em 2018 veio desse setor. Além da construção, o setor de móveis e interiores, eletrodomésticos, automóveis, solas de sapato, embalagens, entre outras aplicações mais específicas constituem o cenário da produção de PUs (**GRAND VIEW RESEARCH, 2019**)⁸. Essa variedade de produtos só pode ser possível em função das diferentes formas e componentes que podem ser utilizados na manufatura de PUs.

⁵ Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/>, acesso em 12/08/2019.

⁶ Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>, acesso em 12/08/2019.

⁷ Disponível em: <https://flexivelpu.com.br/blog/o-mercado-brasileiro-do-poliuretano/>, acesso em 23/08/2019. Texto publicado em 23/01/2018.

⁸ Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>, acesso em 12/08/2019.

1.1 Tipos de Poliuretanas

A estrutura química das cadeias de PUs usualmente é formada por segmentos rígidos e flexíveis. Os segmentos rígidos têm menor habilidade para rotação em torno das ligações simples presentes nos mesmos e, portanto, menor capacidade para transições conformacionais, como ocorre devido à presença de anéis aromáticos oriundos de isocianatos usados como reagentes. Nos segmentos flexíveis é maior a habilidade de rotações em torno das ligações simples presentes e, portanto, maior capacidade para transições conformacionais, como nos segmentos lineares com poucas ou nenhuma ramificação, geralmente provenientes dos polióis. A porção rígida da estrutura química da PU irá conferir aos materiais dureza, resistência às solicitações mecânicas e maior estabilidade térmica, enquanto a porção flexível irá conferir elasticidade, devido à alta mobilidade dos segmentos, (Figura 2) (**KROL, 2007**).

A reação de dióis com di-isocianatos leva à formação de poliuretanas lineares (Figura 2 a). Se for utilizado um poliálcool, ou um poli-isocianato na reação, ocorrerá a formação de ramificações (Figura 2 b) e, eventualmente, a formação de reticulações (Figura 2 c). A quantidade de reticulações de um determinado polímero dependerá da quantidade de reagentes envolvidos que possuam funcionalidade maior que 2 (**VILAR, 2002**). Além da funcionalidade dos reagentes envolvidos (poliálcool e isocianato), a proporção entre eles também resultará em estruturas e características diferenciadas. As propriedades desejadas nos produtos finais definem as proporções de poliálcool e isocianato (**VILAR, 2002**). Para PUs sintetizadas em uma única etapa, ou seja, em que todos os reagentes são misturados simultaneamente, utiliza-se a razão NCO:OH igual a 1, para que todos os grupos isocianato reajam com as hidroxilas disponíveis. A quantidade dos reagentes dependerá do número de grupos OH e NCO disponíveis nos reagentes.

Figura 2 - Reação que leva à formação de poliuretana de estrutura (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada.

Fonte: Autoria própria.

As diferentes estruturas químicas e, conseqüentemente, as diferentes propriedades apresentadas pelas PUs, irão classificá-las em PUs termoplásticas, termorrígidas ou elastoméricas. PUs termoplásticas possuem cadeias lineares ou ramificadas, e podem ser fundidas posteriormente à sua síntese. As PUs termorrígidas possuem ligações cruzadas (reticulações) nas respectivas estruturas, o que irá afetar diretamente as propriedades mecânicas da PU, pois ligações cruzadas restringem a mobilidade dos segmentos entre estas ligações (Figura 3 a e 3c). Desta forma, posteriores aquecimentos não mais alteram seu estado físico, ou seja, a PU não amolece mais, tornando-se infusível e insolúvel (YILGOR et al., 2015). Por fim, PUs com propriedades elastoméricas possuem estruturas segmentadas, usualmente constituídas por longas cadeias flexíveis (provenientes dos polióis) unidas por segmentos em que anéis aromáticos rígidos estão presentes, com uma baixa densidade de ligações cruzadas (Figura 3 b) (YILGOR et al., 2015).

Figura 3- Representação esquemática de um polímero poliuretânico: (a) termoplástico (sem ligações cruzadas), (b) elastomérico (com baixo grau de ligações cruzadas) e (c) termorrígido (com alto grau de ligações cruzadas em forma de rede).

Fonte: **DESIGN TECHNOLOGY, 2019⁹**.

As propriedades físicas e mecânicas dos materiais preparados a partir de PUs elastoméricas podem ser explicadas em termos da presença de domínios rígidos dispersos em uma matriz de domínios flexíveis (**SZYCHER, 1999**). As propriedades elásticas, como o módulo de elasticidade, podem ser mantidas comparativamente ao polímero não entrecruzado, mas haverá aumento em propriedades como a de resistência à fluência, o que explica o grande poder de deformação e recuperação das PUs elastoméricas (**VILAR, 2002**).

Existem disponíveis no mercado, uma grande variedade de isocianatos e polióis para à síntese de PUs, possibilitando a obtenção de PUs com as características desejadas para determinada aplicação de interesse, sejam elas termorrígidas, termoplásticas ou elastoméricas.

1.2 Isocianatos

O processo industrial de obtenção de isocianatos mais importante envolve a reação de aminas primárias com fosgênio, seguida de desidrohalogenação, Figura 4 (**VILAR, 2002; LI et al., 2015**).

Figura 4 - Representação da reação que leva à formação de isocianatos.

Fonte: Adaptado de **LI et al., 2015**.

⁹ Disponível em: <https://www.designkmg.weebly.com/plastics.html>, acesso em 13/08/2019.

Diversos estudos reportam sínteses de isocianatos a partir de fontes naturais (CALLE et al., 2016; CORNILLE et al., 2017; DOLEY; DOLUI, 2018). No entanto, as etapas e reagentes que são utilizados até a obtenção dos isocianatos tornam questionável a valia dos processos e utilização dos mesmos.

1.2.1 Tipos de Isocianatos

Os isocianatos usados em síntese de PUs podem ser alifáticos ou aromáticos, sendo os aromáticos mais reativos que os alifáticos, devido ao efeito de ressonância que ocorre com o anel fenila (Figura 5), o que aumenta o caráter eletrofílico do carbono do grupo isocianato, tornando esse grupo mais reativo (SZYCHER, 1999).

Figura 5 - Efeito de ressonância com anel fenila.

Fonte: Autoria própria.

Entre os isocianatos aromáticos, o difenilmetano diisocianato (MDI) e o tolueno diisocianato (TDI) são os mais usados, correspondendo, juntos, a cerca de 90% do mercado mundial de isocianatos (ALLPORT et al., 2003). Esses isocianatos costumam ser encontrados no mercado como uma mistura de isômeros, sendo a mistura de MDI, cuja funcionalidade vai de 2,5 a 3, conhecida como MDI cru, ou MDI polimérico (pMDI) (Figura 6). Quanto maior a funcionalidade nos isocianatos, maior a rigidez da PU.

Figura 6 - Representação parcial da estrutura química do pMDI.

Fonte: Autoria própria.

O efeito estérico também tem impacto na reatividade dos isocianatos. Os isômeros em que o grupo NCO se encontra na posição *para* são mais reativos que os que os tem na posição *orto*. Sendo assim, o isômero mais reativo do pMDI, por exemplo, é o 4,4 MDI, seguido do 4,2 MDI e por último o 2,2 MDI.

1.2.2 Reações de Isocianatos

As principais reações dos isocianatos envolvem reações do grupo com compostos contendo hidrogênio ativo, e auto polimerização do grupo (Figura 7).

Figura 7 - Reações típicas do grupo isocianato com diferentes reagentes. Letra A: Formação de uretana; Letra B: Formação de uréia; Letra C: Formação de amina (Espuma); Letra D: Formação de uréia; Letra E: Formação de biureto; Letra F: Formação de alofanato; Letra G: Formação de uretidiona; Letra H: Formação de isocianurato; Letras I e J: Produtos da decomposição dos isocianatos.

Fonte: CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007.

A reação de isocianatos com o grupo OH leva à formação de uretanas (Figura 7, A), já com aminas (NH_2), a reação leva à formação de uréias (Figura 7, B). A reação do grupo NCO com água, inicialmente leva à formação do composto instável, ácido carbâmico, que rapidamente se decompõe e produz amina (Figura 7, C). A amina é um reagente nucleofílico que pode reagir com grupos isocianato, como mencionado, e gerar uréias, (Figura 7, D) que por sua vez podem reagir com novamente com grupos isocianatos e produzir biuretos (Figura 7, E). Similarmente, os isocianatos podem reagir com uretanas e produzir alofanatos (Figura 7, F) **(CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007)**. As reações E e F na Figura 7, são chamadas reações secundárias e ocorrem em menor extensão que as primárias (Figura 7, A, B e C). Normalmente as reações que levam à formação de biuretos e alofanatos dependem de condições específicas para ocorrer, como temperatura, umidade, tipo e proporção de isocianato utilizado **(DUSEK; SPIRKOVA, 1990; DUSEK et al., 1990)**.

A auto-polimerização do grupo isocianato resulta na formação de anéis de uretidiona, um dímero, (Figura 7, G), assim como do trímero, isocianurato (Figura 7, H). As reações I e J na Figura 7, se referem a decomposição de isocianatos, que ocorrem principalmente em altas temperaturas **(LEVCHIK; WEIL, 2004)**.

Em geral, os monômeros de diisocianatos costumam apresentar alta toxicidade, reatividade e volatilidade. A substituição dos monômeros voláteis por oligômeros de maior massa molar ou derivados é uma alternativa. Assim surgiram os chamados isocianatos em blocos, os dímeros (uretdiona) e trímeros (isocianuratos) de isocianatos (Figura 7, G e H), para dar aumentar a pressão de vapor dos isocianatos e conferir maior estabilidade as reações **(HU et al., 2016)**.

Entre todos oligômeros, o isocianurato é o mais estável, em função da formação da estrutura em forma de anel, e que confere maior resistência térmica as PUs **(CHALLA, 1993)**. A indústria tem investido cada vez mais na obtenção de isocianuratos derivados de isocianatos alifáticos (Figura 8), em especial o HDI, formando um trímero de HDI (tHDI) ligado por anel isocianurato, para aumentar sua funcionalidade e aprimorar as propriedades ópticas, químicas e térmicas em adesivos e embalagens **(DRIEST et al., 2017)**.

Figura 8 – Fórmula estrutural do trímero de HDI (tHDI) composto por anel isocianurato.

Fonte: Adaptado de **DRIEST et al., 2017**.

Neste estudo foram utilizados tanto isocianato do tipo aromático, difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI, Figura 6), quanto alifático, trímero de hexametileno diisocianato (tHDI, Figura 8) na síntese das lignopoliuretanas.

1.3 Polióis

Diferentes tipos de polióis são utilizados na produção industrial das PUs, os quais apresentam diferentes funcionalidades, comprimentos de cadeia (massa molar) e reatividades, levando à formação de PUs com diferentes propriedades, tais como densidade, dureza, elasticidade, resistência térmica e química.

Dióis de baixa massa molar como glicerol e dietilenoglicol (DEG) levam a PUs com curtos segmentos oriundos dos mesmos, e a um maior número de grupos uretano na cadeia, originando materiais mais rígidos (LI et al., 2015).

Polióis com alta massa molar resultam em PUs com menos ligações uretânicas nas suas cadeias e mais segmentos flexíveis. Polióis de longas cadeias e baixa funcionalidade (1,8 – 3) levam à formação de PUs com características elastoméricas, enquanto cadeias longas de polióis com alta funcionalidade (maior que 3), levam à formação de PUs mais rígidas e eventualmente entrecruzadas (**CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007**). Exemplos desses polióis são os chamados polióis poliméricos como os do tipo poliéter ou poliéster. Esses são os principais polióis usados na síntese das PUs na indústria. Polietileno glicol (PEG) e polipropileno glicol (PPG) são exemplos de polióis poliéteres e policaprolactonas (PCL) e poliadipatos (PA) são exemplos de polióis do tipo poliéster (**SZYCHER, 1999**).

Geralmente, os polióis e isocianatos envolvidos na síntese industrial das PUs são oriundos de precursores derivados do petróleo, os quais impactam negativamente o meio ambiente, pelo fato de o petróleo não ser uma fonte renovável, pelo impacto que sua extração causa na natureza, e pela não biodegradabilidade da maioria dos seus derivados (**LI; RAGAUSKAS, 2012**). Nesse contexto, o uso de reagentes de origem renovável na síntese das PUs atende às expectativas ambientais (**ROSTRUP-NIELSEN, 2005**).

Fontes renováveis como os óleos vegetais, as proteínas vegetais e a biomassa lignocelulósica vêm sendo consideradas como fonte de reagentes para a síntese das PUs (**LI et al., 2015**). Como citado anteriormente, alguns estudos abordaram a substituição dos isocianatos convencionais, por oriundos de fontes renováveis (**CALLE et al., 2016; CORNILLE et al., 2017; DOLEY; DOLUI, 2018**), porém as rotas de obtenção desses produtos possuem limitações, como a necessidade de catalisadores eficientes para sintetizá-los em condições reacionais mais brandas (**GUAN et al., 2011**). Na literatura, a grande maioria dos estudos se refere a substituição dos polióis de origem petroquímica por matérias-primas oriundas de fontes renováveis, como óleo de mamona (**TROVATI et al., 2019; LIANG et al., 2019**), de soja (**CZIONKA et al., 2018**), de canola (**KARIMI et al., 2017**), glicerol bruto (**CARRIÇO et al., 2016; GAMA et al., 2018**), lignina (**FERNANDEZ et al., 2017; JANG et al., 2018**).

Neste estudo, óleo de mamona e lignina foram utilizadas em substituição aos polióis obtidos de fontes fósseis na síntese de PUs.

1.3.1 Óleo de Mamona

Os óleos vegetais são matérias primas obtidas de fontes renováveis e podem gerar polióis para a síntese de PUs (**RISTIC et al., 2012**). Na maioria dos casos, em função da ausência de hidroxilas em sua estrutura, alguns tipos de óleos vegetais necessitam passar por reações antes de serem usados na síntese de PUs, tais como, epoxidação, ozonólise, hidroformilação e transesterificação. Dependendo da reação e do óleo vegetal usado, são obtidos polióis derivados de óleos vegetais com diferentes estruturas e propriedades, de acordo com as diferentes aplicações pretendidas (**HU et al., 2014**).

O óleo de mamona (*Castor Oil*, CO), se diferencia da maioria dos óleos vegetais pelo fato de seu principal componente possuir em sua estrutura hidroxilas (Figura 9), eliminando a necessidade de modificações químicas para uso como polióis na síntese de poliuretanas (**LI et**

al., 2015). O CO, oriundo da planta *Ricinus communis* (mamona) é constituído principalmente pelo triglicerídeo do ácido graxo ricinoleico (em torno de 90 %), o qual é constituído por cadeias com dezoito carbonos, uma insaturação e um grupo hidroxila no carbono 12 (Figura 9 a). O restante da composição do CO corresponde a ácidos oleicos e linoleicos (Figura 9 b e c) (OGUNNIYI E FAKAYEJO, 1996). A produção mundial de óleo de mamona em 2016 foi de aproximadamente 1,6 milhões de toneladas, responsáveis pelo faturamento de cerca de 2 bilhões de dólares (DIMIAN et al., 2019). A Índia é o maior produtor mundial de CO, com uma produção de 860,2 mil toneladas no ano de 2016, sendo que nesse ano o segundo colocado foi o Brasil, que produziu aproximadamente 76 mil toneladas no ano (CASTOR OIL, 2016)¹⁰.

Figura 9 - Ácidos graxos presentes no CO: (a) triglicerídeo do ácido ricinoléico; (b) ácido oleico e (c) ácido linoleico.

Fonte: Adaptado de LI et al., 2015.

1.3.1.1 Uso do Óleo de Mamona na Síntese de PUs

O interesse na utilização de CO na síntese de PUs se dá em função principalmente da estrutura química de seu principal componente, o ácido ricinoleico, Figura 9 (AZEVEDO, et al., 2011; TROVATI, et al., 2010). Longas cadeias lineares e apolares conferem hidrofobicidade à estrutura dos triglicerídeos e isso faz com que o CO dê origem a PUs com propriedades como resistência a água e flexibilidade, por exemplo. No Brasil, diversos estudos utilizando CO como polioli na síntese de PUs têm sido reportados desde à década de 90, sendo parte deles com foco no uso em regeneração óssea, devido a propriedade de biocompatibilidade apresentada por PUs derivada de CO (IGNACIO et al., 1996; CHIERICE et al, 1997; MALMONGE et al., 2005; KANDA et al., 2008).

Modificações químicas do CO, como a transesterificação dos grupos éster do CO e a alcoilação dos grupos hidroxila do CO podem aumentar o número de hidroxilas disponíveis ou inserir estes grupos em cadeias laterais, diversificando desta forma a estrutura dos polióis

¹⁰ Disponível em: <http://www.castoroil.in/downloads/PreviewofComprehensiveCastorOilReport.pdf>, acesso em 23/08/2019.

oriundos de CO que podem ser usados na síntese de PUs (**PFISTER et al., 2011**). Algumas indústrias produtoras de PUs (BASF, Alberdingk Boley, ACTEGA) se valem dessas modificações ou utilizam o CO na sua forma natural para sintetizar PUs, tornando a utilização dessa fonte renovável uma realidade, devido não só ao apelo ambiental trazido pela utilização do CO, único poliol disponível comercialmente tal como extraído, mas também devido as boas propriedades químicas e mecânicas que essas poliuretanas apresentam em determinadas aplicações (**MUTLU E MEIER, 2010**).

Vários estudos têm sido relatados sobre o uso de CO na síntese de PUs para as mais diversas aplicações, as quais incluem matrizes em compósito e nanocompósitos (**CORDERO et al., 2015; DAS et al., 2017; WANG et al., 2019**), revestimentos e adesivos (**MOGADHAM et al., 2016; AKRAM et al., 2017; SANTAN et al., 2018**), entre outros.

Neste estudo, CO não modificado quimicamente foi utilizado como poliol na síntese das lignopoliuretanas.

1.3.2 Biomassa Lignocelulósica

Resíduos oriundos de agroindústrias e matéria orgânica proveniente diretamente de fontes vegetais, ou resultantes de seu processamento, podem gerar biomassa lignocelulósica. Os principais constituintes da parede celular dessa biomassa são a lignina, a celulose e hemiceluloses. A celulose se organiza helicoidalmente em microfibrilas, as quais são envolvidas por hemiceluloses, ligando-se uma a outra através de ligações hidrogênio e a lignina, uma matriz amorfa, permeia essas estruturas ligando-se às hemiceluloses por meio de ligações covalentes (Figura 10) (**KALIA et al., 2013**). O papel das hemiceluloses é o de compatibilizar a lignina e a celulose, estabilizando assim a parede celular (**WYMAN et al., 2005**).

Figura 10 - Representação esquemática da estrutura da biomassa lignocelulósica.

Fonte: Adaptado de **KONDO, 1997**.

A celulose e as hemiceluloses são polissacarídeos. A celulose é o principal componente estrutural das plantas e consiste em um homopolímero linear contendo unidades de glicose ($C_6H_{12}O_6$), sendo sua unidade repetitiva um dímero de glicose, a celobiose. Cada celobiose é composta por duas unidades repetitivas chamadas unidades anidroglicosídicas (UAG; $C_6H_{10}O_5$) unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 $\rightarrow$ 4), com ângulos de 180° (Figura 11) (**MOON et al., 2011**).

Figura 11 - Representação parcial da estrutura molecular da celulose.

Adaptado de **KLEMM et al., 1998**.

As hemiceluloses correspondem a heteropolímeros ramificados, constituídos por pentoses e hexoses, como xilose, arabinose, glicose, manose e galactose e sua massa molar média é até cem vezes menor que a da celulose, sendo sua estrutura mais susceptível a

hidrólise, uma vez que se situa nos domínios não cristalinos e tem menor grau de polimerização que a celulose (**FENGEL; WEGENER, 1989; ACHA et al., 2009**).

A lignina é uma macromolécula polifenólica complexa que é encontrada na parede celular de plantas, conferindo rigidez às mesmas (**FENGEL; WEGENER, 1989**) (Figura 12 a). Os principais precursores da lignina são três unidades fenilpropânicas, derivadas dos álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (**DOHERTY et al., 2011**) (Figura 12 b). Sua estrutura e propriedades dependem do tipo de planta, condições de crescimento da mesma e método de extração da lignina (**CANETTI; BERTINI, 2007; NOTLEY; NORNGREN, 2010**).

Figura 12 - (a) Estrutura da lignina proposta por **ADLER (1977)** e (b) Representação esquemática das unidades estruturais da lignina.

Fonte: Adaptado de **ADLER, 1977**.

Estima-se que, a indústria gere cerca de 1,5-1,8 bilhões de toneladas de lignina anualmente no mundo, sendo que aplicações comerciais (aditivos, adesivos, surfactantes ou dispersantes) consomem cerca de 2% dessa produção, e o restante é principalmente utilizado na geração de energia das próprias plantas industriais (**GADHAVE et al., 2018; YANG et al., 2018**).

1.3.2.1 Lignina: Processos de Extração

Os principais processos industriais de extração de lignina são organossolve, sulfito, soda e Kraft. O processo organossolve envolve a utilização de solventes orgânicos e ácidos, como etanol (processo etanossolve) e ácido acético (processo acetossolve), na extração da lignina. Esse processo gera ligninas livres de enxofre, com maior funcionalidade e estrutura química

mais próximas da nativa. Todavia, os altos custos e a baixa qualidade da polpa celulósica não tornam esse processo tão atrativo para indústria comparativamente aos outros (**DUWAL; LAWOCO, 2014**).

O processo sulfito é o processo que gera os chamados lignossulfonatos. Nele, grandes quantidades de enxofre são incorporadas na lignina na forma de grupos SO_3^- , tornando essa lignina um polieletrólito aniônico solúvel em água. Os lignossulfonatos são considerados o tipo de lignina mais importante comercialmente (maior valor agregado) e devido suas propriedades surfactantes, são muito utilizados pela indústria como dispersantes e redutores de viscosidade, por exemplo (**LORA, 2008**).

No processo soda a lignina é extraída pela ação de uma solução alcalina em condições semelhantes à do processo Kraft, porém sem a presença de enxofre. A ausência do enxofre torna esse processo menos eficiente que o Kraft para indústria de polpas celulósicas. Normalmente ele é aplicado em fibras, bagaços e palhas.

O principal processo industrial de extração da lignina é a polpação Kraft (deslignificação), amplamente utilizada na produção de papel e celulose. Cerca de 60% da lignina produzida no mundo é gerada através desse processo, o qual utiliza uma mistura de reagentes incluindo hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na_2S) para deslignificar fibras de madeira (**SANNIGRAHI et al., 2010**). A maior eficiência desse processo em relação ao soda é decorrente do fato que em estruturas fenólicas, como a lignina, a clivagem da ligação éter no carbono beta da mesma é facilitada pela presença dos íons hidrosulfetos (HS^-), que são melhores nucleófilos que os grupos OH^- , levando a uma extensiva despolimerização da macromolécula, e a consequente solubilização em meio alcalino (Figura 13).

Figura 13 - Mecanismo de reação evidenciando a quebra da ligação éter na lignina Kraft na presença do íon hidrosulfeto (HS^-).

Fonte: Adaptado de **SJOSTROM, 1993**.

Segundo o **ILI (2019)¹¹** (*International Lignin Institute*) são produzidas 100 milhões de toneladas de lignina Kraft por ano e aproximadamente metade não é comercializada. O baixo valor e a abundância da lignina Kraft faz dela uma matéria-prima atrativa para diversas pesquisas em diferentes segmentos, como é o caso dos novos materiais poliméricos que podem agregar maior valor para esta macromolécula de origem natural (**FARIS et al., 2017; TRIBOT et al., 2019**).

1.3.2.2 Uso de Lignina como *macromonômero* na Síntese de PUs

A utilização de ligninas como um macromonômero na síntese de lignopoliuretanas vem sendo estudada por diversos grupos, incluindo o grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas – MacromoLignocell, devido à presença de hidroxilas alcoólicas que possibilitam a substituição parcial ou total de dióis ou polióis oriundos do petróleo, comumente utilizados na síntese de poliuretanas convencionais (**RAMIRES et al., 2013; DE OLIVEIRA et al., 2015; ARSHANITSA et al., 2016; GHADAVE et al., 2018; VALE et al., 2019**). Para que a lignina seja usada como reagente na síntese de PUs, uma etapa prévia de purificação da lignina pode ser necessária, uma vez que ligninas comerciais costumam conter impurezas, como açúcares remanescentes do processo de polpação e compostos inorgânicos,

¹¹ Disponível em: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php>, acesso em 15/08/2019.

cujas presença pode levar a uma redução no rendimento da conversão química da lignina, podendo haver a formação de produtos indesejáveis (**VISHTAL; KRASLAWSKI, 2011**).

A reação de obtenção das poliuretanas usando ligninas como poliál pode ocorrer com ligninas que passaram por modificação química com o objetivo de, por exemplo, aumentar a disponibilidade dos grupos OH facilitando assim a reação com os grupos isocianato (**ZHANG et al., 2015; ARSHANITSA et al., 2016; FERNANDEZ et al., 2017; GOLISZEK et al., 2019**). Nesse sentido, existem algumas abordagens que envolvem a modificação dos grupos OH existentes na lignina (fenolação, eterificação - oxipropilação, entre outros) e as que envolvem a criação de novos sítios químicos ativos, utilizando, por exemplo, a estrutura dos anéis aromáticos da lignina (hidroxialquilação) (**LAURICHESSE; AVEROUS, 2014**).

Outra estratégia bastante utilizada para síntese de PUs é a mistura da lignina com outros polióis, que podem ser oriundos do petróleo, como poli (etileno glicol) (PEG), ou de fontes renováveis como o óleo de soja (**LUO et al., 2018**) ou óleo de mamona (**SADEGHIFAR et al., 2012; VOLKOVA et al., 2013; TAVARES et al., 2016; LIANG et al., 2019**).

Em estudos realizados pelo grupo Macromolignocell sobre compósitos, lignopolíuretanas, posteriormente reforçadas com fibras lignocelulósicas, foram sintetizadas utilizando derivados de lignina (lignossulfonato de sódio) modificados (oxipropilados) ou não, em combinação com o óleo de mamona (**RAMIRES et al., 2013; DE OLIVEIRA et al., 2015**). Outra abordagem que foi utilizada neste estudo, correspondeu a hidroxialquilação da lignina via reação de seus sítios ativos reativos livres com aldeídos. Em estudo conduzido por **DE OLIVEIRA (2014)**, lignossulfonato de sódio hidroxialquilado com glutaraldeído foi utilizado na síntese de compósitos de matriz lignopolíuretânica reforçadas por fibras de sisal.

1.3.2.3 Hidroxialquilação

A hidroxialquilação tem como objetivo criar novos sítios químicos ativos e consequentemente aumentar a reatividade de compostos fenólicos, como a lignina (**LAURICHESSE; AVEROUS, 2014**).

A reação de hidroxialquilação de ligninas consiste em reagir lignina com um aldeído, como o glutaraldeído, que pode ser obtido de fontes naturais, para introduzir hidroxilas alifáticas nas posições menos impedidas dos anéis aromáticos (Figura 14).

Figura 14 - Hidroxialquilação da lignina com glutaraldeído.

Fonte: Autoria própria.

Nas hidroxilas fenólicas, a ressonância com o anel aromático diminui o caráter nucleofílico do oxigênio, tornando as hidroxilas fenólicas menos reativas que as alifáticas. Além disso, as hidroxilas alifáticas são menos impedidas estericamente que as fenólicas o que contribui para o aumento da reatividade da lignina frente aos grupos isocianato (NCO) na síntese de PUs.

No presente trabalho é reportada a modificação da lignina Kraft com glutaraldeído, em meio básico, para posterior utilização como poliálcool na síntese de filmes lignopolíuretânicos, sendo que esta abordagem até o momento não foi reportada na literatura, até onde se tenha conhecimento.

1.4 Reforço de PUs com nanocristais de celulose (CNCs)

Uma estratégia utilizada para melhorar as propriedades de materiais poliméricos é a utilização de reforços, como nanocristais de celulose (*celulose nanocrystals*, CNCs) (VALLEJOS, et al., 2012).

Os CNCs podem ser isolados, principalmente, via processo de hidrólise ácida, tanto de cadeias presentes na região cristalina quanto não cristalina de fibras vegetais (Figura 15) (SHARMA et al., 2018). Os CNCs são nanomateriais com alto grau de cristalinidade, com formato de agulha, haste ou “*whisker*” (“bigode”) que apresentam espessuras no intervalo de 3-5 nm e comprimento na faixa de 50-500 nm (ELAZZOUI-HAFRAOUI et al., 2008).

Figura 15 - Representação esquemática da produção de CNCs.

Fonte: Adaptado de PHANTHONG et al., 2018.

Diversos estudos relataram a incorporação de CNCs em matrizes poliuretânicas (AUAD et al., 2008; RUEDA et al., 2013; PARK et al., 2013; LOPES et al., 2016; BUFFA et al., 2018; LEI et al., 2019). Porém, uma boa dispersão dos CNCs é fundamental para se ter um real ganho em propriedades. A nanocelulose, em função da forte interação entre seus nanocristais, tende a se aglomerar, dificultando sua dispersão em matrizes poliméricas (LI; RAGAUSKAS, 2012).

Dessa forma, é interessante utilizar diferentes técnicas e agentes dispersantes que auxiliem na dispersão dos CNCs e garantam um reforço efetivo no material. Em estudo realizado por CASTRO et al. (2015), CO sem nenhuma modificação prévia foi utilizado como agente dispersante de CNCs obtidos de curauá, e usados em filmes baseados em “biopolietileno”. Outra alternativa é a utilização de modificações químicas que podem ser feitas nas matrizes poliméricas (SETHI et al., 2017) ou na superfície dos CNCs (TIAN et al., 2019; AUCLAIR et al., 2018). Exemplos de modificações químicas realizadas nos CNCs são: oxidação, esterificação, graftização de polímeros, silanização, entre outros (ISLAM et al., 2013).

No presente trabalho foram utilizados CNCs não modificados quimicamente, visando avaliar a possível atuação dos mesmos como agentes de reforço de filmes lignopoliuretânicos.

1.5 Filmes Poliuretânicos

Os filmes poliuretânicos possuem propriedades únicas para prevenir danos causados por impacto, erosão, abrasão, penetração de fluidos, entre outros (RUEDA et al., 2013). Isso faz com que esses materiais possam ser utilizados na manufatura de inúmeros produtos em

diferentes áreas, com novos usos sendo descobertos a cada dia. Eles podem ser usados na área industrial, como forro de tanques de combustíveis, adesivos, revestimentos para esteiras, proteção de painéis, aventais para áreas sujas, entre outros. Também podem ser utilizados na área médica, como curativos respiráveis, luvas cirúrgicas, bolsas de sangue e colostomia. Na área esportiva, filmes poliuretânicos podem ser encontrados em produtos como velas, laminados para paraquedas, mochilas, barracas, equipamentos de mergulho, entre outros. Além de outras aplicações mais gerais, tais como bolsas para silagem, filmes retardantes de chamas, embalagens especiais para alimentos, dentre outros.

Filmes poliuretânicos, especialmente os utilizados como revestimentos, podem ser termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos podem conter estrutura segmentada em domínios flexíveis e rígidos. Isso ocorre devido as diferentes propriedades das fases que levam a uma incompatibilidade intrínseca entre os segmentos flexíveis e rígidos. Nos domínios rígidos, pode ocorrer a formação de ligações hidrogênio entre os grupos carbonila e amino das ligações uretânicas adjacentes, induzindo a aglomeração de domínios rígidos ordenados, enquanto os domínios flexíveis costumam se organizar em domínios não ordenados **(SEYMOR; COOPER, 1974)**. Os domínios rígidos em PUs termoplásticas segmentadas atuam como um reforço, ou, uma ligação cruzada do tipo físico, restringindo o movimento das cadeias dos domínios flexíveis.

As propriedades dos filmes poliuretânicos termoplásticos dependem de fatores como tamanho e composição dos domínios rígidos e flexíveis, assim como da distribuição das sequências dos segmentos. Em geral, à temperatura ambiente, os segmentos flexíveis encontram-se acima da temperatura de transição vítrea (T_g), ocorrendo, portanto, rotações em torno de ligações simples sequenciais, o que leva a movimentação do segmento, podendo conferir propriedades elastoméricas a esse polímero. Por outro lado, os domínios rígidos, à temperatura ambiente, se encontram abaixo de sua T_g e conferem estabilidade dimensional, além de contribuir para altos módulos e resistência à tração **(KOUTSKY et al., 1970)**.

Os filmes poliuretânicos termorrígidos por sua vez apresentam entrecruzamentos do tipo químico, ou seja, ligações covalentes entre os segmentos, que geralmente se formam devido à utilização de altas temperaturas, pressão, mudanças de pH, irradiação e normalmente, agentes de entrecruzamento. Outros fatores como uso de polióis e isocianatos com alta funcionalidade (3 e 2, respectivamente) e proporção NCO/OH maior que 1 também contribuem para formação de entrecruzamento **(CHATTOPADHYAY; RAJU, et al., 2007)**.

O entrecruzamento existente em termorrígidos, leva à formação de filmes poliuretânicos que apresentam maiores valores de T_g , e maior resistência à tração, abrasão, ácidos, álcalis e solventes, comparativamente aos filmes poliuretânicos termoplásticos. Entretanto, não podem ser reciclados, diferentemente dos termoplásticos (CHATTOPADHYAY; RAJU, et al., 2007).

Um tipo de entrecruzamento que pode ocorrer no decorrer da síntese de filmes poliuretânicos são as ligações alofanato, que como mencionado, podem surgir quando algumas condições específicas, como o uso de catalisador, excesso de isocianato e altas temperaturas, são utilizadas (KONTOU et al., 1990).

Durante o desenvolvimento de novos filmes poliuretânicos, a proporção e tipo de matérias-primas utilizadas devem ser selecionadas de acordo com o local de aplicação final do filme. O desafio das indústrias é manter ou melhorar as propriedades desses filmes a um custo razoável, e simultaneamente atender à necessidade por materiais ambientalmente compatíveis (CHATTOPADHYAY; RAJU, et al., 2007).

A preparação de filmes poliuretânicos baseados em recursos renováveis vem aumentando nos últimos anos. Utilizando os termos “*film; bio-based and polyurethane*” na base de dados *Science Direct*, foi possível observar que do ano de 2009 para 2019, houve um crescimento de mais de 80 % no número de trabalhos de pesquisa publicados relacionados com esses termos (Figura 16), o que evidencia a relevância e crescimento pela busca de materiais bio-baseados no âmbito dos filmes poliuretânicos.

Figura 16 - Número de trabalhos publicados e indexados na base de dados *Science Direct* envolvendo os termos “*film; bio-based and polyurethane*” nos últimos 10 anos.

Fonte: Autoria própria.

Óleos vegetais correspondem ao tipo de matéria-prima de origem renovável mais explorada na produção de filmes poliuretânicos em substituição aos polióis e isocianatos derivados do petróleo, isso porque os mesmos possuem grupos funcionais e tipos de ligações químicas passíveis de conversões químicas que insiram ou aumentem o teor de hidroxilas em sua estrutura, estabilidade química e física, baixa toxicidade, biodegradabilidade e flexibilidade **(NOREEN et al., 2016)**. Óleos de diferentes plantas vêm sendo investigados na produção de filmes poliuretânicos para os mais diversos fins. Alguns exemplos são o óleo de canola **(KONG et al., 2012)**, soja **(ISMAIL et al., 2011; ACIK et al., 2018)**, mamona **(SU et al., 2019; SARDARI et al., 2019)**, algodão **(GAIKWAD et al., 2015; PATIL et al., 2017)**.

Os componentes de materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) também podem ser utilizados como matéria-prima de origem renovável na síntese de filmes poliuretânicos, entretanto, sua exploração é mais limitada que a dos óleos vegetais para esse fim **(NOREEN et al., 2016)**. A Lignina, em especial, vem sendo explorada em alguns estudos para ser utilizada como poliol na síntese de filmes poliuretânicos com propriedades únicas e menos agressivos ao meio ambiente. Por ser um *macromonômero* essencialmente aromático, geralmente, o uso da lignina como poliol na produção de filmes poliuretânicos se dá em conjunto com outro tipo de poliol, como os próprios óleos vegetais **(ZHANG et al., 2019; JANG et al., 2018)**.

Nesse contexto, o presente trabalho visou à formação de filmes simultaneamente as sínteses de poliuretanas, utilizando polióis de origem renovável como o componente do óleo de mamona, a lignina Kraft, e a lignina Kraft modificada quimicamente, assim como, isocianatos aromático e alifático, na ausência de solvente e catalisador.

Objetivos

Geral

Síntese e caracterização de poliuretanas utilizando matérias-primas de origem renováveis, como o óleo de mamona e lignina, com formação simultânea de filmes lignopoliuretânicos.

Específicos

*Usar isocianatos de estrutura aromática e alifática, temperaturas ambiente e acima desta, visando avaliar a influência destes parâmetros nas sínteses e nas propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados;

*Modificar quimicamente a lignina, reagindo-a com glutaraldeído, com o intuito de aumentar a reatividade da mesma frente aos isocianatos;

*Avaliar a influência da presença de nanocristais de celulose nas propriedades dos filmes lignopoliuretânicos.

Estrutura da Tese

Com o objetivo de facilitar a leitura desta tese, esta foi estruturada em capítulos a partir deste ponto. Cada capítulo tem como objetivo abordar os diferentes aspectos envolvidos na síntese das lignopoliuretanas com simultânea formação de filmes. Cada capítulo apresenta uma breve introdução referente ao que foi realizado em cada etapa, a descrição da parte experimental, os resultados obtidos e discutidos, e a conclusão parcial com relação ao que foi apresentado, conforme descrito a seguir:

Capítulo 1: Filmes poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de óleo de mamona, Lignina Kraft/Lignina Kraft modificada com Glutaraldeído e Difenilmetano diisocianato polimérico

1.1 Introdução

Neste capítulo será relatada a caracterização química da lignina Kraft recebida da indústria Suzano Papel e Celulose, a partir daqui chamada de lignina Kraft bruta (LKB), e após sua purificação, denominada lignina Kraft purificada (LK). Também será descrita a modificação química (hidroxialquilação) realizada na LK, utilizando glutaraldeído como reagente (LK-Glu) e sua respectiva caracterização.

Adicionalmente, será relatada à síntese de poliuretanas (PUs) com simultânea formação de filmes utilizando como reagentes: óleo de mamona (CO), LK ou LK-Glu e isocianato de estrutura aromática, ou seja, o difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI). Também será descrito o impacto sobre as propriedades dos filmes formados quando a temperatura da reação passa da ambiente para temperaturas acima desta.

Considera-se que a busca por materiais poliméricos obtidos a partir de alto teor de matérias-primas de origem renovável será constante. Essa pesquisa tem esta premissa como fundamento e, até onde chega nosso conhecimento, a metodologia de síntese com simultânea formação de filmes lignopoliuretânicos, à temperatura ambiente e acima desta, na ausência de solvente e catalisador, usando lignina Kraft e óleo de mamona como polióis e pMDI como isocianato, é sem precedentes. Este estudo também é considerado pioneiro no que concerne à obtenção de filmes lignopoliuretânicos a partir de lignina Kraft modificada via reação de hidroxialquilação com glutaraldeído.

1.2 Materiais e Métodos

A Lignina Kraft utilizada foi gentilmente cedida pela indústria Suzano Papel e Celulose (Limeira-SP), que utiliza madeira oriunda do Eucalipto (*Eucalyptus*) como matéria-prima para seu processo de polpação Kraft. O difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) Desmodur VP PU 0129M utilizado na síntese dos filmes foi gentilmente cedido pela indústria Covestro (São Paulo-SP). A solução aquosa de glutaraldeído 50 % foi adquirida da marca Exodo e o óleo de mamona (*Castor Oil* - CO) foi adquirido da Azevedo Indústria e Comércio de Óleos Ltda (Itupeva-SP).

1.2.1 Purificação da Lignina Kraft

A LKB foi submetida a uma purificação com água destilada, razão soluto/solvente 1:10, a 70°C, por 1 h e posterior secagem em estufa de circulação de ar a 105 °C, até massa constante.

1.2.2 Caracterização físico-química da Lignina Kraft

A LKB e a LK foram caracterizadas quanto a: teor de lignina Klason, teor de umidade, teor de cinzas, teor de açúcares, análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, Termogravimetria (TGA), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Massa Molar Média por cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC). Para LK, também foi avaliada a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^1H RMN).

1.2.2.1 Teor de Lignina Klason

Esta análise foi baseada na norma **TAPPI T222 om-22**, e fundamenta-se no uso de ácido sulfúrico (72%) para separação da lignina dos polissacarídeos que podem ser extraídos juntamente com a lignina no processo Kraft, após hidrólise dos mesmos. A análise foi realizada em triplicata.

Para quantificação do teor de lignina Klason insolúvel em meio ácido pesou-se cerca de 1,0 g amostra, colocou-se em um erlenmeyer de 250 mL com 15,0 mL de ácido sulfúrico 72 %, e deixou-se sob agitação mecânica por 2 h, à temperatura ambiente. Em seguida, transferiu-se para um balão de 1000 mL adicionando-se 560 mL de água, seguido de refluxo por 4 h.

Filtrou-se a lignina insolúvel obtida em funil de vidro sinterizado ASTM tipo C ou 4 (previamente tarado), lavando-se várias vezes com água. A lignina insolúvel foi então seca em estufa a 105 °C até massa constante.

Para quantificação do teor de lignina Klason solúvel em meio ácido o filtrado obtido da lignina Klason insolúvel foi analisado através de espectroscopia na região de ultravioleta (UV), em espectrofotômetro UV-Visível, marca Shimadzu, modelo UV-1800 (Japão), sendo determinadas as absorbâncias nos comprimentos de onda de 280 e 215 nm, (**GOLDSCHMID, 1971**). As amostras foram diluídas com ácido sulfúrico 3 % até que o valor de absorbância fosse menor que 1.

O teor de lignina Klason total foi obtido pela soma dos teores de lignina Klason insolúvel e solúvel em meio ácido.

1.2.2.2 Teor de Umidade e Cinzas

O teor de umidade foi avaliado seguindo o protocolo da **ABNT NBR NM ISO 287**, enquanto o teor de cinzas foi feito seguindo as normas da **TAPPI 412 om-93**. As análises foram realizadas em triplicata.

1.2.2.3 Teor de Açúcares

Os teores de glicose e xilose foram obtidos pela análise da solução obtida após hidrólise da lignina com ácido sulfúrico (72 %), usando um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC), modelo HP-SEC, marca Shimadzu (Japão). O detector utilizado foi o índice de refração (RID, modelo 20A, Shimadzu), e a coluna utilizada foi a Aminex HPX 87H (300 mm x 7,8 mm, marca BIO RAD). O eluente utilizado foi uma solução de ácido sulfúrico (0,005 mol L⁻¹), à 45 °C, com vazão de 0,6 ml min⁻¹. Os padrões utilizados foram celobiose, D-glicose (Sigma-Aldrich), D-xilose (Sigma-Aldrich), L-arabinose (Sigma-Aldrich), ácido acético (49 – 51 %, Sigma-Aldrich), todos de grau cromatográfico. A análise foi realizada em triplicata.

1.2.2.4 Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram determinados utilizando um equipamento EA 1108 – CHNS-O, marca Fisons Instruments (Inglaterra). Cerca de 1 mg das amostras foram pesadas em cápsulas de estanho (3,2 x 4 mm) e inseridas no analisador

elementar a 1020 °C. Em seguida, O₂ (puro) foi injetado e a temperatura do forno foi elevada para 1800 °C, garantindo a combustão completa da amostra. Os gases originados na queima foram analisados em detector de condutividade térmica (TCD). As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

1.2.2.5 Termogravimetria (TGA)

As perdas de massa das amostras foram avaliadas usando um equipamento TGA-50 da Shimadzu (Japão). Aproximadamente 8 mg das amostras foram colocadas em um porta-amostra de platina e aquecidas de 25 até 800 °C, a uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 20 mL min⁻¹.

1.2.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram previamente secas em estufa a 105 °C por 12 h e pulverizadas com KBr grau espectroscópico previamente seco em estufa a 105 °C na proporção de 1 mg de amostra para 100 mg de KBr. As misturas resultantes foram prensadas em formato de pastilha. A análise de todas as amostras foi realizada em espectrofotômetro de infravermelho Shimadzu, modelo IRAffinity-1 com transformada de Fourier na região espectral entre 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e acúmulo de 32 varreduras.

1.2.2.7 Ressonância Magnética Nuclear de ¹H (RMN ¹H)

Essa técnica foi usada para a quantificação dos grupos hidroxilas presentes na LK (GONÇALVES et al., 2000). A análise de RMN ¹H requisitou a acetilação prévia da amostra a fim de minimizar a agregação decorrente das interações intermoleculares envolvendo grupos hidroxila. Além disso, a acetilação da lignina permite diferenciar com maior facilidade os grupos hidroxilas alifáticos e aromáticos, uma vez que os sinais de prótons de grupos hidroxilas não são observáveis no espectro, mas os sinais dos grupos acetila são detectados. Para acetilação da lignina Kraft uma mistura de piridina/anidrido acético (1:1 v/v), durante 24 h, 60 °C (Figura 17). Em seguida, fez-se reagir o anidrido acético (não reagido) com metanol (50 mL) durante 3 h em refluxo, 80 °C. O acetato de metila formado nesta reação foi rotaevaporado. A piridina foi evaporada por co-destilação com tolueno (2 x 10 mL). O tolueno foi eliminado

por co-distilação com metanol. O metanol foi evaporado, e o sólido foi seco em estufa e mantido em dessecador (HOAREAU, 2006).

Figura 17 - Reação de acetilação da lignina.

Fonte: Autoria própria

O espectro de ^1H RMN da LK acetilada foi registrado no aparelho da Agilent Technologies 400/54 Premium Shielded a 25 °C, utilizando tubos de 5 mm e CDCl_3 como solvente, 256 varreduras. Os deslocamentos químicos foram referenciados ao sinal residual do CDCl_3 em $\delta=7,26$ ppm.

1.2.2.8 Determinação da Massa Molar Média

Esta técnica foi usada para a determinação da massa molar média de LK e LKB. Assim como na análise de RMN de ^1H , a acetilação das amostras foi necessária para minimizar efeitos de agregação, assim como para torná-la totalmente solúvel no eluente utilizado, o THF (tetrahidrofurano). Para essa análise utilizou-se um cromatógrafo líquido HP-SEC, da marca Shimadzu, equipado com bomba (modelo LC-10 AD) e detector espectrofotométrico UV-visível (254 nm). Foram utilizadas uma pré-coluna PL-gel + 3 colunas em série Plgel 500A + 103A+ 104 A. O eluente foi THF grau HPLC com vazão de 1 mL min^{-1} à 35 °C e a curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno, com os seguintes valores de massa molar ponderal (Mw): 770.000, 435.000, 330.000, 66.000, 30.300, 22.000, 11.600, 7.000, 3.250, 2.450, 1.700, 1.060, 580 e 106 g mol^{-1} .

1.2.3 Hidroxialquilação da Lignina Kraft: Reação com glutaraldeído

A modificação descrita a seguir foi baseada em estudos anteriores em que lignosulfonato de sódio foi modificado com aldeídos visando a preparação de resinas do tipo fenólica (DA SILVA et al., 2013). Os reagentes, lignina Kraft previamente purificada (LK), glutaraldeído (Glu) e KOH foram adicionados na razão 1:2:0,075, respectivamente, em massa. Em um balão de reação contendo o glutaraldeído, foi adicionado gradativamente a LK, sendo

o sistema mantido sob agitação mecânica por 15 min para solubilização máxima da LK. Em seguida, KOH foi adicionado, mantendo a agitação da mistura por 40 min. Após este período, o pH foi medido para confirmação do meio básico (pH entre 9 e 10). Em seguida, a temperatura foi elevada a 70 °C e mantida por 1 h. Na sequência, a temperatura foi elevada até 95 °C e mantida por 2 h. Ao final deste período, o sistema foi resfriado e o pH foi ajustado para 5 com solução de HCl 10%. Após este ajuste, tolueno foi adicionado ao meio (1:1 v/v) e a agitação foi mantida por 2 h, com o intuito de precipitar a lignina modificada (LK-Glu). A LK-Glu foi filtrada em papel filtro, lavada exaustivamente com água destilada para eliminar reagentes residuais eventualmente presentes, e seca em estufa, com rampa de temperatura inicialmente de 40 °C por 24 h, 80 °C por 12 h e ao final 105 °C até atingir massa constante.

1.2.3.1 Caracterização físico-química da Lignina Kraft Modificada com Glutaraldeído (LK-Glu)

Na caracterização da LK-Glu foram feitas as mesmas análises realizadas para LK: análise do teor de umidade, cinzas e açúcares, análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, TGA, FTIR, SEC e ^1H RMN. As metodologias utilizadas nessas análises foram iguais às descritas para LK no Item 1.2.2.

1.2.4 Síntese das Lignopoliuretanas com simultânea formação de filmes

Após ampla exploração de condições, as lignopoliuretanas (LignoPUs) foram sintetizadas utilizando CO e LK ou LK-Glu como polióis e pMDI como isocianato, conforme a metodologia apresentada no diagrama da Figura 18.

Figura 18 - Diagrama da síntese das LignoPUs com simultânea formação de filmes.

A placa de vidro em que a mistura reacional foi espalhada foi colocada em uma sala com temperatura de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e umidade controlada (40 %), para dar prosseguimento a reação de polimerização da poliuretana, em condições adequadas para simultânea formação de filmes. O filme foi retirado da placa após o espectro FTIR indicou total consumo de pMDI, e armazenado em dessecador com sílica, sob vácuo, para análises posteriores.

Uma reação usando somente CO como polioli foi realizada, seguindo a mesma metodologia descrita para aquela em que CO e LK foram usados. O filme formado foi utilizado para avaliar como a introdução da lignina na formulação impacta as propriedades do material. Assim, as propriedades dos filmes formados a partir de CO e LK ou LK-Glu foram comparadas as do filme em que apenas CO foi utilizado.

No Quadro 1 encontra-se a formulação, proporção dos reagentes e a razão NCO/OH utilizada na síntese de cada filme, bem como o código utilizado para cada um deles. Após testes preliminares, constatou-se que a presença de no mínimo 50 % de CO é indispensável para dispersar a lignina no meio reacional.

QUADRO 1 – Condições de reação das LignoPUs

Materiais	Formulação e Proporção dos reagentes	Código
Filme Poliuretânico	CO/pMDI Razão 2,9 : 1	PU_{CO}
Filmes Lignopoliuretânicos (LK)	CO/LK10%/pMDI Razão 2,6 : 0,2 : 1	LignoPU_{COLK10}
	CO/LK30%/pMDI Razão 2 : 0,6 : 1	LignoPU_{COLK30}
	CO/LK50%/pMDI Razão 1,45 : 0,96 : 1	LignoPU_{COLK50}
Filmes Lignopoliuretânicos (LK-Glu)	CO/LK-Glu10%/pMDI Razão 2,5 : 0,2 : 1	LignoPU_{COLK-Glu10}
	CO/LK-Glu30%/pMDI Razão 1,8 : 0,5 : 1	LignoPU_{COLK-Glu30}
	CO/LK-Glu50%/pMDI Razão 1,2 : 0,8 : 1	LignoPU_{COLK-Glu50}

A razão molar NCO/OH = 1:1 foi mantida para todos os filmes, a qual, assim como a razão em massa dos reagentes, foram calculadas considerando os seguintes fatores:

a)

Isocianato	Teor de grupos NCO (Informado pelo fabricante)	Massa de NCO presente em 1 mol pMDI	Mols de NCO por mol de pMDI
pMDI Desmodur VP PU 0129M	33,6 %	250 g	2

b) Na análise de RMN ¹H (ver Item 1.3.1.2), foram detectados aproximadamente 4,1 mmol OH g⁻¹ na lignina Kraft não modificada (LK);

c) Na análise de RMN ¹H (ver Item 1.3.1.2), foram detectados aproximadamente 5,8 mmol OH g⁻¹ na lignina Kraft modificada (LK-Glu);

d) O índice de hidroxila do CO é de 155 mg KOH g⁻¹ (dado retirado da ficha técnica do óleo) e $M_n \cong 980 \text{ g mol}^{-1}$.

A massa molar numérica do CO foi calculada a partir da Equação 1 (IONESCU, 2005):

$$OH\# = \frac{f \cdot 5600}{M_n} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

$OH\#$ = índice ou número de hidroxila de poliol em mg de KOH g^{-1}

M_n = massa molar numérica média ($g\ mol^{-1}$)

f = funcionalidade, número de grupos OH por mol

5600 = massa equivalente de KOH, em miligramas

Através do índice de hidroxila do CO, 155 mg KOH g^{-1} , e da funcionalidade 2,7 (**CUNHA et al., 2004**), chegou-se à massa molar do CO, $M_n = 977,22\ g\ mol^{-1}$. Assim, a cada 977,22 g de CO tem-se 2,7 mols de hidroxilas.

Dessa forma, os mols de OH existentes na massa utilizada de CO e da LK e LK-Glu foram relacionados na razão 1:1 aos mols de NCO do pMDI, obtendo-se assim a massa em gramas de pMDI necessárias para reação.

1.2.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Imediatamente após a deposição da mistura reacional na placa de vidro foi retirada uma alíquota para análise (0h), e em períodos seguintes após a deposição do filme. A amostra referente ao tempo 0h foi analisada por deposição sobre pastilha de silício, devido a praticidade de espalhar o material sobre a pastilha. Os outros espectros foram obtidos no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) na região espectral entre 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 varreduras.

1.2.5 Caracterização dos Filmes Poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI

Os filmes obtidos simultaneamente as sínteses foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); FTIR (descrito no Item 1.2.4.1); TGA; Difração de Raios X (DRX); Teste de Intumescimento; Análise Dinâmico-Mecânica (DMA); Ensaio de Resistência a Tração e Análise de ângulo de contato.

1.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície e a secção transversal (criofraturada) dos filmes foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Zeiss-Leica (Alemanha), modelo 440, aceleração de elétrons de 20kV. As amostras foram coladas em porta-amostra

de alumínio usando fita de carbono, e revestidas com uma fina camada de ouro (20 μm) com o auxílio de um metalizador, marca BAL-TEC, modelo MED 020 (Liechtenstein).

1.2.5.2 Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada após o final da reação de polimerização, usando uma termobalança TGA-50 da Shimadzu (Japão). A amostra (aproximadamente 8 mg) foi colocada em um porta-amostra de platina e aquecida de 25 °C até 900 °C a uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min⁻¹.

1.2.5.3 Análise por Difração de raios X (DRX)

O grau de cristalinidade dos filmes foi analisado por difratometria de raios X, usando um difratômetro de raios X da marca Bruker (EUA), modelo D8 Advance equipado com um detector LynxEye e software DIFFRAC.EVA V4. As análises foram realizadas no intervalo de 2 Theta de 0 a 60 com um passo de 0,02 graus e tempo de irradiação de 0,5 s por passo. A quantificação do grau de cristalinidade foi baseada na intensidade relativa de picos específicos e da região não cristalina (KIM et al., 2016; ALEXANDER, 1969). O grau de cristalinidade foi calculado através das equações 2 e 3.

$$\% \text{ Amorficidade} = \frac{\text{Área total} - \text{Área do pico}}{\text{Área total}} * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\% \text{ Cristalinidade} = 100 - \% \text{ Amorficidade} \quad (\text{Eq. 3})$$

1.2.5.4 Teste de Intumescimento

Três amostras de cada filme com dimensões de 5 mm de largura x 5 mm comprimento, previamente pesadas, foram imersas em recipientes contendo 20 mL de dimetilformamida (DMF) como solvente, selecionado por ser um solvente polar aprótico com afinidade pelos grupos polares presentes nas estruturas químicas dos componentes dos filmes, a 25 °C (THRING et al., 2004). Após 5 dias, os filmes foram retirados do solvente, e o excesso do mesmo foi retirado da superfície dos filmes com o auxílio de papel toalha, sendo os filmes pesados novamente.

A taxa de intumescimento (S%) foi calculada através da equação 4 (JIA et al., 2015):

$$S\% = \left[\frac{W - W_0}{W_0} \right] \times 100 \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo W = massa do polímero inchado (g) e W_0 = massa do polímero seco (g).

1.2.5.5 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O comportamento dinâmico-mecânico dos filmes foi avaliado utilizando um módulo DMA Thermal Analyzer, modelo Q800 (TA Instruments, EUA). As análises foram realizadas utilizando a garra de tensão para filmes. As dimensões dos corpos de prova foram 6,4 mm de largura x 5 mm de comprimento (distância entre as garras) x 0,65 mm de espessura. Os filmes foram previamente condicionados por 7 dias em dessecador com solução de MgCl_2 (umidade relativa 33,3 %). As condições experimentais foram: amplitude de oscilação de 20 μm , pré-carga de 0,01 Newton, 1 Hz de frequência, aquecimento de -100 °C até 240 °C, em uma taxa de aquecimento de 3 °C min^{-1} . As análises foram feitas em triplicata.

1.2.5.6 Análise de propriedades de Tração

Os ensaios foram realizados em um módulo DMA Thermal Analyzer, modelo Q800 (TA Instruments, EUA). Os filmes foram previamente condicionados por 7 dias em dessecador com solução de MgCl_2 (umidade relativa 33,33%). As dimensões dos corpos de prova dos filmes PU_{CO} ; $\text{LignoPU}_{\text{COLK10}}$; $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu10}}$ foram de 6,4 mm de largura x 5 mm de comprimento (distância entre as garras) x 0,65 mm de espessura.

Em função do não rompimento dos filmes formados a partir das PUs sintetizadas com 30 e 50% de LK e LK-Glu ($\text{LignoPU}_{\text{COLK30}}$; $\text{LignoPU}_{\text{COLK50}}$; $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu30}}$; $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}}$) nas dimensões citadas previamente, as dimensões dos corpos de prova desses filmes foram 1,5 mm x 5 mm x 0,66 mm.

Os experimentos foram realizados em modo de tensão, utilizando a garra de tensão para filmes. As condições experimentais foram: rampa de força de 1 N min^{-1} até 18 N, pré-carga de 0,001 N. Para cada amostra, as análises foram repetidas 6 vezes.

1.2.5.7 Análise de Ângulo de Contato

O ângulo de contato dinâmico entre a gota de água deionizada e a superfície dos filmes foi medido, a 25 °C, utilizando-se o goniômetro CAM 200 da KSV Instruments (Helsinki,

Finlândia), equipado com um software de análise de imagem CAM 2008. Uma gota de água deionizada (aproximadamente 5 μ L) foi depositada na superfície dos filmes (1 cm x 1 cm) que estavam fixados em uma lamínula de vidro. Os ângulos de contato, para ambos os lados da gota, foram calculados em função do tempo após 1 s de contato entre a gota e o substrato. Assim, em cada cálculo do ângulo de contato foram realizadas 200 medidas, coletadas individualmente a cada 1 s de intervalo.

1.2.6 Avaliação da Influência da temperatura nas sínteses das LignoPUs sobre as propriedades dos filmes formados, utilizando CO, LK ou LK-Glu como polióis e pMDI como isocianato

Com o intuito de avaliar o impacto nas propriedades dos filmes obtidos, diferentes temperaturas acima da ambiente foram consideradas durante a polimerização das LignoPUs sintetizadas usando 30 e 50% de LK e LK-Glu, respectivamente. Estas porcentagens foram selecionadas a partir das propriedades observadas para os filmes formados concomitantemente às reações ocorridas à temperatura ambiente.

Após o espalhamento das misturas reacionais nas placas de vidro, as mesmas foram colocadas em estufa, marca Quimis (Brasil), nas temperaturas de 50, 75 e 100 °C, e o procedimento e caracterizações posteriores seguiram o descrito nos itens 1.2.4 e 1.2.5.

1.3 Resultados e Discussão

1.3.1 Caracterização da Lignina Kraft Bruta (LKB), Lignina Kraft purificada (LK) e Lignina Kraft modificada com Glutaraldeído (LK-Glu)

Com o objetivo de retirar contaminantes oriundos do processo industrial, como açúcares e compostos inorgânicos, a lignina Kraft recebida (LKB) passou por uma prévia purificação (LK) para posteriormente ser utilizada na síntese de PUs com concomitante formação de filmes.

A LK foi também modificada com glutaraldeído (LK-Glu) com o objetivo de aumentar o número de sítios ativos da mesma frente a reação de síntese das lignopoliuretanas.

A Tabela 1 mostra os valores de umidade, cinzas, açúcares e lignina Klason da LK, LKB e LK-Glu, bem como a massa molar ponderal média (M_w), polidispersividade (M_w/M_n) e composição centesimal de carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre.

Outros procedimentos para purificação da LKB foram avaliados, como lavagem com NaOH e posterior precipitação com HCl, e lavagem com uma mistura de ciclohexano e etanol, todavia o procedimento que envolveu menos etapas, portanto menor custo, e que levou a um resultado tão satisfatório como os demais, foi a lavagem com água destilada à 70°C, sob agitação mecânica, por 1 h. Esse tratamento elevou a porcentagem de lignina Klason total em 5,7% comparado ao teor da LKB (Tabela 1).

Tabela 1 - Teores de umidade, cinzas, açúcares, análise elementar, Mw, Mw/Mn e lignina Klason para LKB, LK e LK-Glu

Análise	LKB	LK	LK-Glu
Umidade (%)	7,8 ± 0,6	3,8 ± 0,2	4,3 ± 0,4
Cinzas (%)	1,8 ± 0,1	0,12 ± 0,09	0,10 ± 0,05
C (%)	56,3	61,3	62,7
H (%)	5,1	5,6	7,2
N (%)	0,7	0,7	0
S (%)	2,5	1,8	0,7
O* (%)	33,5	30,4	29,2
Glicose (%)	3,000 ± 0,064	2,700 ± 0,004	ND**
Xilose (%)	2,600 ± 0,005	2,280 ± 0,002	ND**
Açúcares totais (%)	5,600 ± 0,005	4,980 ± 0,003	ND**
Lignina Klason Solúvel	8,3 ± 0,2	9,0 ± 0,8	9 ± 1
Lignina Klason Insolúvel	80 ± 2	85 ± 1	87 ± 3
Lignina Klason Total	88 ± 2	94 ± 1	96 ± 2
Mw (g mol⁻¹)***	1322	2331	4421
Mw/Mn***	1,5	2,0	4,0

*Determinação feita pela diferença após correção do valor das cinzas

**Não detectado

***Ligninas acetiladas

As principais impurezas encontradas em ligninas técnicas comerciais, como a Kraft, são cinzas e resíduos de carboidratos (CATETO et al., 2008). As cinzas na lignina Kraft podem estar relacionadas com o teor de sódio, oriundo do processo de polpação (SANTOS et al., 2014). O percentual de cinzas encontrado para LKB (1,8 ± 0,1%, Tabela 1) foi um pouco abaixo ao encontrado em outros estudos, em torno de 2-4% (WON; KIM, 2015; GILLESPIE et al., 2013).

Após o tratamento da LKB, o percentual de cinzas da mesma diminuiu para aproximadamente $0,10 \pm 0,05\%$, o que é importante para algumas aplicações de alto valor agregado que requerem baixos teores de cinzas, como na síntese de polímeros **(ROBERTS; KHAN, 1996)**.

As condições alcalinas do processo Kraft promovem a quebra de ligações da protolignina, ou seja, da lignina “in situ”, ligada ao tecido da planta, além da dissolução de fragmentos de lignina e subsequente recondensação. Todavia, nem todas as ligações do complexo lignina-carboidrato são rompidas, resultando em açúcares residuais nas ligninas isoladas por processos alcalinos **(CONSTANT et al., 2016)**. Além disso, carboidratos podem ficar “presos”, ou seja, não ligados covalentemente a lignina, mas podem ser arrastados durante a etapa de precipitação e secagem da mesma **(HUIJGEN et al., 2014)**. Na análise de HPLC, apenas glicose e xilose foram detectados nas ligninas avaliadas. A LKB apresentou $5,600 \pm 0,005\%$ de açúcares residuais e após a purificação este percentual reduziu para cerca de 5 % (Tabela 1). Esse valor é superior ao encontrado em trabalhos desenvolvidos por **GORDOBIL ET AL. (2015)** (3,4 % de açúcares totais) e Constant et al. (2016) (1,4 % de açúcares residuais) para ligninas Kraft extraídas de madeiras duras, por exemplo. Diferenças nestes valores são comuns em decorrência da variabilidade do tipo de matéria-prima e das condições usadas na polpação Kraft **(DEHNE et al., 2016)**. A presença de açúcares na LK não corresponde a uma limitação, pois os grupos hidroxila presentes nas respectivas estruturas químicas permitem a atuação como polióis na síntese das PUs, incorporando-se à estrutura química das mesmas **(WU et al., 2007; RIAZ et al., 2016)**.

Os valores de enxofre encontrados para lignina Kraft reportados na literatura encontram-se entre 1-2 % **(GORDOBIL et al., 2016)**, e os valores encontrados neste estudo para LKB foram ligeiramente superiores (2,5 %, Tabela 1). Pode ter contribuído para esse resultado, o fato de o processo Kraft utilizar sulfito de sódio (Na_2S) para deslignificar a madeira, e nesse caso, íons hidrossulfeto (HS^-), provenientes do Na_2S , reagem com sítios reacionais da lignina formando compostos do tipo benzil mercaptano, os quais podem se rearranjar formando intermediários cíclicos de sulfeto de etileno ($\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$) (Figura 19) **(GIERER; SMEDMAN, 1965)**. Ainda, durante o processo de precipitação da lignina Kraft, ácido sulfúrico é utilizado como licor de lavagem acidificado (pH entre 2,5 e 4,0) com o objetivo de ressuspender a lignina para posterior filtração e lavá-la para retirada de sódio e cinzas da mesma **(OHMAN, 2006)**. Essa é uma das etapas do processo *LignoBoost*, usado pela empresa Suzano, fornecedora da lignina Kraft usada, para precipitação da lignina **(NALI et al., 2016)**.

Isso pode ter deixado enxofre residual na lignina Kraft, o qual pode ser retirado em cerca de 28,6 % após a purificação com água e 62,6 % após reação de modificação com glutaraldeído (Tabela 1), melhorando as características dessa lignina para posterior aplicação na síntese de PUs.

Figura 19 - Processo Kraft - Reação íons hidrossulfeto (HS^-) com lignina na formação de compostos intermediários cíclicos de sulfeto de etileno.

Fonte: Adaptado de **GIEGER; SIEDMAN, 1965**.

A cromatografia de exclusão por tamanho foi utilizada para avaliar a M_w e M_w/M_n de LKB, LK e LK-Glu acetiladas. Os respectivos cromatogramas SEC encontram-se no Apêndice A. Conforme mencionado na parte experimental (Item 1.2.2.7) LKB, LK e a LK-Glu foram acetiladas previamente a realização das análises de ^1H RMN e SEC. Para a análise de SEC, essa acetilação é importante porque facilita a dissolução da lignina no eluente de análise, ou seja, THF. Além disso, a acetilação dificulta a agregação das macromoléculas através de interações intermoleculares entre grupos hidroxila, levando a cromatogramas que melhor refletem a massa molar média das macromoléculas, ou seja, não agregadas. Os espectros na região de infravermelho da LKB, LK e LK-Glu antes de serem acetiladas e após a reação de acetilação são mostrados no Apêndice B.

Fatores como natureza da matéria-prima, e principalmente, processo de extração, impactam a massa molar média da lignina, por isso existe uma grande diversidade de resultados reportados na literatura (**NEVÁREZ et al., 2011**). Para ligninas do tipo Kraft são esperados valores de massa molar média semelhantes ou até maiores ao encontrado neste estudo, pois em condições alcalinas, como no processo Kraft, reações de repolimerização podem ocorrer, aumentando o M_w das ligninas. Nesse caso, alguns grupos alfa-hidroxila da lignina formam intermediários metileno quinona que facilmente reagem com outros fragmentos de lignina, resultando em ligações metileno álcali estáveis (Figura 20) (**ISHIZU et**

al., 1958; VAN DER KLASHORST, 1989), o que leva a macromoléculas de maior massa molar média.

Figura 20 - Reação de repolimerização da lignina Kraft com intermediários metileno quinona.

Fonte: Adaptado de **SJOSTROM, 1993**.

Em trabalho publicado por **GORDOBIL et al. (2016)** os valores de Mw e Mw/Mn para lignina Kraft acetilada de eucalipto foram 2653 g mol⁻¹ e 2,5, respectivamente. As condições de análise envolviam dimetilformamida (DMF) como solvente e poliestireno como padrão. Já para **LOURENÇON et al. (2015)** os valores obtidos para esses parâmetros em amostra de lignina Kraft acetilada, também proveniente de eucalipto, foram de 3890 e 14,8. Nesse caso, foi utilizado THF como solvente e poliestireno como padrão, assim como no presente estudo.

O aumento observado no Mw de LK em relação a LKB pode ser atribuído a eliminação de moléculas de baixa massa molar na etapa de purificação. Com relação aos valores de massa molar média obtidas para a LK-Glu, foi possível observar um aumento significativo nos valores de Mw e Mw/Mn em relação à LK (Tabela 1). Esse aumento pode estar relacionado com a reação entre as hidroxilas alifáticas introduzidas pela modificação com o glutaraldeído, com outras duas moléculas de lignina, introduzindo um segmento hidrocarbônico (Figura 14), e levando a formação de uma macromolécula com maior massa molar média (**DE OLIVEIRA, 2014**). A agregação entre as macromoléculas foi extremamente dificultada pela acetilação dos grupos hidroxila, porém, como observado nos espectros das ligninas acetiladas (Apêndice B), apesar de haver aumento na intensidade da banda referente aos grupamentos carbonilas (1636-1760 cm⁻¹), a presença da vibração axial das hidroxilas (3300-3500 cm⁻¹) nas ligninas acetiladas evidencia que essa acetilação não foi completa, e agregação de moléculas em reduzidíssima extensão pode ter ocorrido (**D'ALMEIDA et al., 2005**).

Com relação aos percentuais de carbono e hidrogênio encontrados, foi possível observar um aumento dos mesmos na LK em relação à LKB e na LK-Glu em relação a LK. Este aumento

era esperado, tanto na etapa de purificação, que elevaria esses teores em função da retirada de contaminantes inorgânicos, quanto na etapa de modificação da lignina, uma vez que o glutaraldeído ($C_5H_8O_2$), utilizado para modificar a lignina é composto por carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), o que leva a aumento nos teores de carbono e hidrogênio bem como a massa molar média e no teor de OH na lignina **(DE OLIVEIRA, 2014)** (Figura 14).

Diferentemente dos teores de C e H, que aumentaram após a modificação da lignina com glutaraldeído, o teor de oxigênio (O) apresentou uma redução de LK para LK-Glu (Tabela 1). Considerando que açúcares não foram detectados em LK-Glu, esta variação pode ser decorrente da eliminação de açúcares residuais na LK-Glu.

A partir destes resultados, foi possível obter uma fórmula mínima para LK e para LK-Glu, são elas: $C_{2,69}H_{2,95}O_1$ e $C_{2,86}H_{3,93}O_1$ (para efeitos de cálculos os valores de Nitrogênio e Enxofre não foram considerados). Nesse cálculo, o percentual dos elementos (C, H e O) foi relacionado com a massa molar de cada elemento, resultando no número de mols presentes em cada percentual. Os mols de cada elemento foram divididos pelo menor número de mols encontrado (nesse caso, do oxigênio), gerando assim as fórmulas mínimas citadas. Deve-se salientar que as porcentagens de C, H e O também são resultantes dos açúcares presentes nas ligninas avaliadas, assim, as fórmulas mínimas geradas representam uma aproximação.

As fórmulas mínimas, em conjunto com os demais resultados apresentados no Item 1.3.1.2, foram utilizadas para estimar o número de hidroxilas presentes na estrutura das ligninas LK e LK-Glu.

1.3.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros na região de infravermelho das amostras de LKB, LK e LK-Glu estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Espectros de FTIR para LKB, LK e LK-Glu.

Os três espectros revelam as típicas bandas para lignina, como as deformações axiais O-H associadas aos grupos hidroxila (3400 cm^{-1}), as deformações axiais C-H das cadeias alifáticas CH_2 e CH_3 ($2936\text{-}2843\text{ cm}^{-1}$), e as várias vibrações do esqueleto dos anéis aromáticos ($1609\text{-}1511\text{ cm}^{-1}$) (EL MANSOURI; SALVADO, 2006). Na Tabela 2 estão representadas as principais bandas observadas nos espectros na região do infravermelho para lignina Kraft.

Tabela 2 - Principais bandas observadas para LKB, LK e LK-Glu

Nº de onda (cm^{-1})	Possíveis Atribuições
3400	Deformação axial O-H em lignina
2936	Deformação axial C-H em grupos metileno assimétrica
2843	Deformação axial C-H em grupos metileno simétrica
1720-1718	Deformação axial dos grupos carbonila conjugados
1676	Deformação axial dos grupos carbonila não conjugados
1615-1605	Vibração C-H de anel aromático
1516	Vibração C-H de anel aromático
1465	Estiramento C-O em lignina
1366	Vibração de deformação assimétrica da ligação C-H em CH_3 de grupos metoxilas
1326	Vibração de anel siringila
1205	Estiramento C-C e C-O em anel guaiacila

1116	Deformação de vibrações de ligações C-H em anel aromático tipo guaiacila e siringila e deformação de vibração de ligação C-O em álcool primário
1019-1045	Deformação de vibrações de ligações C-H em anel aromático (guaiacila > siringila) e deformação de vibração de ligação C-O em álcool primário e éter alifático
830	Vibração C-H na posição 2 e 6 de anel guaiacila

Fonte: **GARCIA et al., 2009; SUN et al., 2012; EL MANSOURI; SALVADO, 2006.**

Ligninas derivadas de madeiras duras apresentam diferentes quantidades de unidades guaiacila e siringila, enquanto madeiras menos duras apresentam uma estrutura constituída principalmente por unidades guaiacila com pequenas quantidades de siringila e apenas traços de unidades p-hidroxifenila (**BOERIU et al., 2004; DENCE, 1992**). A lignina Kraft usada no presente estudo é oriunda de madeira dura (Eucalipto), portanto observam-se bandas típicas das unidades siringila e guaiacila (1326, 1116, 1030 e 830 cm^{-1}). A presença de banda característica de unidades guaiacila mostra que a lignina Kraft possui sítios ativos para reações de polimerização, uma vez que são mais reativas, por possuírem as posições C-3 e C-5 do anel aromático livres para reagir com grupos OH (**MOUBARIK et al., 2013**).

Com relação a LK-Glu, tem-se que a modificação com glutaraldeído pode inserir cadeias hidrocarbônicas e grupos hidroxila na lignina (**SILVA et al., 2010; DE OLIVEIRA, 2014**). Estes grupos e estruturas não diferem daqueles já presentes na estrutura da lignina, contudo pode-se observar a intensificação de algumas bandas, como as referentes a deformações axiais C-H das cadeias alifáticas (2936 e 2843 cm^{-1}).

1.3.1.2 Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de prótons (^1H) é uma técnica utilizada no estudo de ligninas tanto em nível qualitativo como quantitativo (**FAIX et al., 1992**). Os diferentes prótons presentes na lignina podem ser utilizados para quantificar os numerosos elementos estruturais dessa macromolécula. Para isso, conforme mencionado no Item 1.2.2.7 LK e LK-Glu foram acetiladas previamente. A acetilação das amostras de lignina para análise de ^1H RMN é necessária porque além da presença do grupo éster facilitar a dissolução no meio, os sinais dos prótons dos grupos hidroxila podem não ser observados no espectro de ^1H RMN obtido no solvente CDCl_3 , todavia, os sinais dos prótons dos grupos acetato introduzidos podem ser detectados e associados às hidroxilas aromáticas e alifáticas.

A Figura 22 apresenta o espectro de ^1H da LK e LK-Glu acetiladas. Na Tabela 3 são apresentadas as possíveis atribuições dos picos presentes no espectro de RMN de ^1H das respectivas ligninas (Figura 22).

Figura 22 - Espectros de ^1H RMN da (a) LK- acetilada e (b) LK-Glu – acetilada (Solvente CDCl_3 , 256 varreduras).

Tabela 3 - Picos presentes no espectro de ^1H RMN para lignina e possíveis atribuições

Deslocamentos Químicos (ppm)	Possíveis Atribuições
6,25 – 7,90	Região aromática
5,75 – 6,25	H α em unidades β -O-4 e prótons etilênicos
5,20 – 5,80	H α em bezil-aril éteres
3,55 – 3,95	Metoxilas
2,20 – 2,50	Região de acetatos aromáticos
1,60 – 2,20	Região de acetatos alifáticos
< 1,60	Região alifática não oxigenada

Fonte: FAIX et al., 1992; GONÇALVES et al., 2000; DA SILVA, 2011.

O pico em 3,76 ppm corresponde aos prótons dos grupos metoxila, e os picos entre 6,2 e 7,2 ppm são referentes aos prótons aromáticos da lignina. Nas amostras de lignina Kraft analisadas, em 2,0 ppm é observado o pico dos acetatos alifáticos, e entre 2,1 e 2,2 o pico dos acetatos aromáticos. Estes picos estão relacionados, respectivamente, às hidroxilas alifáticas e aromáticas, que estão presentes na lignina antes da acetilação e que foram substituídas pelos grupos acetatos que puderam ser identificados no espectro de RMN ^1H .

Comparando os espectros da LK (Figura 22 a) e da LK-Glu (Figura 22 b) é possível verificar que os sinais principais estão presentes nos dois espectros. A diferença está no pico referente aos acetatos alifáticos (1,60 – 2,10 ppm) que se mostrou mais largo na LK-Glu do que na LK, indicando a introdução de grupos OH alifáticos nessa estrutura (Figura 22).

Considerando a fórmula mínima obtida pela análise elementar das ligninas (LK = $\text{C}_{2,69}\text{H}_{2,95}\text{O}_1$ e LK-Glu = $\text{C}_{2,86}\text{H}_{3,93}\text{O}_1$) e a integração dos sinais de hidrogênio do espectro do ^1H RMN, foi possível determinar o conteúdo de metoxilas, gerando a fórmula que tem como base as possíveis unidades C9 presentes na lignina: LK = $\text{C}_9\text{H}_{10,15}\text{O}_{1,51}(\text{OCH}_3)_{2,93}$ (Massa Molar = 233,14 g/mol) e LK-Glu = $\text{C}_9\text{H}_{13,6}\text{O}_{1,18}(\text{OCH}_3)_{3,03}$ (Massa Molar = 234,44 g/mol). Em seguida, as áreas obtidas pela integração da região dos acetatos aromáticos e alifáticos foram relacionadas à área total da integração dos sinais de hidrogênio do espectro do ^1H RMN e a fórmula C9 da LK e LK-Glu (GONÇALVES et al., 2000), resultando nas concentrações de hidroxilas reportadas na Tabela 4, em que são reportados também valores de outras ligninas Kraft derivadas de madeiras duras encontradas na literatura.

Tabela 4 - Comparação entre os teores de OH alifáticas, OH aromáticas e OH totais de LK e LK-Glu utilizadas neste estudo com outras ligninas Kraft derivadas de madeiras duras

Lignina	OH alifáticas (mmol g ⁻¹)	OH aromáticas (mmol g ⁻¹)	OH total (mmol g ⁻¹)	Método de análise
LK (Este estudo)	0,9	3,2	4,1	¹ H RMN
LK-Glu (Este estudo)	2,4	3,4	5,8	¹ H RMN
LK (GORDOBIL et al., 2016)	1,2	2,7	3,9	³¹ P RMN
LK (DEHNE et al., 2016)	1,5	3,2	4,7	³¹ P RMN
LK (TEJADO et al., 2007)	NI*	NI	6,5	¹ H RMN

*NI – Não Informado pelo autor

A lignina utilizada para síntese de polímeros deve possuir muitos sítios ativos para reação. No caso da síntese de PUs, isso se refere a número de OH disponível para reagir com os grupos isocianato. Na tabela 4 pode-se observar que o valor de OH total (4,1 mmol g⁻¹) encontrado para lignina Kraft neste estudo é próximo ao encontrado por **GORDOBIL et al. (2016)** (3,9 mmol g⁻¹) e **DEHNE et al. (2016)** (4,7 mmol g⁻¹), todavia se distancia do relatado por **TEJADO et al. (2007)** (6,5 mmol g⁻¹). Essas diferenças entre valores encontradas na literatura são comuns, devido a heterogeneidade da estrutura da lignina. Fatores como matéria-prima, nesse caso tipo de madeira dura, condições de extração e condições de análise impactam significativamente no resultado obtido (**CONSTANT et al., 2016**). Ressalta-se que, assim como nos outros estudos citados, o teor de OH aromática mostrou-se superior ao de OH alifática. Isto pode ser explicado pelas condições severas aplicadas durante a polpação Kraft, aliado a presença de íons hidrosulfeto (SH⁻), que levam a quebra das ligações éter no carbono beta que ligam os anéis aromáticos, resultando em um aumento na concentração de hidroxilas fenólicas (Figura 23) (**DUVAL; LAWOCO, 2014**).

Figura 23 - Mecanismo de reação evidenciando a clivagem da ligação éter na lignina Kraft na presença do íon hidrosulfeto.

Fonte: Adaptado de **SJOSTROM, 1993**.

A reação de LK com glutaraldeído provocou um aumento na concentração de hidroxilas alifáticas, elevando este valor de 0,9 para 2,4 mmol g^{-1} de OH alifáticas. Com relação as hidroxilas aromáticas, o valor se manteve praticamente o mesmo, Tabela 4.

É importante ressaltar que até onde se tenha conhecimento, o uso de glutaraldeído na modificação de lignina Kraft, foi uma abordagem inédita no que se refere ao uso da mesma na síntese de lignopoliuretanas.

1.3.1.3 Termogravimetria

Na Figura 24 são apresentadas as curvas TGA e DTG da LKB, LK e da LK-Glu. A decomposição térmica da lignina, sob atmosfera inerte, ocorre em uma ampla faixa de temperatura resultando em cerca de 30 a 50 % de produto carbonizado e uma elevada proporção de voláteis de baixa massa molar, a exemplo de compostos fenólicos como guaiacol e siringol (**JAKAB et al., 1993; SHEN et al., 2010**).

Figura 24 - Curvas de (a) TGA e (b) DTG da LKB, LK e LK-Glu em nitrogênio, vazão de 20 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A Tabela 5 apresenta os eventos térmicos, bem como a massa residual encontrada para as amostras de LKB, LK e LK-Glu na análise de TGA/DTG em atmosfera inerte.

Tabela 5 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para LKB, LK e LK-Glu em atmosfera de N₂

Lignina	Evento 1 (145-205 °C)		Evento 2 (205-490 °C)		Evento 3 (490-690 °C)	Resíduo (800 °C)
	T _{Máx} (°C)	T _{onset} (°C)	T _{Máx1} (°C)	T _{Máx2} (°C)	T _{Máx} (°C)	Massa (%)
LKB	179	298	360	--	576	26
LK	192	288	356	371	--	36
LK-Glu	151	205	242	319	--	39

O primeiro evento (pico de baixa intensidade), ocorreu na faixa de 145 a 205 °C, em todas ligninas analisadas. A perda de massa referente a esse evento foi de 2,5 % e 2,3 % para LKB e LK, respectivamente, sendo que a temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima foi de 179 e 192 °C, respectivamente (Figura 24 b). Essa perda pode estar relacionada principalmente à presença de hemiceluloses ligadas a lignina, uma vez que na literatura, são relatadas temperaturas em torno de 235 °C para a decomposição de hemiceluloses (**RAMIRES, 2010; TOLEDANO et al., 2015**). Conforme mencionado (Item 1.3.1), açúcares foram detectados na análise cromatográfica de LKB e LK (5,5 % e 5,0 %, respectivamente), os quais correspondem principalmente a açúcares provenientes de hemiceluloses. Outros autores associaram esse evento a presença de moléculas de baixa massa molar, solvente ou grupos sulfato que provém do processo de precipitação da lignina usando ácido sulfúrico (**LOURENÇON et al., 2015; HU et al., 2013**), e são citadas temperaturas em que a velocidade de perda de massa é máxima em torno de 150 a 180 °C. Conforme

observado no Item 1.3.1, tanto LKB quanto LK também apresentaram enxofre em sua composição (2,5 % e 1,8 %, respectivamente), o que pode ter contribuído para o aumento na intensidade desse segundo evento. Para LK-Glu, a temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima foi de 151 °C e a perda de massa referente a esse evento foi de apenas 0,3 %, ou seja, inferior ao observado em LK (Figura 24 a, Tabela 5). Esse resultado é corroborado pelos resultados encontrados na Tabela 1 do Item 1.3.1, que mostram a ausência de açúcares residuais na LK-Glu e um percentual de enxofre inferior (0,7 %) ao encontrado na LKB (2,5 %) e LK (1,8 %).

O evento em que ocorreu a maior perda de massa (45,6, 46,4 e 57,3 % para LKB, LK e LK-Glu, respectivamente, Figura 24 b) está associado à decomposição térmica da lignina, em que inicialmente ocorre a quebra das ligações éter entre as unidades aromáticas e logo após a quebra de ligações das cadeias alifáticas (**LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014; MONTEIL-RIVERA et al., 2013; ZHAO et al., 2009**).

O perfil de decomposição térmica apresentado pela LKB foi semelhante ao obtido para LK para esse evento, entretanto a LK-Glu apresentou diferenças em relação às outras ligninas (Figura 24 a). Para LK, houve o aparecimento de dois picos muito próximos, em 356 e 371 °C. Para a LK-Glu foram observados dois picos intensos e separados, em 242 e 319 °C. As curvas TGA de LKB, LK e LK-Glu (Figura 24 a) indicam a temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) das mesmas, 298, 288 e 205 °C, respectivamente. A introdução de cadeias alifáticas hidroxiladas em LK-Glu deslocou o início da decomposição para temperaturas menores, embora ainda em um alto valor.

Sob atmosfera de N₂ LKB, a LK e a LK-Glu apresentaram um percentual de massa residual de aproximadamente 26, 36 e 39 %, respectivamente (Figura 24 a). Esse resíduo refere-se principalmente a formação de carvão vegetal e uma alta fração de compostos aromáticos (**BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004; VELDEN et al., 2010**). Na literatura são reportadas massa residuais, sob atmosfera de N₂, para lignina Kraft acima de 40 % (**GORDOBIL et al., 2016**).

1.3.2 Filmes Poliuretânicos formados em sínteses ocorridas a partir de CO, LK ou LK-Glu como polióis e pMDI

Após diversos testes preliminares, os filmes lignopoliuretânicos (LignoPU_{COLK}; LignoPU_{COLK-Glu}) foram formados simultaneamente à síntese, à temperatura ambiente, na

ausência de solventes, na razão molar NCO/OH 1:1, substituindo 10, 30 e 50 % de CO por LK ou LK-Glu.

É importante salientar que apesar de o glutaraldeído livre apresentar toxicidade **(TAKIGAWA; ENDO, 2006)**, o mesmo é consumido na reação de hidroxialquilação da lignina, sendo este produto lavado exaustivamente antes da etapa de secagem, para eliminação de eventuais reagentes residuais. Testes preliminares de biocompatibilidade foram realizados (resultados não mostrados), e o filme formado a partir de 50 % de LK-Glu não demonstrou citotoxicidade em relação às células avaliadas (fibroblastos humanos presentes na pele).

As propriedades dos filmes foram avaliadas pelas técnicas de FTIR, MEV, TGA, DRX, Teste de intumescimento, DMA, Ensaio de Tração e análise de ângulo de contato.

1.3.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 25 mostra os espectros na região do infravermelho para as misturas reacionais (CO, LK ou LK-Glu e pMDI) imediatamente após a deposição na placa, e para o filme formado. A região de infravermelho apresentada vai de 4000 a 1620 cm^{-1} para melhor observação das principais regiões com as bandas características de PUs, ou seja, a 3050-3720 cm^{-1} , referente à região da vibração de estiramento N-H; a 2800-3000 cm^{-1} , referente a região de vibração de estiramento C-H e a 1665-1780 cm^{-1} , referente a vibração de estiramento da carbonila (C=O) em uretanos (amida I) **(GURUNATHAN et al., 2015)**.

Figura 25 - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, LK ou LK-Glu e pMDI) e dos filmes formados, na região de 4000 a 1620 cm^{-1} .

Os espectros da Figura 25 mostram que após a mistura dos reagentes (CO, LK ou LK-Glu e pMDI) e depósito na placa, nomeado como tempo 0 h, a banda referente ao grupo isocianato (NCO) ($2277\text{--}2272\text{ cm}^{-1}$), proveniente do pMDI, era intensa, não sendo mais observada no espectro do filme, indicando que todo isocianato reagiu com as hidroxilas do CO, LK ou LK-Glu. A banda em aproximadamente $3413\text{--}3354\text{ cm}^{-1}$ também mostrou-se intensa no tempo 0h, devido à presença dos grupos OH provenientes do CO, LK ou LK-Glu (Figura 25). Porém a intensidade dessa banda no filme diminuiu consideravelmente, e pode ser atribuída a vibração de estiramento da ligação N-H do grupo uretana (-O-CO-NH-) em aproximadamente $3341\text{--}3320\text{ cm}^{-1}$, e às hidroxilas aromáticas de LK ou LK-Glu, que são menos reativas que as alifáticas.

Através da análise dos espectros FTIR foi observado que aumentou o tempo necessário para o filme formado não apresentar a banda referente ao grupo isocianato conforme aumentou a concentração de LK (LignoPU_{COLK10} = 3 dias; LignoPU_{COLK30} = 7 dias e LignoPU_{COLK50} = 10 dias) ou de LK-Glu (LignoPU_{COLK-Glu10} = 2 dias; LignoPU_{COLK-Glu30} = 5 dias e LignoPU_{COLK-Glu50} = 8 dias), comparativamente a reação em que somente CO foi usado (PUco, 2 dias). Esse aumento no tempo pode ser atribuído a um maior impedimento estérico das hidroxilas presentes na lignina, o que retardaria a reação das mesmas com os grupos isocianato do pMDI (CHENG et al., 2012).

Entretanto, os filmes formados a partir de LK-Glu apresentaram menor tempo de polimerização em relação aos preparados com LK. Isso ocorreu, provavelmente, porque LK-Glu possui maior número de OH alifáticas em sua estrutura que LK, portanto, OH mais reativas e menos impedidas estericamente. Esse resultado mostra que a modificação química realizada na LK-Glu (reação de hidroxialquilação) atingiu o objetivo de aumentar a reatividade da lignina frente ao isocianato.

É preciso destacar que em um processo de obtenção de filmes via *casting* de soluções, primeiro é preciso sintetizar o polímero, o qual deve ser não entrecruzado, para viabilizar dissolução, e depois encontrar um solvente que dissolva o polímero sintetizado. Para PUs, em geral, esses solventes são orgânicos apróticos, de alto ponto de ebulição, como DMF (Ponto de ebulição – PE = $153\text{ }^{\circ}\text{C}$; ALI et al., 2014), dimetilacetamida (DMAc; PE = $165\text{ }^{\circ}\text{C}$; LUONG et al., 2016) e 1,4 Dioxano (PE = $101\text{ }^{\circ}\text{C}$; JIA et al., 2015). A vaporização desses solventes é lenta, o que aumenta o tempo de obtenção de filmes. Adicionalmente, aumenta o custo, e reduz o aspecto de sustentabilidade do processo.

De modo geral, os filmes PU_{CO}, LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu} apresentaram as mesmas bandas de transmissão (Apêndice C). Frequentemente, a inserção de lignina em PUs desloca bandas na região próxima a 1700 cm⁻¹, as quais representam carbonilas interagindo via ligações hidrogênio em domínios ordenados cristalinos, para números de onda maiores, referentes à carbonilas interagindo via ligações hidrogênio, mas em domínios não cristalinos e/ou carbonilas não envolvidas com ligação hidrogênio, na estrutura da PU (TAVARES et al., 2016; DE OLIVEIRA et al., 2015; ZHANG et al., 2015). Todavia esse efeito não foi observado nos filmes obtidos, pois os números de onda observados para a banda referente ao estiramento dos grupos carbonila da ligação uretânica (NH–CO–O) nos filmes PU_{CO}, LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu} foram relativamente próximos (Figura 25).

Como esperado, todas as bandas presentes no filme LignoPU_{COLK} estão presentes no filme LignoPU_{COLK-Glu}, uma vez que a modificação da lignina com glutaraldeído não insere grupos diferentes aos já presentes na estrutura da lignina (Item 1.3.1).

1.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica por varredura foi feita com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície (Figura 26) e da secção transversal (criofraturada) dos filmes (Figura 27).

A morfologia da superfície dos filmes foi semelhante para todos os filmes produzidos (Figura 26). Em todos eles, a superfície se mostrou homogênea e sem a presença de bolhas ou sulcos. Dessa forma, a Figura 26, mostra como exemplo a superfície do filme formado na síntese em que apenas CO foi usado como poliol (PU_{CO}), 30 % de LK (LignoPU_{COLK30}) e LK-Glu (LignoPU_{COLK-Glu30}). As demais superfícies não foram mostradas.

Figura 26 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes PU_{CO}, LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30}.

Já as micrografias das criofraturas dos filmes, mostradas na Figura 27, evidenciam uma mudança na morfologia dos mesmos à medida que aumenta a porcentagem de LK ou LK-Glu usada como polioli na síntese do PU.

Figura 27 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.

***Siglas:** PU_{co} = Filme com CO e pMDI; LignoPU_{colK} = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{colK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Enquanto o filme PU_{co} apresentou uma superfície de fratura mais lisa, os filmes contendo LK e LK-Glu apresentaram uma superfície com ondulações e sulcos, sugerindo diferentes tipos de mecanismos de fratura nos filmes com e sem lignina (Figura 27).

Com relação à superfície da criofratura dos filmes formados nas sínteses em que LK e LK-Glu foram usados nas mesmas concentrações, também é possível notar diferenças. A superfície da criofratura dos filmes formados em sínteses usando LK aparentam conter mais

sulcos e ondulações que a superfície da criofratura dos filmes formados em sínteses usando LK-Glu (Figura 27).

1.3.2.3 Termogravimetria

As curvas referentes a termogravimetria (TGA, DTG) dos filmes lignopoliuretânicos formados em sínteses usando LK ou LK-Glu ($\text{LignoPU}_{\text{COLK}}$ e $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu}}$) e do filme em que apenas CO foi utilizado (PU_{CO}) são apresentadas na Figura 28.

Figura 28 - Curvas de TGA (a) e (b) e DTG (c) e (d) dos filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI em atmosfera de N_2 , vazão de 50 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Números 1, 2 e 3 em (c) e (d) correspondem ao 1º, 2º e 3º evento, respectivamente.

***Siglas:** PU_{CO} = Filme com CO e pMDI; $\text{LignoPU}_{\text{COLK}}$ = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu}}$ = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Em geral, a decomposição térmica das PUs ocorre em 2 ou 3 estágios, e a composição dos produtos de decomposição depende da estrutura da PU em questão (**CHATTOPADHYAY; WEBSTER, 2009**). A maioria dos filmes preparados no presente estudo apresentaram três

estágios de perda de massa, com exceção dos filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, que apresentaram 2 estágios de perda de massa (Figura 28 c e d). A Tabela 6 apresenta os dados obtidos a partir da Figura 26 para os filmes LignoPUs e para PU_{CO}.

Tabela 6 – Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados nos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI em atmosfera de N₂

Filme	Evento 1 (300-370 °C)		Evento 2 (370-440 °C)	Evento 3 (440-565 °C)	Resíduo (900 °C)
	T_{onset} (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	Massa (%)
PU _{CO}	318	343	400	484	6,6
LignoPU _{COLK10}	315	347	398	477	7,1
LignoPU _{COLK-Glu10}	316	343	392	480	7,6
LignoPU _{COLK30}	315	343	380	468	16,4
LignoPU _{COLK-Glu30}	309	343	380	480	10,9
LignoPU _{COLK50}	316	363	--	473	24,7
LignoPU _{COLK-Glu50}	302	354	--	476	20,7

As curvas de DTG (Figura 28 c e d) mostraram que o primeiro evento relacionado com a quebra das ligações uretânicas do tipo (-HN-CO-O-) liberando CO, CO₂, aminas e aldeídos (SOMANI et al., 2003), apresentou um pico com temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima entre 343 e 347 °C para os filmes formados a partir de PUs sintetizadas sem lignina (PU_{CO}) e com 10 e 30% de LK e LK-Glu (LignoPU_{COLK10}; LignoPU_{COLK-Glu10}; LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30}). À medida que a lignina foi sendo adicionada a estrutura da PU, esse pico foi sendo incorporado ao pico referente ao segundo evento (LignoPU_{COLK50} = 363 °C; LignoPU_{COLK-Glu50} = 354 °C), o qual ocorreu no intervalo de temperatura de 370 a 440 °C, e que está relacionado ao início da decomposição dos segmentos flexíveis presentes, principalmente oriundos do CO. Foi possível observar na Figura 28 c e d. Com o aumento de segmentos rígidos na estruturas das PUs, a intensidade do pico referente a decomposição dos segmentos flexíveis foi decrescendo (CORCUERA et al., 2010).

O terceiro e último evento, onde ocorre a quebra de ligações do tipo C-C, C-O, C-H, C=C e C=O (CALLISTER, 1991; AZEVEDO, 2009), foi observado a temperaturas mais altas (de 440 a 565 °C), sendo que para o filme PU_{CO} a temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima foi a maior (484 °C), o que pode estar relacionado a maior cristalinidade desse material, conforme mencionado a seguir, embora pequenas diferenças tenham sido observadas (Tabela 6). Uma maior quantidade de energia é necessária para decompor regiões

com cadeias altamente ordenadas e unidas por forças intermoleculares mais intensas que no domínio não cristalino, o que pode ser detectado por termogravimetria (**SEVERIAN, 2005; MORGADO; FROLLINI, 2011**).

A curva TGA (Figura 28 a e b) mostra que os filmes apresentaram estabilidade térmica até em torno de 300 °C, evidenciando o caráter hidrofóbico dos mesmos, pois não foi observada perda de umidade. A estabilidade térmica das PUs está relacionada à presença na estrutura química das mesmas de segmentos rígidos (anéis aromáticos do pMDI e da LK ou LK-Glu), de segmentos flexíveis (introduzidos pelas cadeias flexíveis do CO), assim como a razão molar de um segmento em relação ao outro (**CORCUERA et al., 2010**). A temperatura inicial (T_{onset}) de decomposição dos filmes (Tabela 6) praticamente não foi alterada em função do uso de LK e LK-Glu na síntese das LignoPUs.

A curva de TGA (Figura 28 a e b) ainda revela que a incorporação de LK e LK-Glu nas PUs aumentou consideravelmente a porcentagem de massa residual dos filmes. Esse resíduo aumenta conforme a concentração de lignina aumenta na composição da PU, sendo essa massa residual referente principalmente à formação de carvão vegetal e uma alta fração de compostos aromáticos que não são decompostos em atmosfera inerte (**BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004; VELDEN et al., 2010**). Neste estudo, os filmes formados a partir 30 e 50 % de LK-Glu apresentaram um valor de massa residual um pouco inferior aos formados a partir de LK nas mesmas concentrações. Esse resultado provavelmente se deve ao fato de que, em uma mesma massa, LK possui maior teor de compostos aromáticos comparativamente a LK-Glu, devido aos grupos alifáticos introduzidos pela modificação química com glutaraldeído.

1.3.2.4 Difração de raios X

A cristalinidade dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de LK e LK-Glu (LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu}) e do filme em que apenas CO foi utilizado como poliol (PU_{CO}) foi avaliada por difração de raios X (Figura 29).

Figura 29 – Difratogramas de raios X para os filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.

***Siglas:** PU_{CO} = Filme com CO e pMDI; LignoPU_{COLK} = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

O aparecimento de um pico bem definido em $2\theta = 19,7^\circ$, revela a formação de regiões ordenadas nos filmes produzidos (Figura 29). A Tabela 7 mostra os índices de cristalinidade (ICr %) obtidos para os filmes. Eles foram calculados pela diferença na intensidade de picos específicos, correspondentes a domínios cristalinos, e da região não cristalina (KIM et al., 2016; ALEXANDER, 1969).

Tabela 7 - Índice de cristalinidade (ICr) dos filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI

Filme	ICr (%)	PU _{CO} ICr= 41%	Filme	ICr (%)
LignoPU _{COLK10}	40		LignoPU _{COLK-Glu10}	37
LignoPU _{COLK30}	36		LignoPU _{COLK-Glu30}	28
LignoPU _{COLK50}	35		LignoPU _{COLK-Glu50}	13

A cristalinidade de PUs é usualmente relacionada à ordenação dos segmentos rígidos, no caso de PU_{CO} correspondendo aos segmentos oriundos de pMDI (MISHRA; MAITI, 2011). A substituição de parte de CO por LK e LK-Glu na síntese das PUs promoveu a diminuição de domínios ordenados nos filmes lignopoliuretânicos, devido a não linearidade e a complexidade estrutural de LK e LK-Glu, o que dificulta a ordenação dos segmentos rígidos oriundos de LK/pMDI ou de LK-Glu/pMDI. A ordenação passa a ser praticamente dos segmentos rígidos provenientes de pMDI ligados aos segmentos flexíveis oriundos de CO, os quais diminuem proporcionalmente com o aumento da proporção de LK ou LK-Glu usada. (Figura 29, Tabela 7).

O filme LignoPU_{COLK-Glu10} apresentou uma queda na cristalinidade em relação ao filme LignoPU_{COLK10} de 7,5 %, enquanto que o filme LignoPU_{COLK-Glu50} apresentou uma diminuição na cristalinidade de 62,8 % em relação ao filme LignoPU_{COLK50}. O “macromonômero” LK-Glu tem massa molar média superior à de LK (Tabela 1), assim como maior complexidade estrutural, o que dificulta ainda mais a ordenação de segmentos rígidos oriundos de LK-Glu/pMDI.

Li et al (1996) sintetizaram uma série de PUs segmentadas a partir de policaprolactonas (PCL) com diferentes massas molares médias, 1,4 Butanodiol (BD) e MDI e observaram ICr's que variaram de 11 a 60 %, sendo essa avaliação feita pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os I_c's observados no presente estudo (Tabela 7), encontram-se nessa faixa. No entanto, na comparação deve-se levar em conta a diversidade das variáveis que levam a formação de regiões cristalinas em cada tipo de PU, como matérias-primas usadas, temperatura, catalisador, técnica usada para avaliar cristalinidades.

1.3.2.5 Teste de Intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado com o objetivo de avaliar a taxa de intumescimento ($S\%$) dos filmes lignopolíuretânicos formados a partir de LK ou LK-Glu (LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu}) e do filme em que apenas CO foi usado como poliols (PU_{CO}). Diversos fatores devem ser levados em consideração durante a avaliação da taxa de intumescimento dos materiais, por exemplo, as condições reacionais (que podem ou não favorecer entrecruzamento), as estruturas dos reagentes envolvidos na polimerização, a cristalinidade do material, a intensidade da interação do solvente com o polímero que constitui o filme. A análise criteriosa desses fatores é importante, pois dependendo do contexto dos fatores citados, o valor obtido, pode não indicar entrecruzamento consequente de ligação química entre cadeias, mas pode ser um reflexo do volume livre existente entre cadeias individuais.

A Figura 30 mostra o gráfico de taxa de intumescimento dos filmes ($S\%$), assim como a coloração das soluções de DMF após o término do teste.

Figura 30 - (a) Taxa de Intumescimento (S%) dos filmes formados e (b) Soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) PU_{CO}; (2) LignoPU_{COLK10}; (3) LignoPU_{COLK-Glu10}; (4) LignoPU_{COLK30}; (5) LignoPU_{COLK-Glu30}; (6) LignoPU_{COLK50} e (7) LignoPU_{COLK-Glu50}.

***Desvios-padrão:** [De $\pm 0,6$ (LignoPU_{COLK30}) a $\pm 6,8$ (LignoPU_{COLK-Glu50})].

***Siglas:** PU_{CO} = Filme com CO e pMDI; LignoPU_{COLK} = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

O filme PU_{CO} apresentou a maior taxa de intumescimento (151 ± 2 %) dentre os filmes avaliados, isso se deve ao fato de suas cadeias possuírem maior afastamento entre si e maior flexibilidade, o que viabiliza maior volume livre para acomodar moléculas de solvente (SOMANI et al., 2006), comparativamente aos outros filmes. LignoPU_{COLK10}, LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50} apresentaram valores de taxas de intumescimento de 107 ± 1 , $77,0 \pm 0,6$ e $70,0 \pm 3,6$ %, respectivamente (Figura 30 a). Esse resultado mostra que a inserção de estruturas típicas de LK na estrutura química das PUs ocasionou uma diminuição na capacidade dos filmes de absorver o solvente DMF.

Levando em consideração que a temperatura em que ocorreu à síntese dessas PUs (25 °C), em geral, não favorece o entrecruzamento de cadeias, o que se presente impacta o intumescimento, se tem como indicação que o decréscimo na taxa de intumescimento deve estar relacionado à inserção de estruturas volumosas, como as da LK ou LK-Glu, na estrutura química da PU, o que resulta em menos espaço para moléculas de solventes, como o DMF, se alojarem.

Os filmes LignoPU_{COLK-Glu10}, LignoPU_{COLK-Glu30} e LignoPU_{COLK-Glu50} apresentaram valores de taxas de intumescimento de $95,0 \pm 3,8$, 72 ± 5 e $54,0 \pm 6,8$ % respectivamente, ou seja, uma diferença de 11,2, 6,5 e 22,8 % em relação à observada para LignoPU_{COLK10}, LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50}, respectivamente (Figura 30 a). Ademais, os filmes LignoPU_{COLK-Glu} mostraram, mesmo que próximos, menores ICR's (Tabela 7, Item 1.3.2.4) em comparação a LignoPU_{COLK}.

LignoPU_{COLK-Glu50}, por exemplo, apresentou o menor ICr (13 %, Tabela 7) entre os filmes avaliados, e simultaneamente a menor $S\%$ ($54,0 \pm 6,8\%$). Um decréscimo na $S\%$ foi observado conforme aumenta a cristalinidade, em função da ordenação das cadeias da região cristalina, o que dificulta a penetração do solvente (**MILLER-CHOU; KOENIG, 2003**).

A coloração das soluções de DMF após o término do teste de intumescimento, mostrada na Figura 30 b, revela um escurecimento da solução conforme o acréscimo da concentração de LK usado na síntese. Isto pode ter sido causado pela solubilização de PUs de menor massa molar média presentes no filme. Esse resultado também foi observado por **JIA et al. (2015)**, ao produzir filmes poliuretânicos utilizando na síntese lignina extraída de madeira por solvente orgânico, MDI, 1,4 dioxano como solvente trietilamina (TEA) como catalisador.

As soluções de DMF dos filmes formados em sínteses utilizando LK-Glu são mais claras, comparativamente as soluções de DMF dos filmes formados a partir de LK nas mesmas concentrações, principalmente as soluções de DMF dos filmes formados a partir de 50 % de LK e LK-Glu (Figura 30 b). A maior massa molar média de LK-Glu comparativamente a LK, leva a PUs de maior massa molar média, com menor solubilidade em DMF.

1.3.2.6 Ângulo de contato

Na Figura 31 estão apresentados os ângulos medidos no instante em que a gota se depositou nos filmes (ângulo de avanço - AA) e no final da análise (ângulo de recuo - AR).

Figura 31 - Ângulo de avanço, AA e Ângulo de recuo, AR para os filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK ou LK-Glu, CO e pMDI.

***Desvios-padrão:** AA = [De $\pm 0,7$ (LignoPU_{COLK30}) a $\pm 5,5$ (PU_{co})]; AR = [Desvios padrão de $\pm 0,05$ (LignoPU_{COLK10}) a $\pm 5,7$ (LignoPU_{COLK30})]

***Siglas:** PU_{co} = Filme com CO e pMDI; LignoPU_{COLK} = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Quando o AC (θ) for maior que 90° , a superfície é considerada hidrofóbica, e quando θ for menor que 90° , é considerada hidrofílica. Quando o AC varia entre 30 e 90° , a superfície é hidrofílica, porém com um grau de hidrofilicidade considerado como intermediário. Os materiais que possuem θ superior a 140° são chamados superhidrofóbicos, e os que possuem $\theta \approx 0^\circ$, são chamados superhidrofílicos (LUZ et al., 2008). O resultado do AA e AR (Figura 31) mostra que tanto a presença de estruturas típicas de LK quanto de LK-Glu na estrutura química da PU, conferiram um caráter menos hidrofóbico aos filmes, uma vez que conforme a concentração aumentou, o AA apresentou uma tendência a diminuição em relação à PU_{co}, principalmente nos filmes formados concomitantemente a PUs sintetizadas a partir de 30 e 50 % de LK e LK-Glu. Esse resultado indica a presença de um maior número de grupos polares voltados para a superfície dos filmes lignopoliuretânicos, possivelmente procedentes das estruturas típicas de lignina presentes. No entanto, em função do AA ser muito próximo de 90° , todos os filmes podem ser considerados como tendo superfície hidrofóbica.

Os filmes formados em sínteses em que LK-Glu foi usado como poliol não apresentaram diferenças significativas em relação aos filmes formados em sínteses em que LK foi usado, uma vez que tanto os valores de AA quanto os de AR foram semelhantes.

A histerese do AC, ou seja, a diferença entre AA e AR, foi de 14° para PU_{co}, 6° para LignoPU_{COLK10}, LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK50}, 8° para LignoPU_{COLK-Glu50} e 9° para LignoPU_{COLK30},

indicando que o uso de LK e LK-Glu como polioli na síntese das PUs levou a formação de superfícies mais lisas e homogêneas, comparativamente a PU_{CO}.

1.3.2.7 Análise Dinâmico-Mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) fornece informações a respeito do módulo de elasticidade ou armazenamento (E'), do módulo de dissipação viscosa ou perda (E''), e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma solitação dinâmica. As propriedades dinâmico-mecânicas dos filmes são determinadas pelas propriedades de seus componentes, pela morfologia e pela natureza da interação entre seus componentes (DE PAIVA; FROLLINI, 2001).

A Figura 32 apresenta as curvas $\tan\delta$ versus temperatura para os filmes formados simultaneamente à síntese de PUs realizadas a partir de CO, LK e LK-Glu e pMDI.

Figura 32 – Curvas de (a) $\tan\delta$ para os filmes poliuretânicos (PU_{CO}, LignoPU_{COLK10}, LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK50}), (b) $\tan\delta$ para os filmes LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK50} em escala $\tan\delta$ reduzida, (c) $\tan\delta$ para os filmes lignopoliuretânicos (LignoPU_{COLK-Glu10}, LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK-Glu50}) e (d) $\tan\delta$ para os filmes LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK-Glu50} em escala $\tan\delta$ -reduzida.

***Símbolos:** PU_{CO} = Filme com CO e pMDI; LignoPU_{COLK} = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

A Figura 32 a mostra na curva de Tan- δ , a presença de apenas um pico nas amostras dos filmes formados a partir de PU_{CO} e LignoPU_{COLK10}, os quais são relativamente estreitos, indicando que são decorrentes de relaxamento de segmentos com estrutura química relativamente similar. Já os filmes contendo 30 e 50 % de LK apresentaram na curva de Tan- δ dois picos (Figura 32 b), porém menos intensos e mais largos que os observados para os filmes PU_{CO} e LignoPU_{COLK10} (Figura 32 a). Nesse caso, infere-se que o primeiro pico observado para as amostras LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50}, em 52,3 e 96,2 °C, respectivamente, refere-se à primeira T_g , proveniente de movimentos de rotação em torno de ligações simples nos segmentos flexíveis oriundos de CO, e que o segundo pico, em 193,3 e 192,7 °C, para LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50}, respectivamente, refere-se à segunda T_g proveniente de movimentos de rotação em torno de ligações simples nos segmentos rígidos oriundos de pMDI e LK (LOPES et al., 2012; ASENSIO et al., 2019). Ainda na Figura 32 b, a amostra LignoPU_{COLK30} apresentou uma relaxação β em torno de - 40 °C, ou seja, rotações em torno de ligações simples que ocorreram antes daquelas envolvendo segmentos, e que caracterizam a T_g (LORANDI et al., 2016). (LORANDI et al., 2016).

Com relação aos filmes formados simultaneamente a PUs sintetizadas com LK-Glu, é possível observar que o filme LignoPU_{COLK-Glu10} apresentou na curva Tan- δ dois picos menos intensos, assim como o filme LignoPU_{COLK-Glu30} (Figura 32 c). O primeiro pico (26 e 56 °C, para LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu30}, respectivamente) foi atribuído a T_g relacionada aos domínios flexíveis oriundos do CO e o segundo pico (147 e 143 °C, para LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu30}, respectivamente) à T_g relacionada aos domínios rígidos oriundos do pMDI e de LK-Glu. Os domínios flexíveis dos polímeros possuem T_g em temperaturas mais baixas que os rígidos, e conferem propriedades visco-elásticas, absorção e dissipação de energia para as poliuretanas. Já os domínios rígidos possuem T_g muito superior aos dos domínios flexíveis, em geral acima de 100 °C (CINELLI et al., 2013). A presença de domínios rígidos em poliuretanas segmentadas é muito importante para suas propriedades mecânicas, uma vez que esses domínios agem como entrecruzamentos físicos para o segmento flexível, permitindo maior elasticidade para o material (LI et al., 1996). É importante salientar que a decomposição térmica dos filmes considerados inicia acima de 300 °C (Tabela 6) e que as curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC, não mostradas) não exibiram picos endotérmicos, o que poderia caracterizar a fusão de domínios cristalinos na faixa de temperatura em que os segundos picos apareceram nas curvas Tan- δ dos filmes LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu} (Figura

32). Sendo assim, pode-se afirmar que esse segundo pico se refere à transição vítrea das fases rígidas dessas LignoPUs.

A Tabela 8 apresenta os valores de T_g obtidos para filmes preparados neste estudo.

Tabela 8 - T_g (pico Tan- δ) para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI

Pico	T_g (°C)			
	PU _{CO}	LignoPU _{COLK10}	LignoPU _{COLK30}	LignoPU _{COLK50}
1°	8	15	52	96
2°	---	---	93	193
		LignoPU _{COLK-Glu10}	LignoPU _{COLK-Glu30}	LignoPU _{COLK-Glu50}
1°		26	56	97
2°		147	...143	---

A presença de estruturas típicas de ligninas, em substituição às do ácido ricinoleico presente no óleo de mamona, torna a movimentação de segmentos mais difícil, levando a filmes mais rígidos. À medida que aumenta o teor destas estruturas oriundas da lignina, pode ocorrer uma segregação de fases (*soft* e *hard*). A presença da fase rígida devido à introdução de LK e LK-Glu na formulação da poliuretana interferiu na T_g da fase flexível (1° pico), provocando um deslocamento para maiores temperaturas, comparativamente a PU_{CO} (Tabela 8).

Na Figura 32 a ainda é possível observar um alargamento no 1° pico das curvas LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50}, indicando que os segmentos envolvidos na relaxação não eram tão similares estruturalmente como os de PU_{CO} e LignoPU_{COLK10}. O 2° pico observado para LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50} é menos intenso que o 1°, indicando o relaxamento de uma menor quantidade de segmentos rígidos, comparativamente aos segmentos flexíveis que geraram o 1° pico (Figura 32 b). Esta diferença de intensidades pode ser explicada pelos seguintes fatos: estes filmes apresentaram cristalinidade; os domínios cristalinos são principalmente constituídos por segmentos rígidos, ou seja, segmentos rígidos estão distribuídos entre regiões cristalinas e não cristalinas; o 2° pico foi gerado por segmentos rígidos presentes somente nos domínios não cristalinos.

SAITO et al. (2013) também observaram o aparecimento de duas T_g s na síntese de lignopoliuretanas que geraram termoplásticos. Na síntese em questão foram usados solvente

e catalisador, além de temperaturas acima da ambiente (80 e 100 °C). As T_g s encontradas foram em torno de -17 e 170°C.

A Figura 32 c mostrou que a utilização de apenas 10 % de LK-Glu, foi suficiente para ocasionar segregação de fases. Destaca-se que LK-Glu, usada na síntese de LignoPU_{COLK-Glu10}, apresentou massa molar média superior a LK (Tabela 1, Item 1.3.1), usada na síntese de LignoPU_{COLK10}, o que pode ter levado a segmentos rígidos mais extensos quando LK-Glu foi usada, favorecendo o surgimento de fase rígida.

Assim como nos filmes LignoPU_{COLK}, a intensidade do 2º pico observado para LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu30} é menor que a do 1º, indicando o relaxamento de uma menor quantidade de segmentos rígidos, comparativamente aos segmentos flexíveis que geraram o 1º Pico (Figura 32 d). Essa diferença de intensidade, como explicado anteriormente, pode estar ligada ao fato de que parte dos segmentos rígidos desses filmes pode estar nos domínios cristalinos dos mesmos, uma vez que os domínios cristalinos são em sua maioria constituídos por segmentos rígidos (**MISHRA; MAITI, 2011**) e o 2º pico observado na curva de Tan- δ , atribuído a transição vítrea, se refere apenas aos segmentos rígidos dos domínios não cristalinos dos filmes.

O filme LignoPU_{COLK-Glu50}, ao contrário do filme LignoPU_{COLK50}, apresentou apenas um pico, largo, na curva de Tan- δ (Figura 32 c). Este resultado indica que as fases rígidas e flexíveis se misturaram neste filme, sendo a largura do mesmo decorrente da heterogeneidade estrutural dos segmentos rígidos e flexíveis cujos relaxamentos o originaram.

Os valores de T_g referentes aos segmentos flexíveis das PUs foram próximos nas proporções de 30 e 50 % de lignina sendo ela modificada com glutaraldeído ou não (Tabela 8). Os filmes gerados simultaneamente à síntese de PUs realizadas a partir de 10 % de LK e LK-Glu apresentaram diferença maior sendo que em LignoPU_{COLK-Glu10} a primeira T_g foi deslocada para temperatura superior (26 °C) comparada a LignoPU_{COLK10} (15 °C) (Tabela 8). Já os valores de T_g referente aos domínios rígidos (2º pico) foram semelhantes entre os filmes formados a partir de LK-Glu (147 e 143 °C para LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu30}, respectivamente) e com LK (193 e 192 °C para LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50}, respectivamente).

A Figura 33 mostra E' para os filmes lignopolíuretânicos formados a partir de LK e LK-Glu em diferentes temperaturas (-75 °C e 25 °C).

Figura 33 - Módulo de armazenamento (E') para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI nas temperaturas de -75 e 25 °C.

***Símbolos:** PU_{co} = Filme com CO e pMDI; LignoPU_{co}LK = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{co}LK-Glu = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

A introdução da LK e LK-Glu na estrutura das PUs, além de deslocar as T_g s referente aos domínios flexíveis, levou a um aumento no módulo de armazenamento (E') dos filmes, tornando-os mais rígidos e dificultando a movimentação dos segmentos de cadeias, comparativamente a PU_{co}. Na temperatura de -75 °C, ou seja, uma temperatura baixa o suficiente para esses materiais se encontrarem em seu estado vítreo, todos os filmes produzidos apresentaram valores de E' na ordem de 1000 MPa. Nessa temperatura, os filmes formados a partir de LK-Glu exibiram valores de E' próximos e/ou superiores que os formados a partir de LK.

Na temperatura ambiente (25 °C), os valores de E' observados foram inferiores para os filmes PU_{co}, LignoPU_{co}LK₁₀ e LignoPU_{co}LK-Glu₁₀ (Figura 33). O resultado mencionado é decorrente do fato que esses filmes já se encontravam no estado flexível, uma vez que os valores da $T_{g\ 1^\circ\ pico}$ observados para esses filmes estão abaixo ou próximas de 25 °C (Tabela 8). Os filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK e LK-Glu apresentaram valores para a $T_{g\ 1^\circ\ pico}$ superiores a 25 °C (Tabela 8), e, portanto, ainda estavam no estado rígido à temperatura ambiente, por isso os valores de E' observados para esses filmes foram mais altos. Isso evidencia o efeito de enrijecimento causado pela inserção de estruturas típicas de LK ou LK-Glu na estrutura das PUs.

Na temperatura ambiente, apenas o filme LignoPU_{co}LK-Glu₁₀ apresentou valor de E' significativamente superior aos filmes formados a partir de LK (86 %, Figura 33). Essas PUs estavam no estado flexível, como mencionado, sendo que nesse estado, onde existe rotação em torno de ligações simples presentes nos segmentos que constituem as cadeias dos domínios não cristalinos, foi possível perceber de forma mais acentuada o efeito do aumento

da massa molar média e do volume de estruturas da LK-Glu, que resultou no aumento de E' da amostra LignoPU_{COLK-Glu10} em relação à LignoPU_{COLK10}.

O módulo de armazenamento de filmes pode ser um indicativo de grau de entrecruzamento, uma vez que ligações cruzadas entre segmentos dificulta o movimento rotacional das ligações químicas simples que os constituem, tornando o material mais rígido. Conforme discutido no Item 1.3.2.5, a inserção de LK e principalmente, LK-Glu, na estrutura das PUs, ocasionou uma diminuição na taxa de intumescimento (%S) dos filmes (Figura 30 a). Como citado anteriormente, diversos fatores, podem influenciar na avaliação de %S, alguns exemplos são: a cristalinidade, a presença ou não de ligações cruzadas, a interação do polímero com o solvente em função do tipo de estruturas existentes, entre outros.

Os filmes LignoPU_{COLK-Glu10}, LignoPU_{COLK-Glu30} e LignoPU_{COLK-Glu50} apresentaram uma redução no valor de %S de 11,2, 6,5 e 22,8 % em relação à observada por LignoPU_{COLK10}, LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50}, respectivamente (Figura 30 a). Com relação aos valores de E' observados para esses materiais a 25 °C, a mesma do teste de intumescimento, verificou-se que as amostras LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu50} tiveram um aumento de 86 e 5 % em relação a LignoPU_{COLK10} e LignoPU_{COLK50}. Já a amostra LignoPU_{COLK-Glu30} apresentou uma redução de 17 % no valor de E' comparativamente a LignoPU_{COLK30}.

Os resultados obtidos para %S e E' , indicaram que o resultado da %S está relacionado a inserção de estruturas volumosas, como as da LK e LK-Glu, na estrutura da PU, resultando em menos espaço para moléculas de DMF se alojarem, independentemente de ter ocorrido entrecruzamento ou não.

O aumento na rigidez dos materiais pode modificar o mecanismo de fratura, e consequentemente o aspecto da superfície da mesma, deixando-a mais rugosa (**NAIR et al., 2010**). No item 1.3.2.2 (MEV), a superfície de fratura dos filmes em que LK e LK-Glu foram utilizados como reagentes em maiores proporções (30 e 50 %, Figura 27) apresentaram mais sulcos e ondulações, em relação aos filmes em que LK e LK-Glu não foram utilizados ou foram utilizados em baixa proporção (10 %). Esse resultado corrobora com o observado para os valores de E' dos filmes LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, os quais se mostraram superiores, principalmente a 25 °C, aos dos filmes PUco, LignoPU_{COLK10} e LignoPU_{COLK-Glu10}, indicando maior rigidez nos materiais em que LK e LK-Glu se encontram em maior concentração (30 e 50 %).

1.3.2.8 Propriedades de Tração

A Figura 34 apresenta os resultados de resistência a tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos preparados a partir de LK e LK-Glu (LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu}) e do filme em que apenas CO foi utilizado como polioli (PU_{CO}). É importante salientar que os filmes formados a partir de 30 e 50% de LK ou LK-Glu não romperam nas mesmas condições dos outros filmes, sendo assim, houve a necessidade de diminuir a largura desses filmes para conseguir avaliar as propriedades de tração (Item 1.2.5.6).

Figura 34 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e pMDI.

***Desvios-padrão:** Resistência a ruptura = [$De \pm 0,1$ (LignoPU_{COLK10}) a $\pm 1,5$ (LignoPU_{COLK50})], módulo de Young = [$De \pm 0,1$ (PU_{CO}) a $\pm 34,6$ (LignoPU_{COLK-Glu50})] e alongamento na ruptura = [$De \pm 0,1$ (LignoPU_{COLK-Glu50}) a $\pm 3,0$ (LignoPU_{COLK-Glu10})].

***Siglas:** PU_{CO} = Filme com CO e pMDI; LignoPU_{COLK} = Filme com CO, Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

A presença de estruturas típicas da lignina na estrutura química da poliuretana impactou positivamente a resistência à tração. O filme PU_{CO} apresentou resistência a tração extremamente baixa ($0,3 \pm 0,1$ MPa), e para o filme LignoPU_{COLK-Glu50} se obteve um resultado de $23 \pm 0,8$ MPa. Essa diferença praticamente aparece a partir do filme LignoPU_{COLK30}, uma vez

que o valor obtido para LignoPU_{COLK10} não foi muito diferente ao do filme PU_{CO}. A análise de tração foi realizada à temperatura ambiente (25 °C), e nessa temperatura, conforme os resultados da análise de DMA, PU_{CO} e LignoPU_{COLK10} estavam em seu estado flexível ($T_{g\ 1^o\ pico\ PU_{CO}} = 8\ ^\circ C$; $T_{g\ 1^o\ pico\ LignoPU_{COLK10}} = 15\ ^\circ C$, Tabela 8), enquanto que os filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK estavam em seu estado rígido ($T_{g\ 1^o\ pico\ LignoPU_{COLK30}} = 52\ ^\circ C$; $T_{g\ 1^o\ pico\ LignoPU_{COLK50}} = 96\ ^\circ C$, Tabela 8). Assim, os valores obtidos para resistência à ruptura para as amostras no estado flexível foram inferiores aos obtidos para as amostras no estado vítreo (Figura 34 a).

Com relação a resistência a tração dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK-Glu, é possível observar na Figura 34 a, que os filmes LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu50} mostraram um aumento na resistência à ruptura de 70,6 e 19,5 % em relação aos filmes formados nessas mesmas proporções, porém utilizando LK (Figura 34 a). As OH alifáticas inseridas na estrutura de LK-Glu, oriundas do glutaraldeído, levaram a reações dessas macromoléculas entre si, levando a “macromônômeros” de maior massa molar média, comparativamente a LK e, portanto, a PUs de maior massa molar média e enriquecidas com segmentos rígidos (ver discussão itens 1.3.1 e 1.3.1.2), o que pode justificar a maior resistência destes filmes.

Fatores como presença de cristalinidade e densidade de entrecruzamento também podem levar a um aumento na resistência a ruptura de materiais (TROVATI et al., 2010). Os filmes LignoPU_{COLK-Glu} apresentaram menores ICr que os filmes LignoPU_{COLK} (Item 1.3.2.4), o que indica que este fator não influenciou no aumento nos valores de resistência à ruptura dos filmes LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu50} (Figura 34 a) comparado aos filmes produzidos nessas mesmas proporções, porém com LK. O teste de intumescimento, mostrou uma redução na taxa de intumescimento dos filmes LignoPU_{COLK-Glu} em relação aos filmes LignoPU_{COLK} (Item 1.3.2.5), confirmando a menor disponibilidade de volume livre nos filmes LignoPU_{COLK-Glu}, devido ao maior volume introduzido na estrutura química da PU, o que corrobora com os resultados de resistência à tração.

Novamente, é importante salientar que a análise de tração foi realizada à temperatura ambiente (25 °C) e que nessa temperatura nos domínios não cristalinos, o filme LignoPU_{COLK-Glu10} estava passando do estado vítreo para o flexível ($T_{g\ 1^o\ pico\ LignoPU_{COLK-Glu10}} = 26\ ^\circ C$, Tabela 8), enquanto que os filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK-Glu estavam em seu estado rígido ($T_{g\ 1^o\ pico\ LignoPU_{COLK-Glu30}} = 56\ ^\circ C$ e $T_{g\ 1^o\ pico\ LignoPU_{COLK-Glu50}} = 97\ ^\circ C$, Tabela 8). Isso explica

os baixos valores encontrados para resistência a ruptura no filme LignoPU_{COLK-Glu10} ($2,0 \pm 0,1$ MPa), em relação aos filmes LignoPU_{COLK-Glu30} ($10,0 \pm 0,4$ MPa) e LignoPU_{COLK-Glu50} ($23,0 \pm 0,8$ MPa). Além disso, LignoPU_{COLK-Glu10} apresentou um grande aumento na resistência à tração na ruptura (70,6 %) em relação à LignoPU_{COLK10}, evidenciando que no estado flexível, foi possível observar de forma mais acentuada, o efeito do aumento da massa molar média, do volume de estruturas e do número de hidroxilas ocorrido na LK-Glu. Esse resultado foi semelhante ao encontrado para o E' na análise de DMA a 25 °C (Item 1.3.2.7).

O filme LignoPU_{COLK-Glu30} não apresentou aumento na resistência à ruptura em relação a LignoPU_{COLK30} (Figura 34 a). Nesse caso o que pode ter influenciado no resultado obtido no ensaio de tração foi a diminuição na cristalinidade, em aproximadamente 22 %, observada para LignoPU_{COLK-Glu30} em relação à LignoPU_{COLK30}.

A análise de DMA (Item 1.3.2.7) do filme LignoPU_{COLK10} mostrou o aparecimento de apenas um pico na curva de Tan- δ , ou seja, uma T_g (15 °C), indicando que não houve segregação de fases, todavia para o filme LignoPU_{COLK-Glu10}, ocorreu o aparecimento de dois picos, ou seja, duas T_g s, evidenciando uma segregação de fases, em domínios *soft* (T_g 1º Pico = 26 °C) e *hard* (T_g 2º Pico = 147 °C), sendo o primeiro pico mais intenso que o segundo, ou seja, com maior número de segmentos flexíveis do que rígidos na porção não cristalina da PU, portanto, com maior possibilidade de movimentação dos segmentos e consequentemente de alongamento. Os domínios rígidos dessa PU, por sua vez, em função da modificação da LK com glutaraldeído, permitiram elevar a massa molar da PU, tornando-o mais resistente a ruptura que a LignoPU_{COLK10}.

Já na análise de DMA (Item 1.3.2.7) do filme LignoPU_{COLK-Glu50} houve o aparecimento de apenas um pico largo na curva de Tan- δ , ou seja, uma T_g (97 °C), ao contrário do filme LignoPU_{COLK50} que apresentou segregação de fases (T_g 1º pico = 96 °C e T_g 2º pico = 193 °C). O aumento na resistência a ruptura de LignoPU_{COLK-Glu50} em comparação a LignoPU_{COLK50}, provavelmente se deve ao aumento na massa molar média da PU, conforme citado anteriormente.

Para, o módulo de Young (Figura 34 b) também foi observado o mesmo perfil de aumento com a utilização tanto de LK quanto de LK-Glu, sendo que para as LignoPU_{COLK} esse efeito foi melhor observado nas concentrações de 30 e 50 % e para as LignoPU_{COLK-Glu} principalmente nas concentrações de 10 e 50 %.

Com relação ao alongamento na ruptura (Figura 34 c), para o filme PU_{CO}, o qual contém maior número de segmentos flexíveis oriundos do CO, se observou 29 ± 1 % de alongamento na ruptura e o filme LignoPU_{COLK10} teve 21 ± 2 % de alongamento na ruptura. Esse decréscimo pode ser explicado pela inserção de segmentos rígidos contendo anéis aromáticos oriundos da LK. Todavia para o filme LignoPU_{COLK30} se obteve 60 ± 2 % de alongamento, o maior valor para esta propriedade dentre os filmes avaliados. Esse resultado indica que 30 % de LK (macromolécula com massa molar ponderal média em torno de 2500 g mol^{-1}), na formulação da poliuretana que gerou o filme, aumentou a massa molar média da PU de forma que o respectivo filme se tornou mais resistente à ruptura comparado aos filmes PU_{CO} e LignoPU_{COLK10} (Figura 34 a), e permitiu que o filme atingisse maior alongamento na ruptura, devido a contribuição dos segmentos flexíveis do CO à estrutura química da PU (Figura 34 c). Estes resultados podem indicar que à síntese com produção simultânea de filme, à temperatura ambiente, na ausência de catalisador, leva a poliuretanas de menor massa molar média, quando LK não é usada como reagente (PU_{CO}), ou é usada em baixa proporção (LignoPU_{COLK10}), diminuindo as propriedades de tração.

No filme LignoPU_{COLK50}, o alongamento na ruptura observado foi de apenas $4,0 \pm 0,4$ % (Figura 34 c), indicando que uma proporção de LK de 50 % na síntese da poliuretana leva a fases rígidas que diminuem o alongamento, devido a interação com os segmentos flexíveis provenientes de CO, uma vez que, a proporção de segmentos flexíveis diminui, tornando a contribuição das fases rígidas predominantes.

Com relação ao alongamento na ruptura dos filmes formados a partir de LK-Glu, foi possível observar um acréscimo nessa propriedade de 46,6 e 35,8 % para os filmes LignoPU_{COLK-Glu10} e LignoPU_{COLK-Glu50} em relação a LignoPU_{COLK10} e LignoPU_{COLK50} (Figura 34 c). Esse resultado pode estar relacionado com a introdução das cadeias alifáticas (segmentos hidrocarbônicos), mais flexíveis que os anéis aromáticos, provenientes do glutaraldeído na LK, as quais permitiram juntamente com os segmentos flexíveis do CO, que os filmes atingissem maior alongamento na ruptura.

Como mencionado anteriormente, o teste de tração foi realizado a aproximadamente 25 °C, portanto, na temperatura de transição vítrea do filme LignoPU_{COLK-Glu10} (T_g 1º pico = 26 °C, Item 1.3.2.7), ou seja, quando as cadeias começam a adquirir mobilidade, enquanto a amostra LignoPU_{COLK-Glu50} (T_g = 97 °C) ainda estavam em seu estado rígido. Isso explica a maior diferença no valor encontrado para o alongamento na amostra LignoPU_{COLK-Glu10} e também evidencia

que no estado flexível, foi possível observar de forma mais acentuada o efeito do aumento da massa molar média e do volume de estruturas de LK-Glu.

O filme LignoPU_{COLK-Glu30} não apresentou aumento nas propriedades de resistência a tração e alongamento na ruptura (Figura 34 a e c) em relação ao filme preparado com LK nesta mesma proporção.

De maneira geral, os resultados das propriedades de tração dos filmes formados a partir de LK e LK-Glu estão de acordo, ou superiores as propriedades de filmes adesivos poliuretânicos obtidos a partir de MDI e polióis derivados do petróleo, utilizando catalisador baseado em aminas e antiespumante (Resistência a ruptura: 11,5 até 40 MPa; Módulo de Young: 0,7 até 3,6 MPa e Alongamento na ruptura: 0,8 até 18,8 %) (CLAU et al., 2011).

1.3.3 Avaliação da influência da temperatura na síntese das LignoPUs sobre as propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de CO, LK ou LK-Glu como polióis e pMDI como isocianato

Diferentes temperaturas acima da ambiente (50, 75 e 100 °C) foram consideradas após a deposição nas placas das misturas reacionais das LignoPUs sintetizadas com 30 e 50 % de LK e LK-Glu (porcentagens selecionadas a partir dos resultados obtidos para filmes formados em reações ocorridas à temperatura ambiente), a fim de avaliar o impacto no tempo da reação de polimerização, assim como, nas propriedades dos filmes obtidos. A primeira etapa da reação, sob agitação, ocorreu à temperatura ambiente.

A mistura reacional logo após o depósito na placa foi avaliada por FTIR (t=0 h), e os filmes foram retirados quando espectros obtidos de tempos em tempos indicaram ausência da banda isocianato, ou seja, total consumo de pMDI. Os filmes lignopoliuretânicos foram caracterizados por: TGA; DRX; DMA; Resistência à Tração; análise de ângulo de contato e teste de intumescimento.

1.3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

O aumento para temperaturas acima da ambiente (50, 75 e 100 °C) após a deposição das LignoPUs nas placas de vidro foi realizado com o objetivo de acelerar a reação de polimerização. Os espectros das misturas reacionais (CO, 30 e 50 % de LK ou LK-Glu e pMDI)

imediatamente após deposição na placa ($t = 0h$) e dos respectivos filmes formados nas diferentes temperaturas avaliadas pode ser observado no Apêndice D.

Para o filme formado na reação de LignoPU_{COLK30}, a 50 °C, os espectros na região de infravermelho mostraram consumo total de pMDI, com possibilidade de retirada do filme da placa, em um tempo (5 dias) cerca de 29 % menor que o filme correspondente obtido à temperatura ambiente. Para os filmes LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} a redução no tempo de retirada das placas foi de 20, 20 e 12,5 %, respectivamente.

Já para o filme formado na reação de LignoPU_{COLK30}, a 75 °C, os espectros na região de infravermelho mostraram consumo total de pMDI, com possibilidade de retirada do filme da placa, em um tempo (4 dias) cerca de 43 % menor que o filme correspondente obtido à temperatura ambiente. Para os filmes LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} a redução no tempo de retirada das placas foi de 20, 30 e 12,5 %, respectivamente.

Para o filme formado na reação de LignoPU_{COLK30}, a 100 °C, os espectros na região de infravermelho mostraram consumo total de pMDI, com possibilidade de retirada do filme da placa, em um tempo (2 dias) cerca de 70 % menor que o filme correspondente obtido à temperatura ambiente. Para os filmes LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} a redução no tempo de retirada das placas foi de 40, 60 e 50 %, respectivamente.

O efeito da modificação química realizada na LK-Glu, em que OH alifáticas oriundas do glutaraldeído foram inseridas na estrutura de LK-Glu, com o objetivo de aumentar a reatividade da mesma frente ao grupo isocianato, foi observado principalmente a 100 °C, uma vez que a redução do tempo necessário para retirada dos filmes das placas, tanto para as PUs sintetizadas com 30 % quanto para as sintetizadas com 50 % de LK-Glu, foi maior nessa temperatura (40 e 50 %) comparativamente as temperaturas de 50 e 75 °C (redução de 20 e 12,5 %, respectivamente).

Reações secundárias do grupo isocianato com as ligações uretânicas formadas podem ocorrer durante à síntese de PUs quando temperaturas acima de 60 °C são utilizadas, principalmente quando são utilizados isocianatos aromáticos, como o pMDI (**DUSEK; SPIRKOVA, 1990; DUSEK et al., 1990**). Os produtos dessas reações são chamados alofanatos (Figura 35). Os grupos alofanato formados ainda podem continuar a reagir com o grupo isocianato, resultando em biureto (Figura 35).

Figura 35 - Reação de formação do grupo alofanato.

Fonte: Adaptado de YILGOR et al., 2015.

A frequência com que a banda referente a vibração da carbonila em PUs ($1650\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$)¹⁾ aparece é indicativa de carbonilas ($\text{C}=\text{O}$) ligadas a grupos $\text{N}-\text{H}$ que estejam ligados por ligações hidrogênio ou que estejam livres. O aparecimento dessa banda em frequências mais baixas (aproximadamente 1650 cm^{-1}) no espectro de FTIR, é atribuída a vibração da carbonila ligada ao grupo $\text{N}-\text{H}$ em alofanatos (WANG et al., 2017). A banda referente a $\text{C}=\text{O}$ dos filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30}, nas temperaturas de 75 e 100 °C, ou seja, temperaturas em que há maior probabilidade de ocorrerem reações secundárias do tipo alofanato e biureto, apareceu em frequências superiores a 1650 cm^{-1} , evidenciando a não formação destes compostos para essas amostras (Apêndice D). Todavia, nos filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, tanto formados a 75 °C quanto em 100 °C, pode-se perceber um alargamento da banda referente as carbonilas e o aparecimento de um discreto pico em torno de 1670 cm^{-1} (Apêndice D). Essa banda pode estar relacionada a presença de grupos do tipo alofanato nas PUs produzidas com 50 % de LK ou LK-Glu.

1.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia da superfície dos filmes formados em reações ocorridas em temperaturas acima da ambiente (50, 75 e 100 °C) foi semelhante para todos os filmes (micrografias não mostradas). Em todos eles, a superfície se mostrou homogênea e sem a presença de bolhas ou sulcos, semelhante à observada para os filmes formados à temperatura ambiente e mostrados no Item 1.3.2.2.

A Figura 36 apresenta as micrografias das criofraturas dos filmes LignoPU_{COLK30}; LignoPU_{COLK-Glu30}; LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} formados a 100 °C, a maior temperatura avaliada, e para fins de comparação, também apresenta micrografias dos respectivos filmes formados à temperatura ambiente, mostradas previamente no Item 1.3.2.2.

Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu (30 e 50 %) e pMDI a 25 e 100 °C.

***Siglas:** LignoPU_{COLK} = Filme com CO, lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

De acordo ao observado na Figura 36, as superfícies de fratura dos filmes formados a 100°C apresentaram mais sulcos e ondulações do que os filmes correspondentes formados a

25°C, indicando que o mecanismo de fratura desses filmes foi alterado com o uso de temperaturas acima da ambiente para as respectivas reações. Essa mudança na morfologia foi mais evidente nos filmes formados em sínteses em que LK-Glu foi usado como poliol (100°C) comparativamente aos filmes formados em sínteses em que LK foi usado como poliol, na mesma temperatura.

1.3.3.3. Termogravimetria

O aumento para temperaturas acima da ambiente (50, 75 e 100 °C) durante a reação de polimerização das LignoPUs não alterou significativamente o perfil da decomposição térmica dos filmes formados, comparativamente ao dos filmes cujas reações de polimerização ocorreram à temperatura ambiente (Apêndice E).

As Tabelas 9 e 10 apresentam os dados termogravimétricos obtidos para os filmes LignoPU_{COLK30}/LignoPU_{COLK-Glu30} e LignoPU_{COLK50}/LignoPU_{COLK-Glu50}, respectivamente, preparados a 25, 50, 75 e 100 °C.

Tabela 9 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para os filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} formados nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, em atmosfera de N₂

Filme	Evento 1 (300-360 °C)		Evento 2 (360-415 °C)	Evento 3 (415-565 °C)	Resíduo (900 °C)
	<i>T</i> _{onset} (°C)	<i>T</i> _{Máx} (°C)	<i>T</i> _{Máx} (°C)	<i>T</i> _{Máx} (°C)	Massa (%)
LignoPU_{COLK30}_25	315	343	380	468	16,4
LignoPU_{COLK30}_50	311	341	376	481	13,6
LignoPU_{COLK30}_75	315	350	376	469	16,8
LignoPU_{COLK30}_100	312	345	377	473	16,4
LignoPU_{COLK-Glu30}_25	309	346	380	480	10,9
LignoPU_{COLK-Glu30}_50	310	346	382	476	12,8
LignoPU_{COLK-Glu30}_75	315	347	379	482	14,8
LignoPU_{COLK-Glu30}_100	309	346	377	480	15,4

Tabela 10 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para os filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} formados nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, em atmosfera de N₂

A	Filme	Evento 1 (300-400 °C)		Evento 2 (400-565 °C)	Resíduo (900 °C)
		T_{onset} (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	Massa (%)
	LignoPU _{COLK50} _25	316	363	473	24,7
	LignoPU _{COLK50} _50	311	363	475	23,0
	LignoPU _{COLK50} _75	312	369	478	22,7
	LignoPU _{COLK50} _100	310	362	472	25,9
	LignoPU _{COLK-Glu50} _25	302	354	476	20,7
	LignoPU _{COLK-Glu50} _50	305	363	477	19,5
	LignoPU _{COLK-Glu50} _75	306	345	462	22,8
	LignoPU _{COLK-Glu50} _100	310	358	453	26,0

A temperatura inicial (T_{onset}) de decomposição dos filmes (Tabela 9 e 10) praticamente não foi alterada em função do uso de temperaturas mais elevadas na reação das LignoPUs que levaram a formação dos filmes.

Também não foram observadas diferenças significativas no percentual de massa residual dos filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK e LK-Glu nas diferentes temperaturas avaliadas (Tabela 9 e 10), e isso se deve ao fato de que a composição dos reagentes não foi modificada entre os filmes, a única variável considerada foi a temperatura de síntese.

1.3.3.4 Difração de raios X

A cristalinidade dos filmes lignopoliuretânicos formados nas sínteses realizadas a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu e pMDI, em diferentes temperaturas (25, 50, 75 e 100 °C) foi avaliada pela análise de difração de raios X (Figura 37).

Figura 37 - Difratogramas de raios X para os filmes lignopoliuretânicos: (a) LignoPU_{COLK30}; (b) LignoPU_{COLK-Glu30}; (c) LignoPU_{COLK50} e (d) LignoPU_{COLK-Glu50}, produzidos em diferentes temperaturas (25, 50, 75 e 100 °C).

***Siglas:** LignoPU_{COLK} = Filme com CO, lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Em todos os filmes produzidos foi possível verificar o aparecimento de um pico intenso em aproximadamente $2\theta = 19,5^\circ - 19,7^\circ$, evidenciando a formação de regiões ordenadas nos filmes. Os ângulos são próximos ao observado por **TROVATI et al. (2010)** ($2\theta = 19^\circ$) em filmes produzidos a partir da síntese de PUs com poliésteres derivados de óleo de mamona e MDI, em diferentes proporções de NCO/OH.

As curvas de difração de raios X (Figura 37), e a Tabela 11, revelam uma acentuada diferença na cristalinidade dos filmes formados a 25 °C em relação aos formados em temperaturas acima da ambiente.

Tabela 11 - ICr dos filmes LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, formados em diferentes temperaturas (25, 50, 75 e 100 °C)

Filme	ICr (%)			
	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C
LignoPU_{COLK30}	36	62	61	61
LignoPU_{COLK-Glu30}	28	64	63	62
LignoPU_{COLK50}	35	55	55	58
LignoPU_{COLK-Glu50}	13	43	58	54

Conforme a Tabela 11, a cristalinidade para todos os filmes foi maior quando formados em temperatura acima da ambiente. Cadeias mais extensas podem ter sido formadas nos filmes formados a 50, 75 e 100 °C, aumentando a proporção de segmentos com capacidade de alinhamento com relação aos vizinhos.

Com exceção de LignoPU_{COLK-Glu50}, as variações nos ICr não foram significativas nos filmes formados simultaneamente à síntese nas temperaturas entre 50, 75 e 100 °C.

Considerando uma determinada temperatura, pode-se observar uma tendência de menor cristalinidade para LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, comparativamente à LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30}, o que pode estar relacionado a maior concentração de LK e LK-Glu (50 %), e, portanto, maior volume das estruturas inseridas na PU nos filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, as quais dificultam a ordenação dos segmentos rígidos (MISHRA; MAITI, 2011).

Para o filme LignoPU_{COLK-Glu50}, também foi possível observar, no geral, em cada temperatura avaliada, o efeito da inserção do “macromonomero” LK-Glu, que possui massa molar média superior à de LK (LK = 2331 g mol⁻¹; LK-Glu = 4421 g mol⁻¹, Item 1.3.1), assim como maior complexidade estrutural, o que dificulta ainda mais a ordenação de segmentos rígidos oriundos de LK-Glu/pMDI.

1.3.3.5 Teste de Intumescimento

A Figura 38 apresenta o gráfico da taxa de intumescimento dos filmes (S%), formados em 25, 50, 75 e 100 °C, utilizando DMF como solvente.

Figura 38 - Taxa de Intumescimento (S%) dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 30% de LK e LK-Glu e (b) 50% de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, utilizando DMF como solvente. Números 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 correspondem a LignoPU_{COLK_25}, LignoPU_{COLK-Glu_25}, LignoPU_{COLK_50}, LignoPU_{COLK-Glu_50}, LignoPU_{COLK_75}, LignoPU_{COLK-Glu_75}, LignoPU_{COLK_100} e LignoPU_{COLK-Glu_100}, respectivamente.

(a)

(b)

***Desvios-padrão:** Filmes com 30% de LK e LK-Glu [De $\pm 0,2$ (LignoPU_{COLK-Glu30_100}) a $\pm 5,1$ (LignoPU_{COLK-Glu30_25})]; Filmes com 50% de LK e LK-Glu [De $\pm 0,7$ (LignoPU_{COLK50_100}) a $\pm 5,6$ (LignoPU_{COLK50_50})]

***Siglas:** LignoPU_{COLK} = Filme com CO, lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Conforme observado na Figura 38 a, os valores de S% para os filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu nas diferentes temperaturas foram próximos, indicando que nesses filmes o aumento da temperatura não influenciou o volume livre disponível para acomodar as moléculas de solvente.

A cristalinidade é um fator que impacta negativamente na S%, em função da ordenação das cadeias da região cristalina, o que dificulta a penetração do solvente (**MILLER-CHOU; KOENIG, 2003**). Como reportado no Item 1.3.3.4, houve um acréscimo na cristalinidade de 41,9 e 56,2 %, respectivamente, nos filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} formados a 50 °C em relação à temperatura ambiente. Todavia, a S% apresentou apenas uma tendência à redução nesses filmes (Figura 38 a), evidenciando que esse fator não impactou de maneira significativa o intumescimento.

Já a Figura 38 b mostra que na temperatura de 100 °C os filmes LignoPU_{COLK50} (60 ± 1 %) e LignoPU_{COLK-Glu50} (50 ± 1 %) apresentaram um tendência à diminuição na S%. Reações paralelas, como as que formam alofanatos, podem ocorrer nessa temperatura, principalmente quando isocianatos aromáticos são utilizados (Figura 35) (**DUSEK; SPIRKOVA, 1990; YILGOR et al., 2015**). Essas ligações, se presentes, podem ocasionar a redução na S% desses materiais.

A presença de ligações cruzadas influencia diretamente a morfologia e as propriedades de materiais, como filmes. Porém, a temperatura é apenas um dos fatores que leva a ocorrência de reações paralelas e entrecruzamentos na estrutura das mesmas. A extensão das reações secundárias também é fortemente dependente do tipo de isocianato (aromático ou alifático), da proporção NCO/OH usada, do solvente e do catalisador, se utilizados (**KROL, 2007**). No presente estudo, o conjunto de resultados indica que variações no volume livre parecem ser o fator que mais impacta o intumescimento dos filmes.

A coloração das soluções de DMF após o término do teste de intumescimento dos filmes formados a partir de 30 % e 50 % de LK e LK-Glu, mostrada na Figura 38 a e b, revela um escurecimento da solução conforme o acréscimo da temperatura em que os filmes foram formados, causado, provavelmente pela solubilização de PUs de menor massa molar média presentes nos filmes. Nos filmes formados a partir de 50 % de LK e LK-Glu esse escurecimento se deu de forma mais intensa nas temperaturas de 50 e 75 °C. Entretanto as soluções de DMF dos filmes produzidos utilizando PUs sintetizadas com LK-Glu são mais claras, comparativamente as soluções de DMF dos filmes produzidos utilizando PUs sintetizadas com LK nas mesmas concentrações. Esse resultado deve ser consequência de menor proporção de PUs de menor massa molar média quando LK-Glu foi usada, devido ao fato que o “macromonômero” já possuía alta massa molar média.

1.3.3.6 Ângulo de Contato

Na Figura 39 estão apresentados os ângulos medidos no instante em que a gota se depositou nos filmes (AA) e ao final da análise (AR).

Figura 39 - AA e AR para os filmes LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK-Glu50}, LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK50} preparados à (a) 50 °C, (b) 75 °C e (c) 100 °C.

***Desvios-padrão:** AA [De $\pm 1,2$ (LignoPU_{COLK-Glu30_75}) a $\pm 3,5$ (LignoPU_{COLK30_100})] e AR [De $\pm 0,4$ (LignoPU_{COLK-Glu30_75}) a $\pm 4,5$ (LignoPU_{COLK30_75})].

***Siglas:** LignoPU_{COLK} = Filme com CO, lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Os resultados para AA dos filmes LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK50}, LignoPU_{COLK-Glu30} e LignoPU_{COLK-Glu50} formados à temperatura ambiente foram 82 ± 1 , 80 ± 1 , 85 ± 1 e 79 ± 1 °, respectivamente. Os resultados de AA (Figura 39) mostraram que o uso de temperatura acima da ambiente na síntese dessas PUs, de maneira geral, conferiu um caráter mais hidrofóbico às superfícies dos filmes, uma vez que o AA ficou em média próximo dos 100 °, enquanto para os mesmos filmes formados à temperatura ambiente o AA ficou muito próximo ou abaixo de 90 ° (Figura 32, Item 1.3.2.6). Este resultado indica que em temperaturas acima da ambiente os filmes foram formados com maior proporção de domínios hidrofóbicos voltados para a superfície, comparativamente aos formados à temperatura ambiente.

Os filmes LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} preparados a 50 °C apresentaram histerese de 10, 8, 11 e 7°, respectivamente, enquanto os preparados a 100 °C apresentaram histerese de 6, 6, 7 e 5°, respectivamente. Isso revela uma tendência ao decréscimo na histerese com o aumento da temperatura durante a reação de polimerização, indicando que o uso temperaturas mais altas na síntese das PUs levou a formação de filmes com superfícies mais lisas e homogêneas.

1.3.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica

A Figura 40 apresenta as curvas Tan δ versus temperatura para os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com 30 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C. Destaca-se que a decomposição térmica dos filmes considerados inicia acima de 300 °C (Tabela 9), ou seja, acima do intervalo considerado para DMA.

Figura 40 - Curvas Tan- δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 30 % de LK e (b) 30 % de LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.

***Siglas:** LignoPU_{COLK30} = Filme com CO, 30 % de lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu30} = Filme com CO, 30 % de lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Para o filme LignoPU_{COLK30} (Figura 40 a), não foi observada mudança significativa no perfil da curva Tan- δ e nos valores das T_g s referentes aos domínios flexíveis (1° pico) e rígidos (2° pico) em função do aumento da temperatura da reação em que os filmes analisados foram formados, em relação aos formados à temperatura ambiente. A Tabela 12 apresenta os valores das T_g s referentes aos picos das curvas Tan- δ para os filmes formados a partir de 30 % de LK ou LK-Glu, nas diferentes temperaturas em que os filmes foram formados (25, 50, 75 e 100 °C).

Tabela 12 - T_g s (pico Tan- δ) para os filmes formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de 30 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C

Pico	T_g (°C)			
	LignoPU _{COLK30_25}	LignoPU _{COLK30_50}	LignoPU _{COLK30_75}	LignoPU _{COLK30_100}
1°	52	54	56	49
2°	193	185	182	189
Pico	T_g (°C)			
	LignoPU _{COLK-Glu30_25}	LignoPU _{COLK-Glu30_50}	LignoPU _{COLK-Glu30_75}	LignoPU _{COLK-Glu30_100}
1°	56	61	70	63
2°	143	132	132	164

Para o filme LignoPU_{COLK-Glu30} (Figura 40 b), é possível observar uma mudança no perfil da curva de Tan- δ em função do aumento na temperatura de síntese. Na curva de LignoPU_{COLK-Glu30} formado a 75 °C foi possível perceber o aparecimento de apenas um pico, indicando uma maior extensão da região onde os domínios rígidos e flexíveis da fase amorfa se misturaram comparativamente a LignoPU_{COLK30} na mesma temperatura (Figura 40 a).

Para o filme LignoPU_{COLK-Glu30} formado a 100 °C a curva de Tan- δ mostrou o aparecimento de dois picos, sugerindo segregação das fases (*soft* e *hard*). Como a LK-Glu, usada na síntese de LignoPU_{COLK-Glu30}, apresentou massa molar média superior a LK, apenas uma temperatura mais alta (100 °C) favoreceu o surgimento de segmentos rígidos mais extensos que proporcionaram uma maior segregação de fases.

Ainda na Figura 40, os filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} apresentaram relaxações β , ou seja, rotações em torno de ligações simples de grupos, e que antecedem a T_g (LORANDI et al., 2016).

A Figura 41 apresenta as curvas Tan- δ versus temperatura para os filmes formados a partir de 50 % de LK ou LK-Glu e pMDI nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C. Destaca-se

que a decomposição térmica dos filmes considerados inicia acima de 300 °C (Tabela 10), ou seja, acima do intervalo considerado para DMA

Figura 41 - Curvas Tan- δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 50 % de LK e (b) 50 % de LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.

***Siglas:** LignoPU_{COLK50} = Filme com CO, 50 % de lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu50} = Filme com CO, 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

A Figura 41 a mostra que o aumento da temperatura no preparo da LignoPU_{COLK50} ocasionou uma diminuição na intensidade do 1° pico (1° T_g), ou seja, o relaxamento de uma menor quantidade de segmentos flexíveis. Também foi possível perceber o alargamento do 1° pico, principalmente nas temperaturas de 75 e 100 °C, indicando que os segmentos envolvidos na relaxação não eram tão similares estruturalmente. A Tabela 13 apresenta os valores de T_g referentes ao pico da curva Tan δ para os filmes formados em sínteses realizadas a partir de 50 % de LK ou LK-Glu, nas diferentes temperaturas avaliadas (25, 50, 75 e 100 °C).

Tabela 13 - T_g s (pico Tan- δ) para filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C

Pico	T_g (°C)			
	LignoPU _{COLK50_25}	LignoPU _{COLK50_50}	LignoPU _{COLK50_75}	LignoPU _{COLK50_100}
1°	96	89	110	83
2°	193	179	179	187
	LignoPU _{COLK-Glu50_25}	LignoPU _{COLK-Glu50_50}	LignoPU _{COLK-Glu50_75}	LignoPU _{COLK-Glu50_100}
1°	97	95	146	169
2°	---	---	---	---

Ainda na Figura 41, os filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} apresentaram relaxações β , ou seja, rotações em torno de ligações simples de grupos, e que antecedem a T_g (LORANDI et al., 2016).

O filme LignoPU_{COLK-Glu50}, ao contrário do filme LignoPU_{COLK50}, apresentou apenas um pico, largo, na curva de Tan- δ (Figura 41 b) em todas temperaturas avaliadas, indicando que as fases rígidas e flexíveis se misturaram neste filme, como discutido no Item 1.3.2.7. Observa-se que, a formação do filme LignoPU_{COLK-Glu50} em temperaturas mais altas (75 e 100 °C) levou ao deslocamento das T_g s para valores maiores (146 e 169 °C, respectivamente, Tabela 13), entretanto a intensidade dos picos foi inferior à das preparadas a 25 e 50 °C (97 e 95 °C, Tabela 13), sugerindo menor número de segmentos flexíveis e rígidos misturados na fase não cristalina nos filmes formados nas mais altas temperaturas.

A Figura 42 apresenta o módulo de armazenamento (E'), a 25 °C, dos filmes LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK50}, LignoPU_{COLK-Glu30} e LignoPU_{COLK-Glu50} formados nas temperaturas de 50, 75 e 100 °C.

Figura 42 - Módulo de Armazenamento (E') a 25 °C dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de (a) 30 % de LK e LK-Glu e (b) 50 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 50, 75 e 100 °C.

***Siglas:** LignoPU_{COLK} = Filme com CO, lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu} = Filme com CO, lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

Na temperatura ambiente (25 °C), na qual os valores de E' estão apresentados, todos os filmes formados (30 % e 50 % de LK e LK-Glu) nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C se encontravam no estado rígido, uma vez que os valores de T_g observados para esses filmes estão acima de 25 °C (Tabelas 12 e 13).

A Figura 42 a mostra que, de maneira geral, o aumento na temperatura durante à síntese das PUs realizadas a partir de 30 % de LK ou LK-Glu não impactou de maneira significativa os valores de E' dos filmes, uma vez que os valores de E' dos filmes formados nas mais altas temperaturas, mantiveram-se no mesmo patamar dos filmes formados à temperatura ambiente (LignoPU_{COLK30_25} = 833 MPa; LignoPU_{COLK-Glu30_25} = 688 MPa).

Apesar da cristalinidade (Item 1.3.3.4), um fator que pode levar a um aumento no E' de materiais, dos filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} formados a 50, 75 e 100 °C ter elevado (LignoPU_{COLK30_50} = 62 %; LignoPU_{COLK-Glu30_50} = 64 %; LignoPU_{COLK30_75} = 61 %; LignoPU_{COLK-Glu30_75} = 63 %; LignoPU_{COLK30_100} = 61 %; LignoPU_{COLK-Glu30_100} = 62 %) em relação aos formados a 25 °C (LignoPU_{COLK30_25} = 36 %; LignoPU_{COLK-Glu30_25} = 28 %), não foi observado aumento significativo no E' , inferindo que a cristalinidade não impactou nessa propriedade.

A Figura 42 b mostrou uma tendência ao decréscimo no E' dos filmes formados a partir de 50 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas mais altas (75 e 100 °C) (LignoPU_{COLK50_75} = 987; e LignoPU_{COLK-Glu50_75} = 833 MPa; LignoPU_{COLK50_100} = 758 MPa e LignoPU_{COLK-Glu50_100} = 719 MPa) em relação aos mesmos filmes formados na temperatura ambiente (LignoPU_{COLK50_25} = 1034 e LignoPU_{COLK-Glu50_25} = 1092 MPa), mesmo os valores estando todos no mesmo patamar. Novamente aqui, o aumento na cristalinidade (Item 1.3.3.4), de aproximadamente 30 % dos filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} preparados a 50, 75 e 100 °C em relação aos preparados a 25 °C não pode ser correlacionado ao E' desses filmes.

As micrografias da superfície de fratura de LignoPU_{COLK50_100} e LignoPU_{COLK-Glu50_100} apresentaram maior rugosidade em relação aos filmes formados a 25 °C (MEV; Item 1.3.3.2, Figura 36), entretanto, o resultado da análise de MEV não pode ser relacionado aos valores de E' , que foram inferiores para os filmes formados a 100 °C.

1.3.3.8 Propriedades de Tração

Previamente, no item 1.3.2.8 foram descritos os resultados obtidos para as propriedades de tração dos filmes formados simultaneamente às sínteses utilizando CO, LK ou LK-Glu (0, 10, 30 e 50%) e pMDI, 25 °C. Com o objetivo de avaliar a influência da

temperatura na reação de polimerização, neste item são descritos os resultados obtidos para as propriedades de tração dos filmes formados simultaneamente às sínteses utilizando CO e 30 e 50% de LK ou LK-Glu e pMDI, em temperaturas acima da ambiente (50, 75 e 100 °C).

A Figura 43 apresenta os resultados de resistência a tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de 30 % de LK ou LK-Glu e pMDI (LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu}) nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.

É importante salientar que os filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25, 50, 75 e 100 °C romperam todos nas mesmas condições, ou seja, possuíam as mesmas dimensões de corpo de prova (1,5 mm largura x 5 mm distância entre garras x 0,65 mm espessura).

Figura 43 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.

***Desvios-padrão:** Resistência a ruptura = [De $\pm$ 0,1 (LignoPU_{COLK-Glu30_75}) a $\pm$ 1,7 (LignoPU_{COLK30_100})], módulo de Young = [De $\pm$ 1,0 (LignoPU_{COLK-Glu30_100}) a $\pm$ 10,0 (LignoPU_{COLK30_100})] e alongamento na ruptura = [De $\pm$ 0,3 (LignoPU_{COLK-Glu30_50}) a $\pm$ 3,5 (LignoPU_{COLK30_100})].

***Siglas:** LignoPU_{COLK30} = Filme com CO, 30% de Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu30} = Filme com CO, 30% de lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

O ensaio de tração foi conduzido a 25 °C, e nessa temperatura os filmes formados simultaneamente às sínteses realizadas a partir de 30 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas de

25, 50, 75 e 100 °C ainda se encontravam no estado rígido, uma vez que os valores de T_g observados para esses filmes estão acima de 49 °C (Tabela 12).

O gráfico de resistência à ruptura (Figura 43 a) mostra que para os filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} o aumento da temperatura de síntese de 25 °C para 50 °C não influenciou essa propriedade, já que os valores observados são semelhantes.

A cristalinidade é um fator que geralmente provoca um aumento na resistência a ruptura dos materiais, devido à organização das cadeias nos domínios cristalinos **(TROVATI et al., 2010)**. Apesar de ter sido observado um acréscimo na cristalinidade dos filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} preparados a 50 °C (LignoPU_{COLK30_50} = 62 %; LignoPU_{COLK-Glu30_50} = 64 %) em relação à temperatura ambiente (Item 1.3.3.4; LignoPU_{COLK30_25} = 36 %; LignoPU_{COLK-Glu30_25} = 28 %), essa característica não se correlacionou à resistência à tração para essas amostras.

Considerando filmes formados simultaneamente as sínteses realizadas a 75 e 100 °C, a resistência à tração dos filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} apresentou uma tendência ao aumento (Figura 43 a) em relação aos formados em temperaturas mais baixas, principalmente nos filmes em que LK-Glu foi utilizada como reagente.

Os valores para módulo de Young observados para os filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} formados simultaneamente as sínteses realizadas a 75 e 100 °C também aumentaram, sendo que a amostra LignoPU_{COLK-Glu30_75} apresentou o valor mais alto para esse parâmetro (358 ± 7 MPa) (Figura 43 b). Considerando os resultados de cristalinidade, das T_g s obtidas via análise de DMA (Item 1.3.3.7) e teste de intumescimento (Item 1.3.3.5), os aumentos na resistência a ruptura e módulo de Young observados principalmente nas temperaturas mais altas avaliadas (75 e 100 °C), provavelmente estão relacionados a formação de uma estrutura de domínios flexíveis e rígidos mais resistente nessas temperaturas do que nas temperaturas mais baixas.

O alongamento na ruptura para os filmes LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} formados em diferentes temperaturas (25, 50, 75 e 100 °C) está apresentado na Figura 43 c. Os filmes formados a 50 °C mostraram um decréscimo no alongamento na ruptura em comparação aos formados à temperatura ambiente, que pode estar relacionado ao aumento no ICr desses filmes, LignoPU_{COLK30_50} = 62 % e LignoPU_{COLK-Glu30_50} = 64 %, dificultando a movimentação e alongamento dos segmentos comparativamente aos preparados a 25 °C (LignoPU_{COLK30_25} = 36 % e LignoPU_{COLK-Glu30_25} = 28 %)

Os filmes LignoPU_{COLK-Glu30} formados a 50 e 75 °C apresentaram menor alongamento na ruptura (LignoPU_{COLK-Glu30_50} = $29,0 \pm 0,3$ %; LignoPU_{COLK-Glu30_75} = 26 ± 2 %) que os filmes LignoPU_{COLK30} (LignoPU_{COLK30_50} = 52 ± 3 %; LignoPU_{COLK30_75} = 65 ± 2 %) seguindo a mesma tendência observada para esse parâmetro nos filmes formados a partir dessa proporção de de LK ou LK-Glu a 25°C. A análise de DMA (Item 1.3.3.7, Figura 40) dos filmes LignoPU_{COLK30} mostrou o aparecimento de dois picos na curva Tan- δ , ou seja, duas T_g s, evidenciando uma segregação de fases, em domínios *soft* e *hard*. Esses picos se encontravam em temperaturas bem distintas, indicando que esses domínios não estão misturados. Isso pode ter possibilitado que os segmentos flexíveis da PU se movimentaram mais livremente e consequentemente aumentarem o alongamento. É importante destacar que esses filmes ainda estavam em seu estado rígido durante esta análise, como mencionado.

Com relação aos filmes formados a 100 °C, o alongamento na ruptura do filme LignoPU_{COLK-Glu30} foi superior (54 ± 2 %) ao encontrado para LignoPU_{COLK30} ($36,0 \pm 3,5$ %). Segundo a curva Tan- δ (DMA, Item 1.3.3.7, Figura 40), o filme LignoPU_{COLK-Glu30_100} apresentou a maior segregação de fases entre os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com 30 % de LK-Glu, ou seja, duas T_g s, em temperaturas bem distintas ($T_{g\ 1^o\ pico} = 63$ °C; $T_{g\ 2^o\ pico} = 164$ °C). Como na LK-Glu foram introduzidas cadeias alifáticas provenientes do glutaraldeído (Figura 14), mais flexíveis que os anéis aromáticos, esse resultado indica que, apenas nos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a 100 °C, a modificação química realizada na LK-Glu possibilitou uma segregação dos domínios flexíveis e rígidos na PU que permitiram o aumento na resistência à ruptura necessário para promover o aumento no alongamento na ruptura em relação à LignoPU_{COLK30_100}.

A Figura 44 apresenta os resultados de resistência a tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese com 50 % de LK ou LK-Glu e pMDI (LignoPU_{COLK} e LignoPU_{COLK-Glu}) nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.

Destaca-se que os filmes formados a partir de 50 % de LK e LK-Glu a 25, 50, 75 e 100 °C possuíam a mesma medida dos corpos de prova para esse ensaio (1,5 mm largura x 5 mm distância entre garras x 0,65 mm espessura).

Figura 44 – (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C.

***Desvios-padrão:** Resistência a ruptura = [$De \pm 0,2$ (LignoPU_{COLK-Glu50_50}) a ± 2 (LignoPU_{COLK-Glu50_75})], módulo de Young = [$De \pm 3$ (LignoPU_{COLK-Glu50_25}) a ± 36 (LignoPU_{COLK-Glu50_50})] e alongamento na ruptura = [$De \pm 0,1$ (LignoPU_{COLK50_100}) a $\pm 0,6$ (LignoPU_{COLK-Glu50_50})].

***Siglas:** LignoPU_{COLK50} = Filme com CO, 50% de Lignina Kraft purificada e pMDI; LignoPU_{COLK-Glu50} = Filme com CO, 50% de lignina modificada por hidroxialquilação e pMDI.

O ensaio de tração foi conduzido a 25 °C, nessa temperatura os filmes formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de 50 % de LK ou LK-Glu nas temperaturas de 25, 50, 75 e 100 °C, também se encontravam no estado rígido, uma vez que os valores de T_g observados para esses filmes estão acima de 80 °C (Tabela 13).

A Figura 42 a mostra que os valores obtidos para resistência a ruptura dos filmes formados a partir de PUs sintetizadas a partir de 50 % de LK ou LK-Glu, a 50 e 75 °C, foram inferiores aos observados para os filmes formados à temperatura ambiente. Apesar de a cristalinidade dos filmes LignoPU_{COLK50_50} (55 %), LignoPU_{COLK-Glu50_50} (43 %), LignoPU_{COLK50_75} (55 %) e LignoPU_{COLK-Glu50_75} (58 %) ter aumentado significativamente nesses filmes em relação aos filmes formados à temperatura ambiente (LignoPU_{COLK50_25} = 35 %; LignoPU_{COLK-Glu50_25} = 13 %), Item 1.3.3.4 (DRX), esse fator aparentemente não influenciou de forma significativa a resistência a ruptura desses materiais.

Os filmes LignoPU_{COLK50_100} e LignoPU_{COLK-Glu50_100} exibiram os maiores valores para resistência à ruptura ($25,0 \pm 1,5$ e 33 ± 1 MPa, respectivamente) e módulo de Young ($1137 \pm$

29 e 1361 ± 30 MPa, respectivamente), entre os filmes formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de 50 % de LK ou LK-Glu avaliados (Figura 44 a e b). Esses filmes também foram os que apresentaram menores taxas de intumescimento (ver Item 1.3.3.5 - $\text{LignoPU}_{\text{COLK50}_100} = 60,0 \pm 1,4$ %; $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}_100} = 5 \pm 1$ %), indicando a menor disponibilidade de volume livre. Como a cristalinidade desses filmes (Item 1.3.3.4 - $\text{LignoPU}_{\text{COLK50}_100} = 58$ %; $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}_100} = 54$ %) não foi superior à dos filmes formados a 75 °C, por exemplo, ($\text{LignoPU}_{\text{COLK50}_75} = 55$ %; $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}_75} = 58$ %), o aumento observado na resistência a ruptura e módulo de Young desses filmes provavelmente está relacionado, a formação de uma estrutura de domínios flexíveis e rígidos mais resistente nessa temperatura do que nas temperaturas mais baixas avaliadas.

A análise de DMA (Item 1.3.3.7, Figura 40) do filme $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}_100}$ indicou a presença de dois picos na curva Tan- δ , o primeiro menor, decorrente de domínios estritamente flexíveis ($T_g = 83$ °C) e o segundo mais intenso em decorrência dos domínios rígidos não cristalinos da PU ($T_g = 187$ °C). Já o filme $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}}$ mostrou o aparecimento de um pico largo no gráfico de Tan- δ na temperatura de 169 °C (Tabela 13), a mais alta observada entre os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com 50 % de LK-Glu. Isso evidencia que as fases rígidas e flexíveis se misturaram neste filme, formando uma rede, sendo a largura do mesmo decorrente da heterogeneidade estrutural dos segmentos rígidos e flexíveis cujos relaxamentos o originaram. Vale ressaltar também que o filme $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}_100}$ foi o que apresentou a menor taxa de intumescimento entre os filmes avaliados (50 ± 1 %, ver Item 1.3.3.5), sugerindo menor disponibilidade de volume livre nesse filme.

Dessa forma pressupõe-se que, 100 °C foi a temperatura em que foi possível verificar de forma mais acentuada a modificação química realizada na LK-Glu, a qual, elevou a reatividade e massa molar da mesma, proporcionando aumento na massa molar da PU, o que justificaria o aumento na resistência a ruptura e módulo de Young em $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}_100}$ em relação à $\text{LignoPU}_{\text{COLK50}_100}$.

A Figura 44 c apresenta o alongamento na ruptura para os filmes $\text{LignoPU}_{\text{COLK50}}$ e $\text{LignoPU}_{\text{COLK-Glu50}}$ formados nas diferentes temperaturas (25, 50, 75 e 100 °C). Os valores apresentados por esses filmes para esse parâmetro foram próximos, classificando-os como rígidos.

1.4 Conclusões Parciais

A modificação da LK-Glu com glutaraldeído (reação de hidroxialquilação), em que cadeias contendo hidroxilas alifáticas foram inseridas na estrutura da LK-Glu, foi realizada com sucesso e confirmada pelo aumento da massa molar média e teor de hidroxila alifáticas, comparando-se LK-Glu com LK.

Filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente as sínteses utilizando LK e LK-Glu e isocianato do tipo aromático (pMDI), inicialmente à temperatura ambiente, sem utilização de solvente e catalisador, foram obtidos com êxito. Até onde se tenha conhecimento, a abordagem desse estudo e o uso de glutaraldeído na modificação de LK-Glu é inédita no que se refere à síntese de lignopoliuretanas com simultânea formação de filmes.

A formação de filmes concomitantemente à síntese das LignoPUs é importante do ponto de vista de processo, pois permite maior controle do mesmo, elimina outras etapas e gera um produto no formato final desejado, pronto para aplicação. Uma outra alternativa seria sintetizar o polímero, preparar uma solução a partir do produto, espalhar a mesma em uma superfície, e obter o filme por eliminação do solvente. Neste caso, seria necessário encontrar um solvente que dissolva o polímero, o que geralmente não é fácil, além de envolver uma etapa usualmente evitada, pois idealmente o solvente deveria ser recuperado e reciclado, dentre outros aspectos.

É importante destacar a ação do CO como agente dispersante de até 50% de LK ou LK-Glu na síntese das LignoPUs, uma vez que não há solventes orgânicos envolvidos nas sínteses, facilitando a interação entre todos os componentes da mistura reacional, além de atuar como reagente. A compatibilidade das regiões apolares e polares do ácido ricinoleico, o principal constituinte do óleo (Figura 9), com as respectivas regiões de LK e LK-Glu permitiram o aumento na mobilidade das moléculas, contribuindo para homogeneização do meio e subsequente reação com o pMDI.

A análise de FTIR mostrou que o tempo necessário para consumo total de grupos isocianato, e consequente retirada do filme da placa, para as PUs em que LK-Glu foi usado como polioliol, a 25 °C, foi menor que o apresentado pelos filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK nas mesmas proporções. Esse resultado mostra que a modificação química realizada na LK-Glu, atingiu o objetivo de aumentar a reatividade da mesma frente ao isocianato aromático pMDI.

Em comparação ao que foi apresentado pelo filme PU_{CO}, as principais influências da presença de LK, e principalmente LK-Glu, foram no aumento na massa molar das PUs, o que levou a segregação de fases em domínios flexíveis e rígidos e consequente melhora nas propriedades mecânicas desses materiais, como aumento na resistência à ruptura, e nos módulos de armazenamento e de Young.

A influência do aumento na temperatura para valores acima da ambiente (50, 75 e 100 °C) durante a reação de polimerização das LignoPUs realizadas a partir de 30 e 50 % de LK e sobretudo LK-Glu, foi observada no aumento da reatividade (menor tempo para total consumo de grupos isocianato), e na melhora de propriedades térmicas e mecânicas dos filmes obtidos. Entre todas temperaturas avaliadas durante a polimerização das LignoPUs, 100 °C foi a temperatura que propiciou significativa melhoria nas propriedades mecânicas dos filmes, comparativamente aos filmes formados à temperatura ambiente.

Dessa forma, a lignina Kraft apresenta-se como uma excelente opção renovável de polioli, juntamente com o CO, outro componente renovável, na síntese de lignopoliuretanas. A modificação da lignina com glutaraldeído (que pode ser obtido de fontes naturais) correspondeu a uma abordagem inovadora, e que propiciou o desenvolvimento de filmes lignopoliuretânicos com melhores propriedades térmicas e mecânicas, tornando-se uma melhor alternativa na síntese de LignoPUs quando comparada a LK, especialmente quando temperaturas altas como 100 °C são utilizadas em sua síntese.

Tanto o aumento na temperatura de síntese quanto a modificação química realizada para obter LK-Glu agregaram custos adicionais ao processo. No entanto, uma exploração mais ampla possível é desejável, pois as propriedades observadas podem indicar uma relação custo-benefício positiva.

Os filmes lignopoliuretânicos produzidos com CO, LK ou LK-Glu e pMDI, nas suas diferentes proporções e temperaturas de síntese, apresentaram características diferenciadas. Filmes com até 30 % de LK ou LK-Glu em sua composição apresentaram flexibilidade e resistências mecânicas mais altas comparativamente aos filmes em que lignina não foi usada como reagente, com possíveis aplicações em áreas industriais como esteiras de produção e revestimentos de painéis de equipamentos, por exemplo. Já o uso de 50 % de LK ou LK-Glu na composição das LignoPUs levou a formação de filmes rígidos, com maior resistência mecânica e pouco flexíveis, que poderiam ser aplicados como materiais de revestimento proteção ao impacto e umidade, por exemplo, para superfícies planas (paredes, mesas). Essa

diversidade de materiais com diferentes propriedades consiste em aspecto positivo, pois pavimenta o caminho para inúmeras possibilidades de aplicações.

Capítulo 2: Filmes poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de óleo de mamona, Lignina Kraft/Lignina Kraft modificada com Glutaraldeído e Trímero de Hexametileno Diisocianato

2.1 Introdução

No Capítulo 1, foi relatada a utilização de CO, LK e LK-Glu como polióis, e de pMDI como isocianato na reação de síntese de LignoPUs com simultânea formação de filmes.

Neste capítulo, com o objetivo de avaliar a influência da estrutura química do isocianato nos parâmetros de síntese e propriedades dos filmes formados, será abordada a síntese de poliuretanas (PUs) com formação simultânea de filmes utilizando como reagentes: CO, LK ou LK-Glu e isocianato de estrutura alifática, o trímero de hexametileno diisocianato (tHDI, Figura 8) (LignoPUHs).

Assim como no capítulo anterior, também serão mostrados resultados sobre o uso de temperaturas acima da ambiente durante a reação de polimerização sobre as propriedades dos filmes obtidos. No Capítulo 1 foram avaliadas três temperaturas acima da ambiente (50, 75 e 100°C) durante a síntese das LignoPUs. Com base nos resultados obtidos no capítulo anterior, principalmente sobre resistência à tração, módulo de Young e DMA, foi considerada apenas a temperatura mais alta (100°C), uma vez que as sínteses das LignoPUs que ocorreram nesta temperatura levaram a formação de filmes com melhores propriedades mecânicas.

As sínteses descritas neste capítulo, com a formação simultânea de filmes, assim como a caracterização detalhada de filmes lignopoliuretânicos, na ausência de solvente, usando lignina Kraft e óleo de mamona como polióis e tHDI como isocianato, até onde se tem conhecimento é uma abordagem inédita, assim como é considerada pioneira a utilização de lignina Kraft modificada via reação de hidroxialquilação com glutaraldeído na preparação de filmes lignopoliuretânicos preparados com tHDI.

2.2 Materiais e Métodos

Os materiais utilizados foram os mesmos descritos no Item 1.2 do Capítulo 1, com exceção do isocianato utilizado na síntese dos filmes que correspondeu ao trímico de hexametileno diisocianato (tHDI) Desmodur® N3600, cedido pela indústria Covestro (São Paulo-SP).

2.2.1 Síntese das Lignopoliuretanas usadas para preparar filmes

Após ampla exploração de condições, as lignopoliuretanas foram sintetizadas utilizando CO, LK ou LK-Glu como polióis, e tHDI como isocianato (LignoPUHs), conforme a metodologia apresentada no diagrama da Figura 45.

Figura 45 - Diagrama da metodologia de síntese das lignopoliuretanas usadas para preparar filmes.

A mistura reacional espalhada na placa de vidro com o auxílio de um extensor foi colocada em uma sala a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ e umidade controlada (40 %), para dar prosseguimento à reação de polimerização da poliuretana, já nas condições de formação de filmes. Após o término da reação, o filme foi retirado da placa e armazenado em dessecador com sílica, sob

vácuo, para análises posteriores. Um filme usando somente CO como poliol foi formado seguindo a mesma metodologia descrita previamente, para avaliar como a introdução da lignina na formulação impacta as propriedades do material, sendo assim, as propriedades dos filmes formados a partir de CO e LK ou LK-Glu foram comparadas as do filme em que apenas CO foi utilizado.

Os tempos de agitação mecânica da mistura reacional contendo LK ou LK-Glu, CO e tHDI (Figura 45), antes do espalhamento da mistura na placa de vidro, variaram dependendo das proporções dos reagentes considerados, e foram definidos em função da observação do aumento na viscosidade no meio reacional até adequação para espalhamento na superfície da placa. No Quadro 2 encontram-se as formulações, proporções dos reagentes, os tempos de agitação da mistura reacional, bem como o código utilizado para cada um deles.

QUADRO 2 – Condições de reação das LignoPUHs.

Materiais	Formulação e Proporção dos reagentes	Tempo de Agitação (min)	Código
Filme Poliuretânico	CO/tHDI Razão 2 : 1	60	PUH_{co}
Filmes Lignopoliuretânicos (LK)	CO/LK10%/tHDI Razão 1,8 : 0,1 : 1	60	LignoPUH_{COLK10}
	CO/LK30%/tHDI Razão 1,4 : 0,4 : 1	40	LignoPUH_{COLK30}
	CO/LK50%/tHDI Razão 1 : 0,7 : 1	75	LignoPUH_{COLK50}
Filmes Lignopoliuretânicos (LK-Glu)	CO/LK-Glu 10%/tHDI Razão 1,5 : 0,1 : 1	55	LignoPUH_{COLK-Glu10}
	CO/LK-Glu 30%/tHDI Razão 1,2 : 0,3 : 1	30	LignoPUH_{COLK-Glu30}
	CO/LK-Glu 50%/tHDI Razão 0,8 : 0,5 : 1	60	LignoPUH_{COLK-Glu50}

A razão molar NCO/OH = 1:1 foi mantida para todos os filmes, a qual, assim como a razão em massa dos reagentes, foram calculadas considerando os seguintes fatores:

a)

Isocianato	Teor de grupos NCO (Informado pelo fabricante)	Mols de NCO presente em 23 g de tHDI
tHDI Desmodur N 3600	23,0 ± 0,5%	0,5476

b) Na análise de RMN ^1H (Capítulo 1, Item 1.3.1.2), foram detectados aproximadamente 4,1 mmol OH g $^{-1}$ na lignina Kraft (LK);

c) Na análise de RMN ^1H (Capítulo 1, Item 1.3.1.2), foram detectados aproximadamente 5,8 mmol OH g $^{-1}$ na lignina Kraft modificada (LK-Glu);

d) A cada 977,22 g de CO tem-se 2,7 mols de hidroxilas (cálculo descrito no Item 1.2.4 do Capítulo 1).

Dessa forma, os mols de OH existentes na massa utilizada de CO e da LK e LK-Glu foram relacionados na razão 1:1 aos mols de NCO do tHDI, obtendo-se assim a massa em gramas de tHDI necessárias para reação.

2.2.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Imediatamente após a deposição da mistura reacional na placa de vidro foi retirada uma alíquota para análise (0h), e em períodos seguintes após a deposição do filme. A amostra referente ao tempo 0h foi analisada por deposição sobre pastilha de silício. Os outros espectros foram obtidos no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) descrito no Item 1.2.4.1 do Capítulo 1.

2.2.2 Caracterização dos Filmes Poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI

Os filmes obtidos simultaneamente as sínteses foram caracterizados pelas mesmas técnicas descritas para os filmes formados tendo como reagentes CO, LK ou LK-Glu e pMDI, Item 1.2.5, Capítulo 1.

2.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.1 do Capítulo 1.

2.2.2.2 Termogravimetria

As análises de TGA foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.2 do Capítulo 1.

2.2.2.3 Difração de raios X

As análises de DRX foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.3 do Capítulo 1.

2.2.2.4 Teste de Intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.4 do Capítulo 1.

2.2.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica

As análises de DMA foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.5 do Capítulo 1.

2.2.2.6 Análise de propriedades de Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.6 do Capítulo 1.

Destaca-se que as dimensões dos corpos de prova dos filmes PUH_{CO}; LignoPUH_{COLK10}; LignoPUH_{COLK-Glu10} foram de 6,4 mm de largura x 5 mm de comprimento (distância entre as garras) x 0,65 mm de espessura. Em função do não rompimento dos filmes LignoPUH_{COLK30}; LignoPUH_{COLK50}; LignoPUH_{COLK-Glu30}; LignoPUH_{COLK-Glu50} nas dimensões citadas, as dimensões dos corpos de prova desses filmes foram 1,5 mm x 5 mm x 0,66 mm.

2.2.2.7 Análise de Ângulo de Contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.7 do Capítulo 1.

2.2.3 Avaliação da Influência da temperatura da reação de síntese das LignoPUHs sobre as propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados utilizando CO, LK ou LK-Glu como polióis e tHDI como isocianato

Reações foram realizadas a 100 °C para LignoPUHs sintetizadas a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu. As porcentagens mencionadas foram selecionadas a partir dos resultados

obtidos para os filmes formados à temperatura ambiente. A metodologia seguida e as caracterizações realizadas foram as mesmas utilizadas para os filmes preparados com CO, LK ou LK-Glu e pMDI, e se encontram descritas no Item 1.2.5 do Capítulo 1.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Filmes Poliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de CO, LK ou LK-Glu como polióis, e tHDI como isocianato

2.3.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

A Figura 46 mostra os espectros na região do infravermelho para as misturas reacionais (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) imediatamente após a deposição na placa, e para o filme formado. A região de infravermelho apresentada vai de 4000 a 1600 cm^{-1} para melhor observação das principais regiões com as bandas características de PUs, ou seja, a 3050-3720 cm^{-1} , referente à região da vibração de estiramento N-H; a 2800-3000 cm^{-1} , referente a região de vibração de estiramento C-H e a 1665-1780 cm^{-1} , referente a vibração de estiramento da carbonila (C=O) em uretanais (amida I) (GURUNATHAN et al., 2015).

Figura 46 - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) e dos filmes formados na região de 4000 a 1600 cm^{-1} .

Os espectros da Figura 46 mostram que, da mesma forma que ocorreu com os filmes formados usando pMDI como isocianato (Capítulo 1), ao final da mistura dos reagentes (CO,

LK ou LK-Glu e tHDI) e depósito na placa (tempo 0 h), a banda referente ao grupo isocianato (NCO) ($2272\text{--}2265\text{ cm}^{-1}$), proveniente do tHDI, era intensa. Nos filmes formados esta banda praticamente não foi observada, indicando que o isocianato reagiu com as hidroxilas do CO e da LK ou LK-Glu. Eventuais inflexões na linha base na região da banda referente ao grupo isocianato nos filmes formados pode ser decorrente da presença de grupos isocianato em pontas de cadeia (**NASAR; LIBNI, 2017**).

A banda em aproximadamente $3333\text{--}3385\text{ cm}^{-1}$ também mostrou-se intensa no tempo 0h, devido a presença dos grupos OH provenientes do CO e da LK ou LK-Glu que não haviam reagido durante a agitação da mistura reacional. A intensidade dessa banda no filme diminuiu consideravelmente, e pode ser atribuída a vibração de estiramento da ligação N-H do grupo uretana (-O-CO-NH-) em aproximadamente $3385\text{--}3333\text{ cm}^{-1}$, e as hidroxilas aromáticas de LK ou LK-Glu, que são menos reativas que as alifáticas.

Através da análise de FTIR, foi observado que o tempo para completar a reação aumentou conforme a concentração de LK (LignoPUH_{COLK10} = 7 dias; LignoPUH_{COLK30} = 10 dias e LignoPUH_{COLK50} = 11 dias) e LK-Glu (LignoPUH_{COLK-Glu10} = 5 dias; LignoPUH_{COLK-Glu30} = 8 dias e LignoPUH_{COLK-Glu50} = 10 dias) aumentou como reagente, comparativamente a reação em que somente CO foi usado (PUH_{CO}, 5 dias). Esse aumento no tempo de polimerização pode ser atribuído a um maior impedimento estérico das hidroxilas presentes em LK ou LK-Glu, o que retardaria a reação das mesmas com os grupos isocianato do tHDI (**CHENG et al., 2012**). Entretanto, LK-Glu mostrou-se mais reativa frente aos grupos NCO do tHDI, uma vez que o tempo de término de formação desses filmes foi menor, comparativamente aos preparados com LK na mesma concentração.

Novamente, destaca-se que no processo de obtenção de filmes via *casting* de soluções, no geral são usados solventes orgânicos apróticos, de alto ponto de ebulição, como DMF (PE = $153\text{ }^{\circ}\text{C}$) e DMAc (PE = $165\text{ }^{\circ}\text{C}$) que agirão dissolvendo o polímero sintetizado (**ALI et al., 2014; LUONG et al., 2016**). Como mencionado anteriormente, a vaporização desses solventes é lenta, o que aumenta o tempo de obtenção de filmes. Adicionalmente, aumenta o custo, e reduz o aspecto de sustentabilidade do processo.

Uma diferença observada entre a utilização de isocianato aromático e alifático está no tempo necessário para completar a reação de polimerização, que a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi superior nos filmes produzidos com tHDI (Ex. PUH_{CO} = 5 dias) em comparação aos produzidos com pMDI (Ex. PU_{CO} = 2 dias). Os isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos, em função

da conjugação do par de elétrons não ligado do grupo isocianato com o anel fenila (Figura 5), o que aumenta o caráter eletrofílico do átomo de carbono ligado ao nitrogênio.

De modo geral, os filmes PUH_{CO} , $\text{LignoPUH}_{\text{COLK}}$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu}}$ apresentaram as mesmas bandas de transmissão (Apêndice F).

2.3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica por varredura foi feita com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície (Figura 47) e da secção transversal (criofraturada) (Figura 48) dos filmes formados a partir de CO, LK ou LK-Glu, e tHDI.

A morfologia da superfície dos filmes foi semelhante para todos os filmes formados (Figura 47). Em todos eles, a superfície se mostrou homogênea e sem a presença de bolhas ou sulcos. A Figura 47, mostra como exemplo, as superfícies dos filmes formados usando somente CO como fonte de poliols (PUH_{CO}), com 50 % de LK ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK}50}$) e 50 % de LK-Glu ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu}50}$), em que não se observa irregularidades nas superfícies. As superfícies dos demais filmes são similares às mostradas.

Figura 47 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes PUH_{CO} , $\text{LignoPUH}_{\text{COLK}50}$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu}50}$.

As micrografias das criofraturas dos filmes estão apresentadas na Figura 48.

Figura 48 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes poliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.

***Siglas:** PUH_{CO} = Filme com CO e tHDI; LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

As micrografias da Figura 48, mostram que assim como ocorreu para os filmes formados simultaneamente as sínteses em que pMDI foi usado como reagente, a utilização de LK ou LK-Glu como polioliol nas sínteses usando tHDI também provocou uma mudança na morfologia da superfície de fratura dos mesmos, comparativamente a PUH_{CO}.

O filme PUH_{CO}, apresentou uma superfície de fratura mais lisa, enquanto os filmes formados em reações realizadas a partir de LK ou LK-Glu apresentaram superfícies com ondulações e sulcos, as quais aumentaram conforme o aumento da presença de estruturas típicas de LK ou LK-Glu, sugerindo diferentes tipos de mecanismos de fratura nos filmes com e sem lignina (Figura 48).

Assim como nos filmes formados simultaneamente as sínteses em que pMDI foi usado como reagente, para os filmes formados a partir de tHDI, foi possível perceber diferenças

entre os filmes formados a partir de LK e LK-Glu nas mesmas concentrações. A superfície da criofratura dos filmes formados a partir de LK-Glu aparentemente apresenta menos ondulações e sulcos que a superfície da criofratura dos filmes contendo LK (Figura 48). Esse resultado, provavelmente está relacionado a modificação química realizada em LK-Glu, que aumentou o número de segmentos alifáticos hidroxilados (Figura 14), proporcionando maior reatividade frente ao isocianato, resultando em uma estrutura lignopoliuretânica mais compacta e homogênea que a observada quando LK é usada como reagente.

2.3.1.3 Termogravimetria

As curvas referentes à termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) dos filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI (LignoPUHs) e do filme em que apenas CO foi utilizado como reagente (PUH_{CO}) estão apresentadas na Figura 49.

Figura 49- Curvas de TGA (a) e (b) e DTG (c) e (d) dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI em atmosfera de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Números 1 e 2 em (c) e (d) correspondem ao 1° e 2° evento, respectivamente.

***Siglas:** PUH_{CO} = Filme com CO e tHDI; LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

A Tabela 14 apresenta os dados obtidos a partir da Figura 49 para os filmes LignoPUHs e para PUH_{CO}.

Tabela 14 - Temperaturas dos eventos térmicos e massa residual encontrados para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI em atmosfera de N₂

Filme	Evento 1 (300-406 °C)			Evento 2 (406-530 °C)		Resíduo (900 °C)
	T_{onset} (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	Massa (%)
PUH _{CO}	352	391	38,5	472	51,3	2,6
LignoPUH _{COLK10}	348	380	29,7	468	56,7	2,2
LignoPUH _{COLK-Glu10}	351	387	28,3	472	59,8	2,7
LignoPUH _{COLK30}	321	375	27,2	467	59,4	5,5
LignoPUH _{COLK-Glu30}	334	379	22,1	469	62,8	4,5
LignoPUH _{COLK50}	323	367	21,3	471	53,5	14,1
LignoPUH _{COLK-Glu50}	328	365	16,3	467	62,6	11,1

As curvas de DTG (Figura 49 c e d) mostraram que o primeiro evento ligado a quebra das ligações uretânicas e a decomposição dos segmentos flexíveis presentes, como os oriundos do CO e da cadeia acíclica do tHDI (**CORCUERA et al., 2010**), apresentou um pico com temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima entre 364 e 391 °C para os filmes obtidos. A temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima para o CO utilizado foi de 405 °C (figura não mostrada), ou seja, próxima as encontradas para o primeiro evento nos filmes LignoPUHs, o que corrobora com a afirmação de que esse evento também está ligado a decomposição dos segmentos flexíveis das PUs. Conforme houve o aumento na concentração de LK e LK-Glu na composição dos filmes a perda de massa referente a esse evento diminuiu, provavelmente em função da diminuição dos segmentos flexíveis nos mesmos.

Já o segundo evento observado na curva DTG (Figura 49 c e d) ocorreu na faixa de temperatura de 430 a 520 °C e pode ser atribuído à decomposição das estruturas remanescentes após a primeira decomposição, dos anéis aromáticos da lignina e do anel de 6 membros do tHDI (**TAVARES et al., 2016**). A temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima para esse evento ficou entre 467 e 472 °C para os filmes formados, e a perda de massa apresentou uma tendência ao aumento nos filmes formados a partir de LK e,

principalmente, LK-Glu em relação à PUH_{CO}, evidenciando o efeito da inserção de estruturas aromáticas na estrutura das Pus e da maior massa molar de LK-Glu comparativamente à LK.

Ainda é possível observar na Figura 49 c e d, que com o aumento de segmentos rígidos, oriundos de LK e LK-Glu, na estrutura das PUs, a intensidade do pico referente à decomposição dos segmentos flexíveis decresceu.

A curva TGA (Figura 49 a e b) mostra que os filmes apresentaram estabilidade térmica até em torno de 320 °C. A temperatura inicial (T_{onset}) de decomposição dos filmes (Tabela 14) preparados com tHDI praticamente não foi alterada em função do uso de 10 % de LK e LK-Glu na síntese das LignoPUHs, entretanto ao se utilizar 30 e 50 % de LK e LK-Glu na síntese das mesmas foi possível observar uma diminuição na estabilidade térmica, principalmente nas LignoPUHs elaboradas com LK, embora as temperaturas ainda sejam altas.

A incorporação de 30 e 50 % de LK nas PUs aumentou a massa residual dos filmes em 53 e 82 %, respectivamente, em relação à PUH_{CO} (Tabela 14). Carvão vegetal e uma alta fração de compostos aromáticos que não são decompostos em atmosfera inerte são os principais constituintes dessa massa (**BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004; VELDEN et al., 2010**). Os filmes LignoPUH_{COLK-GluS} apresentaram um valor de massa residual um pouco inferior às LignoPUH_{COLKS}. Esse resultado provavelmente se deve ao fato de que, em uma mesma massa, LK possui maior teor de compostos aromáticos comparativamente a LK-Glu, devido à inserção de grupos alifáticos durante a modificação química que levou à LK-Glu.

Comparando os filmes formados simultaneamente à síntese onde tHDI foi usado como reagente (LignoPUHs) com os filmes em que pMDI foi usado como reagente (LignoPUs), é possível perceber algumas diferenças no perfil da decomposição térmica. Além do pico referente à decomposição dos domínios rígidos ser mais intenso nas LignoPUs, devido a estrutura rígida aromática de LK ou LK-Glu e pMDI, as LignoPUs também apresentaram um terceiro estágio de decomposição referente a quebra de ligações C-C e segmentos remanescentes da estrutura (**HABLOT et al., 2008**).

A estabilidade térmica das PUs produzidas com pMDI (PU_{CO} = 318 °C) foi inferior à das produzidas com tHDI (PUH_{CO} = 352 °C), o que pode ser atribuído a maior cristalinidade desta última (Item 2.3.1.4, DRX). Como mencionado anteriormente no Item 1.3.2.3 (Capítulo 1), uma maior quantidade de energia é necessária para decompor regiões com cadeias altamente ordenadas e unidas por forças intermoleculares mais intensas que no domínio não cristalino, o que pode ser detectado via análise termogravimétrica. Em ambos os tipos de

lignopoliuretanas (LignoPUHs e LignoPUs), o incremento de estruturas típicas de LK ou LK-Glu acarretou em menor estabilidade térmica. No entanto, os filmes em que LK-Glu foi usado como reagente apresentaram maior estabilidade térmica comparativamente aos em que LK foi usada como reagente na mesma concentração. A massa residual à 900 °C das LignoPUs mostrou-se superior à das LignoPUHs, o que já era esperado, em função do maior teor de compostos aromáticos das LignoPUs que não são decompostos em atmosfera inerte.

2.3.1.4 Difração de raios X

A cristalinidade dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de tHDI foi avaliada pela análise de difração de raios X (Figura 50).

Figura 50 - Difratomogramas de raios X para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.

***Siglas:** PUH_{CO} = Filme com CO e tHDI; LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

Na Figura 50, nota-se o aparecimento de dois picos, um de menor intensidade em $2\theta = 10^\circ$ e outro de maior intensidade em $2\theta = 19,7^\circ$, demonstrando a formação de regiões ordenadas de diferentes tamanhos e geometrias nos filmes produzidos. Isso pode ter acontecido em função da utilização do isocianato tHDI no preparo dos mesmos, uma vez que a formação das regiões ordenadas nas PUs é usualmente relacionada à ordenação dos segmentos rígidos, oriundos do isocianato (MISHRA E MAITI, 2011). Como mencionado anteriormente, o tHDI contém um anel isocianurato de estrutura alifática (Figura 8), portanto, menos rígida que o pMDI (isocianato essencialmente aromático, Figura 6), o que pode ter levado a formação das regiões ordenadas de diferentes tamanhos e geometrias. A Tabela 15

mostra os índices de cristalinidade (ICr %) obtidos para os filmes. Eles foram calculados pela diferença na intensidade de picos específicos, correspondentes a domínios cristalinos, e da região não cristalina (KIM et al., 2016; ALEXANDER, L., 1969).

Tabela 15 - Índice de cristalinidade (ICr) dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI

Filme	ICr (%)	PUH _{CO}	ICr= 68%	Filme	ICr (%)
LignoPUH _{COLK10}	57			LignoPUH _{COLK-Glu10}	60
LignoPUH _{COLK30}	51			LignoPUH _{COLK-Glu30}	49
LignoPUH _{COLK50}	45			LignoPUH _{COLK-Glu50}	40

Os valores encontrados para os ICr (Tabela 15) revelam uma diminuição da cristalinidade nas PUs com o aumento da concentração de LK ou LK-Glu. Isso também pode ser observado na Figura 50, a qual mostra que à medida que LK ou LK-Glu foram incorporadas na estrutura das PUs, a intensidade dos picos localizados em $2\theta = 19,7$ e 10° foi diminuindo. A diminuição de domínios ordenados nos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de PUs sintetizadas com LK e LK-Glu, pode ser relacionada a não linearidade e a complexidade estrutural de LK e LK-Glu, o que dificulta a ordenação dos segmentos provenientes de tHDI, quando estruturas típicas de LK e LK-Glu estão próximas.

A Tabela 15 mostra ainda que os filmes formados simultaneamente à síntese utilizando 30 e 50 % de LK-Glu como reagente apresentaram uma tendência ao decréscimo na cristalinidade em relação aos produzidos com LK na mesma concentração. Esse resultado destaca o efeito da modificação química realizada em LK-Glu, em que segmentos alifáticos foram inseridos em sua estrutura, aumentando a massa molar média e o volume de estruturas nessa lignina, dificultando ainda mais a ordenação dos segmentos rígidos oriundos de LK-Glu/tHDI.

A diminuição no ICr dos filmes lignopoliuretânicos em função do aumento na concentração de LK também foi observado nos filmes formados simultaneamente à síntese tendo como isocianato o pMDI (Item 1.3.2.4, Capítulo 1). Todavia, os valores dos ICr's obtidos para esses filmes (PU_{CO} = 41%; LignoPU_{COLK10} = 40%; LignoPU_{COLK-Glu10} = 37%; LignoPU_{COLK30} = 36%; LignoPU_{COLK-Glu30} = 28%; LignoPU_{COLK50} = 35% e LignoPU_{COLK-Glu50} = 13%) mostraram-se inferiores aos formados a partir de tHDI (Tabela 15). Nesse caso, o menor volume de estrutura molecular e menor rigidez do isocianato tHDI em comparação ao pMDI, contribuiu

positivamente para a ordenação das cadeias poliméricas, aumentando o ICr desses filmes (Figura 50). Esse resultado também foi observado por **ROGULSKA et al. (2007)**, em estudo de síntese e caracterização de poliuretanas segmentadas produzidas utilizando HDI e MDI como isocianatos, e derivados de difenil etano como polióis.

2.3.1.5 Teste de Intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado nos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI à temperatura ambiente, utilizando DMF como solvente. A Figura 51 mostra o gráfico de taxa de intumescimento ($S\%$) dos filmes formados tendo como reagentes CO, LK ou LK-Glu e tHDI à temperatura ambiente, assim como a coloração das soluções de DMF após o término do teste.

Figura 51 - (a) Taxa de Intumescimento ($S\%$) dos filmes preparados e (b) Soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) PUH_{CO} ; (2) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK10}}$; (3) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu10}}$; (4) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}}$; (5) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}}$; (6) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}}$ e (7) $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}}$.

***Desvios-padrão:** [De $\pm 0,2$ ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK10}}$) a $\pm 1,5$ ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}}$)].

***Siglas:** PUH_{CO} = Filme com CO e tHDI; $\text{LignoPUH}_{\text{COLK}}$ = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu}}$ = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

Igualmente ao resultado observado para os filmes formados utilizando pMDI como isocianato, entre os filmes formados a partir de tHDI, o formado usando somente CO como fonte de polioli (PUH_{CO}) apresentou a maior taxa de intumescimento ($88 \pm 1\%$) dentre os filmes avaliados. Isso se deve ao fato de suas cadeias possuírem maior afastamento entre si e maior flexibilidade, o que viabiliza maior volume livre para acomodar moléculas de solvente (**SOMANI et al., 2006**), comparativamente aos outros filmes. Os valores de $S\%$ encontrados para os filmes $\text{LignoPUH}_{\text{COLK10}}$, $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}}$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}}$ foram $81,0 \pm 0,2\%$, $72,0 \pm 0,9$

% e $64,0 \pm 1,5$ %, respectivamente (Figura 51 a). Esse resultado evidencia que a inserção de LK na estrutura das PUs ocasionou uma diminuição na capacidade das mesmas de absorver o solvente DMF.

A análise dinâmico-mecânica e o teste de resistência à tração realizados para esses filmes e discutidos a seguir (itens 2.3.1.7 e 2.3.1.8, respectivamente) indicam que esses materiais não se comportam como termorrígidos ou elastômeros. A temperatura em que ocorreu à síntese dessas PUs ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), em geral, não favorece o entrecruzamento químico de cadeias. Dessa forma, tem-se como indicação que o decréscimo na $S\%$ provavelmente está relacionado a inserção das estruturas volumosas de LK e LK-Glu na estrutura da PU, que reduzem o espaço para as moléculas do solvente DMF se alojarem, sem necessariamente ter ocorrido entrecruzamento de cadeias.

Os filmes formados a partir de LK apresentaram uma diminuição da cristalinidade ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK10}} = 57\text{ } \%$; $\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}} = 51\text{ } \%$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}} = 45\text{ } \%$) e de $S\%$ comparativamente a PUH_{CO} ($\text{ICr} = 68\text{ } \%$), Item 2.3.1.4, Figura 51 a. Isso indica que principalmente na concentração de $50\text{ } \%$ de LK na estrutura da PU a absorção de DMF não está relacionada à cristalinidade mas sim ao menor volume livre devido o maior volume das estruturas de LK.

Com relação aos filmes formados tendo como polióis CO e LK-Glu, todos apresentaram um decréscimo de aproximadamente $12\text{ } \%$ na $S\%$ em relação aos formados tendo CO e LK como polióis nas mesmas concentrações ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu10}} = 71,0 \pm 0,8\text{ } \%$; $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}} = 64 \pm 1\text{ } \%$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}} = 56,0 \pm 0,9\text{ } \%$). Como a cristalinidade dos filmes formados a partir de $30\text{ } \%$ e $50\text{ } \%$ de LK-Glu foi inferior a observada para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK ($\text{LignoPUH}_{\text{COLK30}} = 51\text{ } \%$; $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu30}} = 49\text{ } \%$; $\text{LignoPUH}_{\text{COLK50}} = 45\text{ } \%$ e $\text{LignoPUH}_{\text{COLK-Glu50}} = 40\text{ } \%$), esse resultado provavelmente está ligado, como analisado anteriormente no Item 1.3.2.5 do Capítulo 1, ao menor volume livre dessas PUs devido o maior volume das estruturas de LK-Glu em relação as de LK.

A Figura 51 b apresenta a coloração das soluções de DMF após o término do teste de intumescimento. Assim como o observado anteriormente nos filmes formados simultaneamente à síntese utilizando pMDI como isocianato, observou-se um leve escurecimento das soluções conforme o acréscimo da concentração de LK e LK-Glu, atribuído à solubilização de PUs de menor massa molar média presentes no filme. As soluções de DMF dos filmes produzidos utilizando PUs sintetizadas com LK-Glu são mais claras,

comparativamente as soluções de DMF dos filmes produzidos utilizando PUs sintetizadas com LK nas mesmas concentrações, provavelmente devido a massa molar média superior à de LK, que levou à formação de PUs com maior massa molar média, e menos solúveis em DMF.

De maneira geral, as *S%* dos filmes formados simultaneamente à síntese com tHDI (Figura 51 a) foram inferiores as encontradas para os filmes formados simultaneamente à síntese utilizando pMDI como reagente, nas mesmas concentrações de LK e LK-Glu ou sem a presença da mesma ($PU_{CO} = 151 \pm 2 \%$; $LignoPU_{COLK10} = 107 \pm 1 \%$; $LignoPU_{COLK-Glu10} = 95,0 \pm 3,8 \%$; $LignoPU_{COLK30} = 77,0 \pm 0,6 \%$; $LignoPU_{COLK-Glu30} = 72 \pm 5 \%$; $LignoPU_{COLK50} = 70,0 \pm 3,6 \%$ e $LignoPU_{COLK-Glu50} = 54,0 \pm 6,8 \%$). Esse resultado pode estar associado aos maiores ICr encontrados nos filmes formados simultaneamente à síntese a partir de tHDI (Ver Item 2.3.1.4), em comparação aos encontrados nos filmes formados a partir de pMDI ($PU_{CO} = 41\%$; $LignoPU_{COLK10} = 40\%$; $LignoPU_{COLK-Glu10} = 37\%$; $LignoPU_{COLK30} = 36\%$; $LignoPU_{COLK-Glu30} = 28\%$; $LignoPU_{COLK50} = 35\%$ e $LignoPU_{COLK-Glu50} = 13\%$). A estrutura química aromática do pMDI provavelmente dificultou a organização das cadeias, como discutido no Item 2.3.1.4, o que impactou diretamente na *S%* destes filmes, fazendo com que ela aumentasse em relação aos filmes formados a partir de tHDI nas mesmas concentrações de LK e LK-Glu ou sem as mesmas.

2.3.1.6 Ângulo de Contato

Na Figura 52 estão apresentados os ângulos medidos no instante em que a gota se depositou nos filmes (ângulo de avanço - AA) e ao final da análise (ângulo de recuo - AR).

Figura 52 - AA e AR para os filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.

***Desvios-padrão:** AA [Desvios padrão de $\pm 0,4$ ($LignoPUH_{COLK-Glu50}$) a $\pm 2,0$ ($LignoPUH_{COLK30}$)] e AR [Desvios padrão de $\pm 0,4$ ($LignoPUH_{COLK-Glu50}$) a $\pm 3,5$ ($LignoPUH_{COLK-Glu30}$)].

Para todos os filmes ocorre um pequeno decréscimo nos valores de ângulo de contato em função do tempo (Figura 52). Os valores dos ângulos de avanço observados para os filmes produzidos com tHDI, CO e LK ou LK-Glu foram em torno de 90° , que é considerado o valor limite na classificação entre superfícies hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) e hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$).

Conforme apresentado na Figura 52, o acréscimo de LK e LK-Glu na estrutura da PU aparentemente não influenciou a hidrofilicidade dos filmes, uma vez que os valores de AC observados mantiveram-se semelhantes à medida que as concentrações de LK e LK-Glu aumentaram. Nos filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese utilizando pMDI como reagente, a presença de estruturas típicas de LK ou LK-Glu na estrutura das LignoPUs conferiu um caráter menos hidrofóbico aos filmes (AA de: $PU_{CO} = 98 \pm 5^\circ$; $LignoPU_{COLK10} = 93 \pm 1^\circ$; $LignoPU_{COLK-Glu10} = 90,0 \pm 2,7^\circ$; $LignoPU_{COLK30} = 82,0 \pm 5,7^\circ$; $LignoPU_{COLK-Glu30} = 85,0 \pm 1,4^\circ$; $LignoPU_{COLK50} = 80 \pm 1^\circ$ e $LignoPU_{COLK-Glu50} = 79,0 \pm 0,7^\circ$). Os segmentos originados das reações entre CO, LK ou LK-Glu, com pMDI têm estruturas muito diferentes que aqueles formados considerando os mesmos polióis, mas tHDI como isocianato. Os resultados de AC mostraram uma leve tendência de aumento no caráter hidrofóbico das superfícies dos filmes quando tHDI foi usado (Figura 52), indicando maior presença de domínios apolares, comparativamente aos filmes formados a partir de pMDI.

A histerese nos filmes formados utilizando CO como único poliól (7°) a 25°C foi semelhante à dos filmes em que 30 e 50 % de LK ou LK-Glu foram usados em conjunto como polióis ($LignoPU_{COLK30}$ e $LignoPU_{COLK50} = 6^\circ$; $LignoPU_{COLK-Glu30}$ e $LignoPU_{COLK-Glu50} = 5^\circ$) indicando que nesses filmes, LK e LK-Glu não influenciaram na formação de superfícies mais lisas e homogêneas.

2.3.1.7 Análise Dinâmico-Mecânica

A Figura 53 apresenta as curvas $\text{Tan-}\delta$ *versus* temperatura para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK ou LK-Glu, e tHDI. Destaca-se que a decomposição térmica dos filmes considerados inicia acima de 320°C (Tabela 14), ou seja, acima do intervalo considerado para DMA.

Figura 53 - Curvas (a) Tan- δ para os filmes (PUH_{CO}, LignoPUH_{COLK10}, LignoPUH_{COLK30}, LignoPUH_{COLK50}); (b) Tan- δ para os filmes apresentados em (a) escala reduzida; (c) Tan- δ para os filmes lignopoliuretânicos (LignoPUH_{COLK-Glu10}, LignoPUH_{COLK-Glu30}, LignoPUH_{COLK-Glu50}) e (d) Tan- δ para os filmes apresentados em (c) em escala reduzida.

***Siglas:** PUH_{CO} = Filme com CO e tHDI; LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

A Figura 53 a mostra na curva Tan- δ , a presença de apenas um pico estreito para o filme PUH_{CO}, indicando que são decorrentes de relaxamento de segmentos com estrutura química relativamente similar. Já os filmes contendo 10, 30 e 50% de LK apresentaram dois picos (Figura 53 a), os primeiros menos intensos e mais largos que os observados para PUH_{CO} (Figura 51 b). O alargamento do 1º pico sugere que havia uma heterogeneidade estrutural nos segmentos envolvidos na relaxação comparativamente à PUH_{CO}, e a baixa intensidade do 2º pico indica o relaxamento de uma menor quantidade de segmentos rígidos, comparativamente aos segmentos flexíveis que geraram o 1º. Esta diferença de intensidades pode ser explicada pelo fato que, como o 2º pico foi gerado por segmentos mais rígidos presentes somente nos domínios não cristalinos, possivelmente, grande parte dos segmentos rígidos dessas PUs encontram-se nos domínios cristalinos, os quais são principalmente

constituídos destes (MISHRA; MAITI, 2011). A análise de DRX (Item 2.3.1.4) mostrou que estes filmes apresentaram entre 40% e 68% de cristalinidade, reforçando essa hipótese.

O perfil das curvas Tan- δ dos filmes formados simultaneamente à síntese utilizando 10, 30 e 50 % de LK-Glu na composição (Figura 53 c) foi muito semelhante ao descrito acima para os filmes preparados com LK. A Figura 53 b e d, mostra ainda, que com exceção do filme LignoPU_{COLK10}, todos os filmes apresentaram uma relaxação β em torno de - 70 °C, ou seja, rotações em torno de ligações simples envolvendo grupos, que antecede a T_g (LORANDI et al., 2016).

A Tabela 16 apresenta os valores de T_g obtidos para os filmes obtidos neste estudo.

Tabela 16 - Valores de T_g (pico Tan- δ) para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI

Pico	T_g (°C)			
	PUH _{CO}	LignoPUH _{COLK10}	LignoPUH _{COLK30}	LignoPUH _{COLK50}
1°	1	8	24	46
2°	---	185	187	184
	LignoPUH _{COLK-Glu10}	LignoPUH _{COLK-Glu30}	LignoPUH _{COLK-Glu50}	
1°	14	30	54	
2°	145	145	145	

Assim como o observado nos filmes formados simultaneamente à síntese utilizando LK ou LK-Glu, e pMDI como reagentes, a presença de estruturas típicas de ligninas, em substituição às do ácido ricinoleico presente no CO, tornou a movimentação de segmentos mais difícil, levando a filmes mais rígidos quando formados a partir de tHDI. À medida que o teor destas estruturas oriundas da lignina aumentou, ocorreu a segregação de fases nos domínios não cristalinos (*soft* e *hard*). A presença da fase rígida devido à introdução de LK e LK-Glu na formulação da poliuretana interferiu na T_g da fase flexível (1º pico), provocando um deslocamento para maiores temperaturas, comparativamente a PUH_{CO} (Tabela 16).

A Tabela 16 mostra que a utilização de LK-Glu como matéria-prima na síntese das PUs, deslocou para valores maiores (aproximadamente 46, 19 e 14 % para LignoPUH_{COLK-Glu10}, LignoPUH_{COLK-Glu30} e LignoPUH_{COLK-Glu50}, respectivamente) as T_g s referentes aos segmentos flexíveis das PUs que constituíram os filmes, em relação aos filmes formados a partir de LK nas mesmas concentrações. Esse resultado enfatiza que a modificação química realizada em LK-

Glu elevou sua reatividade e massa molar média, formando filmes mais rígidos que aqueles formados a partir de LK.

A Figura 54 apresenta o módulo de armazenamento (E') a 25 °C para os filmes lignopoliuretânicos produzidos simultaneamente as sínteses utilizando CO, LK ou LK-Glu, e tHDI como reagentes (LignoPUHs) e para o filme em que apenas CO foi utilizado como polioli (PUH_{CO}).

Figura 54 - Módulo de armazenamento (E') a 25 °C para os filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.

***Siglas:** PUH_{CO} = Filme com CO e tHDI; LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

A introdução de estruturas típicas de LK ou LK-Glu nas estruturas das LignoPUHs, levou a um aumento no valor de E' dos filmes, tornando-os mais rígidos devido à maior dificuldade na movimentação dos segmentos de cadeias, comparativamente à PUH_{CO}, resultado semelhante ao observado para os filmes formados utilizando pMDI como isocianato (Item 1.3.2.7, Capítulo 1).

Na temperatura ambiente (25 °C), os valores de E' observados para LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50} foram superiores aos observados para os demais filmes. LignoPUH_{COLK50} aumentou o E' em 100 vezes e LignoPUH_{COLK-Glu50} em 150 vezes em relação à PUH_{CO}, por exemplo (Figura 54). Isto é decorrente do fato que os filmes formados simultaneamente as sínteses em que 50 % de LK e LK-Glu foram usados, se encontravam no estado rígido (T_g s acima de 25 °C, Tabela 16), enquanto todos os outros filmes se encontravam no estado flexível (T_g s abaixo ou próximas a 25 °C, Tabela 16). Isso destaca o efeito de enrijecimento causado pela inserção de LK e LK-Glu na estrutura das PUs elaboradas com tHDI.

O valor de E' de LignoPUH_{COLK-Glu10}, LignoPUH_{COLK-Glu30} e LignoPUH_{COLK-Glu50} foi superior em 12, 61 e 25 %, respectivamente, em relação aos filmes formados simultaneamente à síntese a partir de LK nas mesmas concentrações (Figura 54). Este resultado é consequência do efeito de enrijecimento exercido pela modificação química realizada na LK-Glu, em que segmentos alifáticos hidrocarbônicos e di-hidroxilados foram inseridos na estrutura da lignina, aumentando sua massa molar média e reatividade frente ao grupo isocianato.

O resultado da taxa de intumescimento (%S) pode ser correlacionado aos valores dos E' dos filmes produzidos com LK ou LK-Glu e tHDI, uma vez que o aumento na rigidez dos segmentos, dificulta a penetração de solvente no meio. A inserção de LK e principalmente, LK-Glu, na estrutura das PUs, além de aumentar o E' , ocasionou uma diminuição na %S dos filmes (Item 2.3.1.5; Figura 51). Esse decréscimo na %S, assim como o aumento em E' , pode ser influenciado pela presença de cristalinidade e ligações cruzadas, por exemplo. Todavia, conforme discutido no Item 2.3.1.5, as condições de síntese, os resultados do teste de tração discutidos a seguir (Item 2.3.1.8) e os valores de E' e T_g s obtidos para esses filmes, sugerem que o resultado da %S está relacionado à inserção de estruturas volumosas, como as da LK e principalmente LK-Glu, na estrutura da PU, resultando em menos espaço para moléculas de DMF se alojarem, independentemente de ter ocorrido entrecruzamento ou não.

As micrografias dos filmes LignoPUH_{COLK30}, LignoPUH_{COLK-Glu30}, LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50}, (Item 2.3.1.2), apresentaram mais sulcos e ondulações em relação aos filmes em que LK e LK-Glu não foram utilizados ou foram utilizados em baixa proporção (Item 2.3.1.2). Essa mudança no mecanismo de fratura, conferindo aspecto mais rugoso, é considerado característico de materiais mais rígidos (NAIR et al., 2010), o que concorda com os valores superiores de E' observados nesses filmes, devido ao efeito de enrijecimento que estruturas típicas de LK e LK-Glu causaram nas PUs.

Os valores observados de E' para os filmes formados simultaneamente à síntese utilizando CO, LK ou LK-Glu e pMDI como reagentes foram majoritariamente superiores (PU_{CO} = 4 MPa; LignoPU_{COLK10} = 6 MPa; LignoPU_{COLK-Glu10} = 43 MPa; LignoPU_{COLK30} = 832 MPa; LignoPU_{COLK-Glu30} = 688 MPa; LignoPU_{COLK50} = 1034 MPa e LignoPU_{COLK-Glu50} = 1092 MPa) aos encontrados para os filmes formados a partir de tHDI nas mesmas concentrações de LK e LK-Glu (Figura 54). Esse resultado já era esperado, uma vez que a estrutura do isocianato pMDI é essencialmente aromática, portanto, mais rígida que a estrutura alifática do tHDI. Isso também se refletiu na T_g dos domínios flexíveis dos filmes formados simultaneamente à

síntese realizada a partir de pMDI ($PU_{CO} = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $LignoPU_{COLK10} = 15\text{ }^{\circ}\text{C}$; $LignoPU_{COLK-Glu10} = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$; $LignoPU_{COLK30} = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$; $LignoPU_{COLK-Glu30} = 56\text{ }^{\circ}\text{C}$; $LignoPU_{COLK50} = 96\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $LignoPU_{COLK-Glu50} = 97\text{ }^{\circ}\text{C}$), tanto que os filmes onde 30 % de LK ou LK-Glu e pMDI foram utilizados como matéria-prima, ainda estavam no estado rígido à temperatura ambiente, diferentemente dos filmes em que foram usados 30 % de LK e LK-Glu e tHDI na formulação e que se encontravam na transição vítrea. Todavia, o efeito da modificação química (aumento no E' e $T_{g\ 1^{\circ}\text{ pico}}$) realizada em LK-Glu aparentemente foi mais evidente nos filmes em que tHDI foi usado como isocianato nas três concentrações avaliadas (10, 30 e 50 %) de LK-Glu, enquanto que nos filmes onde pMDI foi usado como isocianato, apenas $LignoPU_{COLK10}$ e $LignoPU_{COLK50}$ apresentaram significativa e discreta melhoria, respectivamente.

2.3.1.8 Propriedades de Tração

A Figura 55 apresenta os resultados de resistência à tração, módulo de Young, e alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese utilizando CO, LK ou LK-Glu, e tHDI como reagentes, e do filme em que apenas CO foi utilizado como poliol (PUH_{CO}). É importante salientar que os filmes formados nas sínteses a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu não romperam nas mesmas condições dos outros filmes, sendo assim, houve a necessidade de diminuir a largura desses filmes para conseguir avaliar as propriedades de tração (Item 1.2.5.6).

Figura 55 - (a) Resistência à ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes poliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI.

***Desvios-padrão:** Resistência a ruptura = $[De \pm 0,1 \text{ (PUH}_{CO}) \text{ a } \pm 0,7 \text{ (LignoPUH}_{COLK50})]$, módulo de Young = $[De \pm 0,1 \text{ (PUH}_{CO}) \text{ a } \pm 1,2 \text{ (LignoPUH}_{COLK50})]$ e alongamento na ruptura = $[De \pm 0,9 \text{ (PUH}_{COLK-Glu10}) \text{ a } \pm 3,8 \text{ (LignoPUH}_{COLK-Glu10})]$

***Siglas:** PUH_{co} = Filme com CO e tHDI; LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

A Figura 55 a mostra que o filme PUH_{co} praticamente não demonstrou resistência a tração ($0,5 \pm 0,1$ MPa), enquanto que os filmes LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50} mostraram resultados de 8 ± 1 MPa e 11 ± 1 MPa, evidenciando o impacto positivo nessa propriedade causado pela presença de estruturas típicas da lignina na estrutura química da poliuretana.

A análise de resistência à tração foi realizada à temperatura ambiente, ou seja, uma temperatura superior ou muito próxima as T_g s referentes aos domínios *soft* presentes em regiões não cristalinas encontradas para esses filmes, de acordo com os resultados obtidos na análise de DMA (T_g 1º pico PUH_{CO} = 1 °C; T_g 1º pico LignoPU_{COLK10} = 8 °C; T_g 1º pico LignoPUH_{COLK-Glu10} = 14 °C; T_g 1º pico LignoPU_{COLK30} = 24 °C; T_g 1º pico LignoPUH_{COLK-Glu30} = 30 °C, Tabela 16). Em contrapartida, os filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50} exibiram T_g s referentes aos domínios flexíveis de regiões não cristalinas de 46 e 54 °C (2.3.1.7, Tabela 16), estando, portanto no estado rígido a 25 °C. Os valores obtidos para resistência à ruptura dos filmes que se encontravam no estado flexível foram inferiores aos obtidos para os filmes que se encontravam no estado vítreo (Figura 55 a).

Ainda na Figura 55 a, a resistência à tração dos filmes formados simultaneamente à síntese utilizando LK-Glu como reagente foi superior à dos formados a partir de LK, principalmente nas maiores concentrações avaliadas (30 e 50 %). Como discutido no Capítulo 1 (itens 1.3.1.3 e 1.3.1.4), as OH alifáticas inseridas na estrutura de LK-Glu, oriundas do glutaraldeído, levaram a reações dessas macromoléculas entre si, levando a “macromônômeros” de maior massa molar média, comparativamente a LK e, portanto, a PUs de maior massa molar média e enriquecidas com segmentos rígidos, o que pode justificar a maior resistência destes filmes.

A presença de cristalinidade nos filmes LignoPUH_{COLK-Glu30} e LignoPUH_{COLK-Glu50} (Figura 55 a) aparentemente não influenciou no aumento nos valores de resistência à ruptura desses filmes, uma vez que os filmes LignoPUH_{COLK-Glu}, no geral, apresentaram menores índices de cristalinidade que os filmes LignoPUH_{COLK} (Item 2.3.1.4).

A análise de DMA (Item 2.3.1.7) mostrou que todos os filmes formados simultaneamente à síntese a partir de LK ou LK-Glu, e tHDI como reagentes, apresentaram segregação de fases em domínios *soft* (1° pico) e *hard* (2° pico) sendo o primeiro pico mais intenso que o segundo, ou seja, com maior número de segmentos flexíveis do que rígidos na porção não cristalina das PUs. A inserção de estruturas típicas de LK ou LK-Glu nas PUs proporcionou o aparecimento da fase rígida e, conforme a concentração de lignina aumentou nas lignopoliuretanas, aumentou também a intensidade da fase rígida (Figura 55 b e c). Isso mostra que as estruturas típicas de LK e LK-Glu permitiram elevar a massa molar dessas PUs, tornando os filmes mais resistentes à ruptura, especialmente as elaboradas com LK-Glu, que possui maior massa molar e OH comparativamente à LK em função de sua modificação química.

Para, o módulo de Young (Figura 55 b) também foi observado o mesmo perfil de aumento com a utilização tanto de LK quanto de LK-Glu, sendo que LignoPUH_{COLK-Glu50} apresentou o maior valor para essa propriedade (77 ± 1 MPa) e a maior diferença (53 %) no módulo de Young em relação à LignoPUH_{COLK-Glu50}.

Com relação ao alongamento na ruptura (Figura 55 c), o filme PUH_{CO}, o qual contém maior número de segmentos flexíveis oriundos do CO apresentou 20 ± 3 % de alongamento na ruptura e os filmes LignoPUH_{COLK10}, LignoPUH_{COLK30} e LignoPUH_{COLK50} apresentaram 39 ± 4 , 63 ± 3 e 106 ± 2 %, respectivamente, de alongamento na ruptura. Esse acréscimo pode ser explicado pela inserção de LK (macromolécula com massa molar ponderal média em torno de

2500 g mol⁻¹) na formulação das PUs que geraram os filmes que ocasionou o aumento na massa molar média das PUs de forma que os respectivos filmes se tornaram mais resistentes à ruptura comparado ao filme PUH_{CO} (Figura 55 a), o que permitiu que os filmes atingissem maior alongamento na ruptura, devido a contribuição dos segmentos flexíveis do CO à estrutura química da PU (Figura 55 c). Estes resultados podem indicar que à síntese dos filmes com tHDI, à temperatura ambiente, na ausência de catalisador, leva a poliuretanas de baixa massa molar média, quando LK não é usada como reagente (PUH_{CO}) prejudicando as propriedades de tração.

Para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK-Glu, em todas as concentrações avaliadas (10, 30 e 50 %) não foi observado acréscimo nessa propriedade em relação a LignoPUH_{COLK} (Figura 55 c). Os filmes LignoPUH_{COLK-Glu10} e LignoPUH_{COLK-Glu50} apresentaram decréscimo no alongamento na ruptura em 49 e 20 % em relação aos filmes formados a partir de LK nas mesmas concentrações.

A baixa resistência à ruptura de PUH_{CO}, LignoPUH_{COLK10}, e LignoPUH_{COLK-Glu10} não permitiu que esses filmes alongassem muito comparativamente aos outros filmes. A maior resistência à ruptura dos filmes LignoPUH_{COLK30} e LignoPUH_{COLK-Glu30} permitiu maior alongamento na ruptura para os mesmos.

Apenas os filmes LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50} se encontravam em seu estado rígido a 25 °C (T_g s = 46 °C e 54 °C), e neles foi possível observar os maiores valores de alongamento na ruptura (106 ± 2 % e 85 ± 1 %) em relação aos demais filmes, o que infere que, para os filmes preparados com tHDI, a inserção de 50 % de LK e LK-Glu foi importante para aumentar a resistência dessas PUs ao ponto de proporcionar melhor desempenho no parâmetro de alongamento na ruptura.

A Tabela 17 apresenta uma comparação dos resultados do ensaio de tração dos filmes produzidos com lignina, pMDI e tHDI a 25 °C.

Tabela 17 - Comparação dos resultados do Análise de propriedades de Tração dos filmes preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de pMDI e tHDI a 25 °C

Amostra	Resistência à Ruptura		Módulo de Young		Alongamento na Ruptura (MPa)	
	(MPa)		(MPa)			
	pMDI	tHDI	pMDI	tHDI	pMDI	tHDI
CO	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	2,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	29 ± 1	20 ± 3
LK10	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0,2	3,0 ± 0,1	6,0 ± 0,5	21 ± 2	39 ± 4
LK-Glu10	2,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	8,0 ± 0,2	8,0 ± 0,1	39 ± 3	20 ± 1
LK30	11,0 ± 0,2	4,0 ± 0,4	93 ± 3	15,0 ± 0,5	60 ± 2	63 ± 3
LK-Glu30	10,0 ± 0,3	5,0 ± 0,1	112 ± 4	16,0 ± 0,3	45 ± 2	63 ± 3
LK50	19 ± 1	8 ± 1	745 ± 15	36 ± 1	4,0 ± 0,3	106 ± 2
LK-Glu50	23 ± 1	11 ± 1	1134 ± 3	77 ± 1	5,0 ± 0,0	85 ± 1

O uso de LK e LK-Glu na síntese das PUs teve o mesmo efeito de enrijecimento das cadeias tanto nos filmes formados simultaneamente à síntese realizada utilizando isocianato do tipo aromático (pMDI) quanto alifático (tHDI) (Tabela 17).

De maneira geral, a Tabela 17, mostra que os valores de resistência à ruptura e módulo de Young dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK ou LK-Glu, e pMDI a 25 °C são superiores aos encontrados para os filmes em que tHDI foi utilizado nas mesmas concentrações de LK ou LK-Glu. Esse resultado já era esperado uma vez que o isocianato pMDI possui uma estrutura essencialmente aromática, portanto mais rígida, que o isocianato alifático tHDI. Essa estrutura aromática do pMDI junto com o macromônomo igualmente aromático da LK e LK-Glu acarretou em maiores valores de resistência à ruptura e módulo de Young, assim como, alterou para temperaturas maiores às T_g s dos domínios flexíveis das LignoPUs (Item 2.3.1.7).

As cadeias dos filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK e LK-Glu e pMDI ainda se encontravam no estado rígido à temperatura ambiente, enquanto que para os filmes em que tHDI foi utilizado como isocianato na síntese, apenas os filmes que continham 50 % de LK e LK-Glu estavam nesse estado a 25 °C. LignoPU_{COLK30} apresentou diferença na resistência à ruptura de 64 % em relação à LignoPUH_{COLK30}, a maior diferença observada entre os filmes produzidos simultaneamente à síntese com pMDI e tHDI, e isso pode ser explicado pelo fato

dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de tHDI estar na transição vítrea, enquanto o filme em que pMDI foi utilizado estava no estado rígido.

A utilização de LK-Glu, de maneira geral, elevou os valores de resistência à ruptura e módulo de Young em relação aos filmes em que LK foi utilizada, nas mesmas concentrações, na síntese, tanto nos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de pMDI quanto tHDI. Todavia os filmes formados a partir de LK-Glu e tHDI, de maneira geral, apresentaram maiores diferenças nesses parâmetros em relação aos filmes preparados com LK nas mesmas concentrações, do que os filmes cujas sínteses foram realizadas a partir de LK-Glu e pMDI, indicando que LK-Glu interagiu melhor com o isocianato tHDI, provavelmente devido o menor impedimento estérico existente.

Para o alongamento na ruptura (Tabela 17), o acréscimo de até 30 % de LK e LK-Glu provocou um aumento nessa propriedade nos filmes cuja síntese utilizou tHDI (LignoPUH_{COLK30} e LignoPUH_{COLK-Glu30} = 63 %) e pMDI (LignoPU_{COLK30} = 60 % e LignoPU_{COLK-Glu30} = 45 %) como reagentes, entretanto o filme formado simultaneamente à síntese a partir de tHDI estava na transição vítrea durante a análise de tração, portanto com maior mobilidade das cadeias que os filmes cuja síntese utilizou pMDI nessa concentração. Já os filmes LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} apresentaram uma grande diferença no alongamento (96 e 94 %, respectivamente) em relação a LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50}. Vale lembrar que esses filmes se encontravam no estado rígido, logo na concentração de 50 % de LK e LK-Glu, foi possível perceber a influência da estrutura alifática das PUs produzidas com tHDI, uma vez que nessa condição, elas estavam com resistência suficiente para permitir maiores alongamentos.

Outra observação importante é a de que os filmes em que LK-Glu e tHDI foram usados como reagentes na síntese, não obtiveram maiores alongamentos na ruptura em relação aos filmes em que LK e tHDI foram usados, diferentemente do que foi observado nos filmes formados simultaneamente à síntese a partir de 10 e 50 % de LK-Glu e pMDI em relação aos filmes produzidos a partir de LK nessas concentrações. Sendo assim, infere-se que nos filmes em que à síntese foi realizada a partir de pMDI, devido ao menor número de componentes flexíveis alifáticos na estrutura das PUs, a modificação química realizada em LK-Glu, que inseriu cadeias alifáticas hidrocarbônicas e di-hidroxiladas, permitiu juntamente com os segmentos flexíveis do CO, que os filmes atingissem maior alongamento na ruptura em relação aos preparados com LK e pMDI. Já nos filmes em que tHDI foi utilizado como reagente,

a introdução de cadeias alifáticas flexíveis em uma estrutura que já continha maior teor de componentes alifáticos não influenciou na propriedade de alongamento na ruptura em comparação aos filmes formados a partir de LK.

2.3.2 Avaliação da Influência da temperatura na reação de síntese das LignoPUHs sobre as propriedades dos filmes lignopoliuretânicos formados utilizando CO, LK ou LK-Glu como polióis e tHDI como isocianato

Com base nos resultados obtidos para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu, e pMDI descritos no Capítulo 1, apenas a temperatura de 100 °C foi considerada nas reações (após o espalhamento das LignoPUHs nas placas) realizadas a partir de CO, 30 e 50 % de LK e LK-Glu, e tHDI. Os filmes foram caracterizados via TGA; DRX; DMA; Ensaio de Resistência a Tração; Ângulo de contato e Teste de intumescimento.

2.3.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros das misturas reacionais (CO, 30 e 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI) imediatamente após deposição na placa ($t = 0h$) e dos respectivos filmes formados nas diferentes temperaturas avaliadas pode ser observado no Apêndice G.

O aumento da temperatura para 100 °C durante a reação de polimerização em todas as sínteses diminuiu o intervalo de tempo no qual não mais foi observada a banda referente ao grupo isocianato, confirmando consumo total de tHDI. A ausência da banda referente ao reagente foi considerada como indicador de condição apropriada para retirada do filme da placa. Os intervalos de tempo observados foram 4, 4, 5 e 4 dias para LignoPUH_{COLK30}, LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, respectivamente. Isso significou uma redução de 60, 50, 54 e 60 % comparativamente aos filmes formados à temperatura ambiente.

Como reportado no Item 1.3.3.1 do Capítulo 1, na temperatura de 100 °C, reações secundárias do grupo isocianato podem ocorrer, levando a formação de, por exemplo, alofanatos (YILGOR et al., 2015). O aparecimento da banda referente à vibração da carbonila (C=O) em PUs em frequências mais baixas (aproximadamente 1650 cm⁻¹) no espectro de FTIR, é atribuída a vibração da carbonila ligada ao grupo N-H em alofanatos (WANG et al., 2017).

Neste estudo, essa banda apareceu entre 1675-1679 cm^{-1} nos filmes formados a 100 °C (Apêndice G), ou seja, valores de número de onda para vibração de C=O semelhantes aos dos filmes formados à temperatura ambiente (LignoPUH_{COLK30} = 1682 cm^{-1} ; LignoPUH_{COLK-Glu30} = 1677 cm^{-1} ; LignoPUH_{COLK50} = 1680 cm^{-1} e LignoPUH_{COLK-Glu50} = 1679 cm^{-1}), indicando que provavelmente não houve a formação de grupos alofanato, ou foram gerados em número insuficiente para detecção no espectro FTIR.

2.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

O aumento da temperatura durante a reação de polimerização para 100 °C não alterou a morfologia da superfície dos filmes preparados com CO, 30 e 50% de LK ou LK-Glu e tHDI. Em todos eles, a superfície se mostrou homogênea e sem a presença de bolhas ou sulcos (micrografias não mostradas), semelhantes às observadas no Item 2.3.1.2.

A Figura 56, apresenta as micrografias das criofraturas dos filmes formados simultaneamente às reações ocorridas a 100 °C. Para fins de comparação, a Figura 56, foram inseridas as micrografias obtidas para os filmes formados à temperatura ambiente (25°C, 2.3.1.2).

Figura 56 - Micrografias eletrônicas de varredura da criofratura dos filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente as sínteses ocorridas a partir de CO, 30 e 50 % de LK ou LK-Glu, e tHDI, a 25 e 100 °C.

***Siglas:** LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

A utilização de 100 °C durante a reação de polimerização das LignoPUHs, aparentemente tornou a superfície de fratura dos filmes, em geral, mais densas e principalmente, homogêneas que a dos filmes cujas sínteses ocorreram à temperatura ambiente (Figura 56). Os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de LK-Glu a 100 °C apresentaram maior homogeneidade na superfície de fratura comparativamente aos formados a partir de LK na mesma temperatura (Figura 56).

2.3.2.3 Termogravimetria

O aumento para temperaturas 100 °C durante a reação de polimerização das LignoPUHs não alterou significativamente o perfil da decomposição térmica dos filmes formados, comparativamente aos filmes formados à temperatura ambiente. As curvas referentes à termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) dos filmes formados a partir de CO, 30 e 50 % de LK e LK-Glu e tHDI, 100 °C são apresentadas no Apêndice H.

As Tabelas 18 e 19 apresentam os resultados termogravimétricos obtidos para os filmes LignoPUH_{COLK30}/LignoPUH_{COLK-Glu30} e LignoPUH_{COLK50}/LignoPUH_{COLK-Glu50} formados a 25 e 100 °C, respectivamente.

Tabela 18 – Temperaturas e perdas de massa observadas nos filmes LignoPUH_{COLK30_25}; LignoPUH_{COLK-Glu30_25}; LignoPUH_{COLK30_100} e LignoPUH_{COLK-Glu30_100} em atmosfera de N₂

Filme	Evento 1 (300-406 °C)			Evento 2 (406-530 °C)		Resíduo (900 °C)
	T_{onset} (°C)	$T_{Máx}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{Máx}$ (°C)	Perda de massa (%)	Massa (%)
LignoPUH _{COLK30_25}	321	375	27,0	467	59,4	5,5
LignoPUH _{COLK30_100}	324	376	27,3	465	54,6	9,2
LignoPUH _{COLK-Glu30_25}	334	379	22,1	469	62,8	4,5
LignoPUH _{COLK-Glu30_100}	333	377	21,4	471	62,2	6,7

Tabela 19 - Temperaturas e perdas de massa observadas nos filmes LignoPUH_{COLK50_25}; LignoPUH_{COLK-Glu50_25}; LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} em atmosfera de N₂

Filme	Evento 1 (300-406 °C)			Evento 2 (406-540 °C)		Resíduo (900 °C)
	T_{onset} (°C)	$T_{Máx}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{Máx}$ (°C)	Perda de massa (%)	Massa (%)
LignoPUH _{COLK50_25}	323	367	21,3	470	53,5	14,1
LignoPUH _{COLK50_100}	325	368	20,0	464	57,1	13,2
LignoPUH _{COLK-Glu50_25}	328	367	16,3	468	62,6	11,1
LignoPUH _{COLK-Glu50_100}	332	375	22,8	478	60,8	11,7

A temperatura inicial (T_{onset}) de decomposição dos filmes (Tabela 18 e 19) praticamente não foi alterada em função do uso de temperaturas mais elevadas nas reações que levaram à formação dos filmes.

Também não foram observadas diferenças significativas no percentual de massa residual dos filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu na temperatura ambiente e 100 °C (Tabelas 18 e 19). Isso se deve ao fato de que a composição dos reagentes não foi modificada, a única variável considerada foi a temperatura de síntese. Pequenas diferenças nesses valores podem ser inerentes à técnica e a heterogeneidade da matéria-prima.

2.3.2.4 Difração de raios X

A cristalinidade dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu, e tHDI a 100 °C foi avaliada pela análise de difração de raios X (Figura 57). Para fins de comparação, a Figura 57, também apresenta as curvas de DRX obtidos para os respectivos filmes formados temperatura ambiente (25 °C; Item 2.3.1.4).

Figura 57 - Curvas de difração de raios X para os filmes lignopoliuretânicos: (a) LignoPUH_{COLK30} e LignoPUH_{COLK-Glu30} e (b) LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50}, formados a 25 e 100 °C.

***Siglas:** LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

Para todos os filmes observa-se um pico intenso em $2\theta = 19,7^\circ - 19,9^\circ$, e outro de menor intensidade em $2\theta = 10,0^\circ - 10,7^\circ$ (Figura 57), evidenciando a formação de regiões ordenadas de diferentes tamanhos e geometrias nos filmes produzidos, como comentado no Item 2.3.1.4. Os ICr calculados pela diferença na intensidade de picos específicos, correspondentes a domínios cristalinos e da região não cristalina (KIM et al., 2016; ALEXANDER, 1969), para os filmes LignoPU_{COLK30}, LignoPU_{COLK-Glu30}, LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} obtidos a 100 °C são

mostrados na Tabela 20. Para fins de comparação também são apresentados os resultados para os filmes formados à temperatura ambiente (25 °C; Item 2.3.1.4).

Tabela 20 - ICr dos filmes LignoPUH_{COLK30}, LignoPUH_{COLK-Glu30}, LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50}, produzidos a 25 e 100 °C

Filmes	I _c (%)	
	25 °C	100 °C
LignoPUH_{COLK30}	51	51
LignoPUH_{COLK-Glu30}	49	44
LignoPUH_{COLK50}	45	45
LignoPUH_{COLK-Glu50}	40	40

Conforme observado na Figura 57 e na Tabela 20, o aumento na temperatura durante a reação de polimerização das LignoPUHs não influenciou a cristalinidade dos filmes formados tanto a partir de LK quanto de LK-Glu.

Para os filmes formados simultaneamente à síntese utilizando LK e LK-Glu como polióis nas mesmas concentrações e pMDI como isocianato, o aumento na temperatura, de maneira geral, levou a maior ordenamento dos segmentos das PUs (LignoPU_{COLK30_100} = 61 %; LignoPU_{COLK-Glu30_100} = 62 %, LignoPU_{COLK50_100} = 58 %; LignoPU_{COLK-Glu50_100} = 54 %), fato que não foi observado para os filmes em que tHDI foi usado como reagente (Tabela 20). Entretanto, os valores de cristalinidade observados para os filmes formados a partir de tHDI a 25 °C (ver Item 2.3.1.4) foram superiores aos encontrados para os formados a partir de pMDI na mesma temperatura (LignoPU_{COLK30_25} = 36 %; LignoPU_{COLK-Glu30_25} = 28 %, LignoPU_{COLK50_25} = 35 %; LignoPU_{COLK-Glu50_25} = 13 %), %, provavelmente devido a menor estrutura molecular e menor rigidez do isocianato tHDI, que pode ter levado a um maior ordenamento dos segmentos rígidos.

2.3.2.5 Teste de Intumescimento

A Figura 58 apresenta o gráfico de taxa de intumescimento (S%) dos filmes formados a partir de PUs sintetizadas com 30 e 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI em 100 °C, assim como, as soluções de DMF após a realização do teste de intumescimento. Para fins de comparação, os resultados dos respectivos filmes formados à temperatura ambiente também são mostrados (Item 2.3.1.5)

Figura 58 - Taxa de Intumescimento ($S\%$) dos filmes formados simultaneamente à síntese a partir de: (a) CO, 30 % de LK ou LK-Glu e tHDI a 25 e 100 °C e fotos das soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) LignoPUH_{COLK30_25}; (2) LignoPUH_{COLK30_100}; (3) LignoPUH_{COLK-Glu30_25}; (4) LignoPUH_{COLK-Glu30_100} e (b) CO, 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI a 25 e 100 °C e fotos das soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) LignoPUH_{COLK50_25}; (2) LignoPUH_{COLK50_100}; (3) LignoPUH_{COLK-Glu50_25}; (4) LignoPUH_{COLK-Glu50_100}.

(a)

***Desvios-padrão:** Filme com 30% de LK e LK-Glu [De $\pm 0,7$ (LignoPUH_{COLK30_100}) a $\pm 1,0$ (LignoPUH_{COLK-Glu30_25})]; Filme com 50% de LK e LK-Glu [De $\pm 0,1$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_100}) a $\pm 1,5$ (LignoPUH_{COLK50_25})].

***Siglas:** LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

Conforme observado na Figura 58, os filmes formados a 100 °C apresentaram diminuição no valor da $S\%$ em relação aos formados à temperatura ambiente. A cristalinidade, um fator que pode impactar negativamente na $S\%$, neste caso, provavelmente não influenciou, uma vez que os valores de ICr dos filmes formados a 25 °C foi semelhante aos dos formados a 100 °C, Item 2.3.2.4. Isso pode ser consequência de ligações cruzadas em pequeno número, e não detectas na análise via FTIR, o que levaria a menor volume livre disponível.

Os filmes formados a partir de LK-Glu intumesceram menos que os formados a partir de LK nas duas temperaturas consideradas, evidenciando, novamente, o efeito da modificação química realizada, o que favoreceu reações das macromoléculas entre si, ocasionando o

aumento da massa molar média e do volume de estruturas típicas desta macromolécula na estrutura química da PU, resultando em menos espaço para moléculas do DMF se alojarem.

A coloração das soluções de DMF após o término do teste de intumescimento (Figura 58), revela que as os filmes formados a partir de LK-Glu a 100 °C apresentaram cor mais clara, indicando menor volume livre para penetração de solvente. Esse resultado deve ser consequência de menor proporção de PUs de menor massa molar média quando LK-Glu foi usada, uma vez que o “macromônômero” possuía maior massa molar média comparativamente à LK.

2.3.2.6 Ângulo de Contato

Na Figura 59 estão apresentados os ângulos de avanço (AA) e recuo (AR) dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu, a 100 °C. Para fins de comparação, os resultados obtidos para os respectivos filmes formados à temperatura ambiente também são mostrados (Item 2.3.1.6).

Figura 59 - AA e AR para os filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI em diferentes temperaturas.

***Desvios-padrão:** AA [De $\pm 0,1$ (LignoPUHCOLK30_100) a $\pm 2,3$ (LignoPUHCOLK-Glu50_100)]; AR [De $\pm 0,04$ (LignoPUHCOLK30_100) a $\pm 3,5$ (LignoPUHCOLK-Glu30_25)].

***Siglas:** LignoPUHCOLK = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUHCOLK-Glu = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

Conforme observado na Figura 59, o acréscimo na temperatura para 100 °C durante a reação de polimerização não alterou significativamente os valores de AC tanto para os filmes formados a 30 quanto 50 % de LK e LK-Glu. Todos os filmes apresentaram uma superfície com

caráter hidrofóbico, uma vez que, os valores de AA observados foram discretamente superiores a 90°.

A diferença entre AA e AR (histerese), foi ligeiramente superior nos filmes formados a 25 °C (6 e 5° para LignoPU_{COLK30}/LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu30}/LignoPU_{COLK-Glu50}, respectivamente) em comparação aos formados a 100 °C (4° para LignoPU_{COLK30}/LignoPU_{COLK-Glu30} e 3 e 5° para LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50}, respectivamente) indicando que o uso temperaturas mais altas na síntese das PUs levou a formação de filmes com superfícies mais lisas e homogêneas.

2.3.2.7 Análise Dinâmico-Mecânica

A Figura 60 apresenta as curvas Tan- δ *versus* temperatura para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu, a 100 °C. Para fins de comparação, os resultados obtidos para os respectivos filmes formados à temperatura ambiente também são mostrados (Item 2.3.1.7). Destaca-se que a decomposição térmica dos filmes considerados inicia acima de 320 °C (Tabelas 18 e 19), ou seja, acima do intervalo considerado para DMA.

Figura 60 - Curvas (a) Tan- δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C (b) Tan- δ para os filmes de (a) em escala Tan- δ reduzida; (c) Tan- δ para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C e (d) Tan- δ para os filmes de (c) em escala Tan- δ reduzida.

***Siglas:** LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

Assim como nos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a 25 °C, os filmes formados a 100 °C, para ambas concentrações de LK ou LK-Glu, também apresentaram segmentação em domínios flexíveis e rígidos, sendo o primeiro pico (1° T_g), em temperaturas mais baixas, referente aos domínios flexíveis, oriundos principalmente de CO e tHDI, e o segundo pico (2° T_g), em temperaturas mais altas, referente aos domínios rígidos, oriundos de LK ou LK-Glu, e tHDI.

Os valores das T_g s referentes aos picos Tan- δ (Figura 60) encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores de T_g (pico Tan- δ) para os filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI a 25 e 100 °C

Pico	T_g (°C)			
	LignoPUH _{COLK30_25}	LignoPUH _{COLK30_100}	LignoPUH _{COLK50_25}	LignoPUH _{COLK50_100}
1°	24	27	46	51
2°	187	192	184	198
	LignoPUH _{COLK-Glu30_25}	LignoPUH _{COLK-Glu30_100}	LignoPUH _{COLK-Glu50_25}	LignoPUH _{COLK-Glu50_100}
1°	30	34	54	60
2°	145	167	145	167

As Figuras 60 b e d mostram que as reações ocorrerem a 100 °C levou a um deslocamento para temperaturas maiores da T_g referente aos segmentos rígidos, principalmente nos filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK-Glu (cerca de 20 °C, Tabela 21). Para os filmes formados a partir de LK, somente na concentração de 50 % pode-se perceber esse deslocamento (cerca de 14 °C, Tabela 21). Já o deslocamento para maiores temperaturas da T_g referente aos segmentos flexíveis mostrou-se mais evidente para os filmes formados a partir de 50 % de LK ou LK-Glu, especialmente para o filme LignoPUH_{COLK-Glu50_100} (Figura 60 c). Esse resultado demonstra que o aumento da temperatura na síntese das PUs causou o enrijecimento das mesmas, assim como, potencializou o efeito da modificação química realizada em LK-Glu. O que pode ter contribuído para isso pode ter sido a formação de ligações cruzadas em pequena extensão. Ainda nas Figuras 60 b e d, é possível verificar a presença de uma relaxação β em torno de - 70 e - 67 °C, respectivamente, ou seja, rotações em torno de ligações simples envolvendo grupos, que antecede a T_g (LORANDI et al., 2016).

Os valores das T_g s referentes aos domínios flexíveis (1° pico) para os filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK e LK-Glu e pMDI, a 100 °C foram superiores (LignoPU_{COLK30_100} = 49 °C; LignoPU_{COLK-Glu30_100} = 63 °C; LignoPU_{COLK50_100} = 83 °C e LignoPU_{COLK-Glu50_100} = 169 °C) aos filmes em que tHDI foi usado na síntese, nas mesmas concentrações de LK ou LK-Glu, a 100 °C (Tabela 21). Como mencionado anteriormente, isso está ligado ao maior teor de componentes aromáticos nos filmes formados a partir de pMDI, os quais dificultam a movimentação dos segmentos. Outra constatação é que o aumento na temperatura para 100 °C nos filmes formados a partir de pMDI provocou mudanças no perfil de segregação dos domínios rígidos e flexíveis, por vezes misturando uma fase com a outra, como pode ser observado em LignoPU_{COLK-Glu50_100} através do aparecimento de apenas um pico na curva de Tan- δ (Figuras 40 e 41, Capítulo 1). Para os filmes em que tHDI foi usado como reagente, o

aumento de temperatura durante à síntese das PUs não acarretou em uma mudança desse tipo nas curvas de $\tan\delta$, já que em todas as curvas foi possível observar o aparecimento de 2 picos distintos (Figura 60).

A Figura 61 apresenta o módulo de armazenamento (E' , 25 °C), para os filmes LignoPUH_{COLK30}, LignoPUH_{COLK50}, LignoPUH_{COLK-Glu30} e LignoPUH_{COLK-Glu50} formados a 100 °C. Para fins de comparação, os resultados obtidos para os respectivos filmes formados à temperatura ambiente também são mostrados (Item 2.3.1.7).

Figura 61 - E' (25°C) dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de: (a) 30 % de LK e LK-Glu e (b) 50 % de LK e LK-Glu nas temperaturas de 25 e 100 °C.

***Siglas:** LignoPUH_{COLK} = Filme com Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu} = Filme com lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

O aumento na temperatura para 100 °C durante à reação de polimerização claramente proporcionou o aumento nos valores de E' tanto nos filmes formados a partir de PUs sintetizadas com 30 quanto com 50 % de LK e LK-Glu (Figura 61). Os filmes LignoPUH_{COLK30_100}, LignoPUH_{COLK-Glu30_100}, LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} apresentaram um aumento nos valores de E' de 42, 47, 33 e 39 %, respectivamente, em relação aos filmes formados 25 °C. Esse resultado evidencia o efeito do aumento da temperatura sobre as LignoPUHs, as quais tornaram-se mais rígidas devido ao aumento para 100 °C durante a reação de polimerização, observado pelo aumento no E' . Como mencionado anteriormente, ligações cruzadas podem ter se formado em pequena extensão, e não detectas na análise via FTIR, e a presença das mesmas acarreta em maior rigidez da cadeia polimérica (WANG et al., 2017).

Os valores de E' a 25 °C, para os filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu refletem o fato que esses filmes se encontravam na transição vítrea (Tabela 21), e, portanto, com

segmentos presentes em regiões não cristalinas no estado flexível. Já os valores de E' a 25 °C para os filmes formados a partir de 50 % de LK e LK-Glu refletem o aumento na concentração de LK/LK-Glu e o fato de que eles se encontravam no estado rígido a 25 °C (Tabela 21).

Os filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK-Glu apresentaram maiores valores de E' comparativamente aos filmes em que LK foi usado como reagente nas duas temperaturas avaliadas (25 e 100 °C; Figura 61).

Para LignoPUH_{COLK-Glu30} formado a 25 e 100° C, esse aumento foi de 61 e 64 % em relação a LignoPUH_{COLK30} formado nessas temperaturas. Enquanto que para LignoPUH_{COLK-Glu50} formado a 25 e 100° C, esse aumento foi de 25 e 31 % em relação a LignoPUH_{COLK50} formado nessas temperaturas. A maior diferença observada para E' nos filmes LignoPUH_{COLK-Glu30} se deve ao fato desses filmes estarem com segmentos presentes em regiões não cristalinas no estado flexível, permitindo perceber de forma mais acentuada o efeito do aumento da massa molar média e do volume de estruturas ocorrido na LK-Glu.

A cristalinidade desses filmes praticamente não se alterou em função da temperatura (Item 2.3.2.4), o que indica que este fator não influenciou no aumento de E' dos filmes avaliados. Entretanto, o teste de intumescimento, mostrou uma tendência à redução na S% dos filmes formados a 100 °C em ambas concentrações de LK e LK-Glu (Item 2.3.2.5), o que poderia sugerir, por exemplo, a formação de ligações cruzadas, principalmente quando altas temperaturas são utilizadas durante à síntese dos polímeros, i.e. 100 °C. Como mencionado anteriormente, reações paralelas, como as que formam alofanatos, podem ocorrer nessas temperaturas e os grupos N-H desses compostos são capazes eventualmente, de reagir com outras moléculas de isocianato e levar a formação de ligações cruzadas nas PUs (Figura 35, Capítulo 1) (DUSEK; SPIRKOVA, 1990; YILGOR ET AL., 2015).

As micrografias das fraturas dos filmes formados a 100 °C apresentaram maior rugosidade comparativamente aos formados a 25 °C (MEV; Item 2.3.2.2), sugerindo maior rigidez para estes filmes. Esse resultado concorda com o observado para os valores de E' , que foram superiores nos filmes formados na temperatura acima da ambiente (100 °C).

Sendo assim, considerando que a estrutura do trímero de HDI composta por anel isocianurato (tHDI) pode ter favorecido o entrecruzamento de cadeias quando à síntese das LignoPUHs se deu a 100 °C, o aumento nos valores de E' nesses filmes, pode estar relacionado a formação de ligações cruzadas ainda que em pequena extensão.

De maneira geral, os valores de E' para os filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK e LK-Glu e pMDI, a 100 °C, foram superiores (LignoPU_{COLK30_100} = 648 MPa; LignoPU_{COLK-Glu30_100} = 776 MPa; LignoPU_{COLK50_100} = 758 MPa e LignoPU_{COLK-Glu50_100} = 719 MPa) aos encontrados para os filmes preparados com tHDI (Figura 61). Isso pode ser explicado devido ao maior número de componentes rígidos aromáticos existentes nos filmes formados a partir de pMDI, o que os torna, de maneira geral, mais rígidos. Entretanto, os filmes LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} apresentaram valores de E' equiparáveis (656 e 954 MPa, respectivamente) aos preparados com pMDI, o que dependendo da aplicação utilizada pode se tornar uma boa alternativa, já esses filmes possuem maior rigidez que os demais filmes formados a partir de tHDI e outras propriedades, como maior elasticidade, devido o maior teor de componentes alifáticos comparado aos filmes preparados com pMDI.

2.3.2.8 Propriedades de Tração

A Figura 62 apresenta os resultados de resistência a tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de 30% de LK ou LK-Glu e tHDI a 100°C. Para fins de comparação, os resultados obtidos para os respectivos filmes formados à temperatura ambiente também são mostrados (Item 2.3.1.8). Destaca-se que os filmes formados a partir de 30% de LK e LK-Glu a 100°C possuíam a mesma medida dos corpos de prova para esse ensaio (1,5 mm largura x 5 mm distância entre garras x 0,65 mm espessura).

Figura 62 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C.

***Desvios-padrão:** Resistência a ruptura = [De $\pm$ 0 (LignoPUH_{COLK30_100}) a $\pm$ 0,4 (LignoPUH_{COLK30_25})], módulo de Young = [De $\pm$ 0,3 (LignoPUH_{COLK-Glu30_25}) a $\pm$ 0,7 (LignoPUH_{COLK-Glu30_100})] e alongamento na ruptura = [De $\pm$ 1,1 (LignoPUH_{COLK30_100}) a $\pm$ 3,1 (LignoPUH_{COLK30_25})]

***Siglas:** LignoPUH_{COLK30} = Filme com 30% de Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu30} = Filme com 30% de lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

O gráfico de resistência à ruptura (Figura 62 a) mostra que houve um discreto aumento nessa propriedade para o filme LignoPUH_{COLK-Glu30_100} ($6,0 \pm 0,3$ MPa) em relação à LignoPUH_{COLK-Glu30_25} ($5,0 \pm 0,1$ MPa) e que o filme LignoPUH_{COLK30_100} ($3,0 \pm 0,1$ MPa) não apresentou aumento nessa propriedade comparativamente a LignoPUH_{COLK30_25} ($4,0 \pm 0,4$ MPa). É importante salientar que o ensaio de tração foi conduzido a 25 °C, e nessa temperatura a maioria dos segmentos presentes em regiões não cristalinas dos filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C se encontravam no estado flexível, uma vez que as T_g s referentes aos domínios flexíveis foram muito próximas à temperatura ambiente, como discutido previamente no Item 2.3.2.7 (Tan- δ , Tabela 21). Isso explica as pequenas diferenças nos valores de resistência à ruptura encontrados para os filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C.

Quanto ao módulo de Young (Figura 62 b), apenas LignoPUH_{COLK-Glu30_100} apresentou um discreto aumento (19 ± 1 MPa) em relação aos demais filmes formados a partir de 30 % de LK ou LK-Glu.

No gráfico de alongamento na ruptura (Figura 62 c) é possível observar que os menores valores para essa propriedade foram obtidos para os filmes preparados a 100 °C, LignoPUH_{COLK30_100} = 36 ± 1 % e LignoPUH_{COLK-Glu30_100} = 52 ± 1 %, representando um decréscimo de 43 e 17 % em relação aos filmes preparados na mesma concentração de LK e LK-Glu a 25 °C. Isso mostra o aumento na rigidez desses filmes com o aumento na temperatura durante à reação de polimerização, que propiciou menor alongamento dos mesmos. O filme LignoPUH_{COLK-Glu30_100}, além de apresentar maior resistência à tração ($6,0 \pm 0,3$ MPa), apresentou maior alongamento ($52,0 \pm 1,5$ %) que o filme LignoPUH_{COLK30_100} ($3,0 \pm 0,1$ MPa; 36 ± 1 %), destacando o efeito da inserção das cadeias alifáticas (segmentos hidrocarbônicos e também segmentos di-hidroxilados, como mencionado anteriormente) oriundas do glutaraldeído, que permitiram, juntamente com os segmentos flexíveis do CO, um maior alongamento na ruptura nesse filme.

A Figura 63 apresenta os resultados de resistência a tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos formados a partir de 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI a 100 °C. Para fins de comparação, os resultados obtidos para os respectivos filmes formados à temperatura ambiente também são mostrados (Item 2.3.1.8). Destaca-se que os filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 100 °C possuíam a mesma medida dos corpos de prova para esse ensaio (1,5 mm largura x 5 mm distância entre garras x 0,65 mm espessura).

Figura 63 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 50 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C.

***Desvios-padrão:** Resistência a ruptura = [$\text{De} \pm 0,3$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_100}) a $\pm 0,7$ (LignoPUH_{COLK50_25})], módulo de Young = [$\text{De} \pm 1,2$ (LignoPUH_{COLK50_100}) a $\pm 9,6$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_100})] e alongamento na ruptura = [$\text{De} \pm 0,9$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_25}) a $\pm 2,9$ (LignoPUH_{COLK50_100})].

***Siglas:** LignoPUH_{COLK50} = Filme com 50% de Lignina Kraft purificada e tHDI; LignoPUH_{COLK-Glu50} = Filme com 50% de lignina modificada por hidroxialquilação e tHDI.

O ensaio de tração foi conduzido a 25 °C. Nessa temperatura os segmentos presentes nos domínios não cristalinos dos filmes formados simultaneamente à síntese a partir de 50 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C se encontravam no estado rígido, uma vez que os valores de T_g dos domínios flexíveis ($T_{g \text{ 1º Pico}}$) observados para esses filmes estão acima de 25 °C como discutido no Item 2.3.2.7 (Tabela 21). Isso explica, os valores superiores observados para resistência à ruptura para esses filmes (Figura 63 a) em relação aos filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu nas diferentes temperaturas avaliadas (Figura 62 a).

O aumento da temperatura para 100 °C durante a reação de polimerização impactou positivamente na resistência à ruptura dos filmes formados a partir de 50 % de LK e LK-Glu, promovendo aumentos de 33 e 21 %, respectivamente, em relação aos preparados a 25 °C (Figura 63 a).

O módulo de Young apresentou o mesmo perfil da resistência à tração, com aumentos de 57 e 62 % nessa propriedade para os filmes preparados a 100 °C em relação aos preparados a 25 °C (Figura 63 b).

Os filmes LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} obtiveram os maiores valores de E' (656 e 954 MPa, respectivamente) na análise de DMA (Item 2.3.2.7) entre todos filmes avaliados, portanto demonstraram ser mais rígidos, o que corrobora com os resultados obtidos para resistência à tração e módulo de Young.

Os filmes LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} apresentaram 40 e 45 % de cristalinidade (Item 2.3.2.4), respectivamente, todavia, os mesmos ICr foram observados para esses filmes preparados à temperatura ambiente, indicando que a cristalinidade não influenciou na resistência à tração desses filmes. Já as S% (Item 2.3.2.5) apresentadas para esses filmes foram inferiores (60 ± 1 % e $51,0 \pm 0,7$ %) as dos preparados a 25 °C ($64,0 \pm 1,5$ % e $56,0 \pm 0,9$ %), confirmando a menor disponibilidade de volume livre nesses filmes. Esse resultado infere que o aumento para 100 °C durante a reação de polimerização influenciou na síntese das PUs, proporcionando a formação de ligações cruzadas ainda que em pequena extensão, ocasionando o aumento da resistência à tração desses filmes.

Ainda é importante salientar que o filme LignoPUH_{COLK-Glu50_100} obteve resistência à tração e módulo de Young superior ao filme LignoPUH_{COLK50_100} (Figura 63 a e b), demonstrando novamente o efeito positivo que a temperatura exerce sobre a lignina modificada.

Com relação ao alongamento na ruptura (Figura 63 c), os filmes LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} apresentaram um decréscimo nessa propriedade (44 e 60 %, respectivamente) em relação às LignoPUHs preparadas a 25 °C. Essa queda no alongamento já era esperada devido ao enrijecimento das cadeias proporcionado pelo aumento da temperatura durante a reação de síntese. O filme LignoPUH_{COLK-Glu50_100}, que apresentou maior resistência à tração ($14,0 \pm 0,3$ MPa) também apresentou menor alongamento (34 ± 1 %).

Diferentemente do que ocorreu com os filmes formados a partir de com 30 % de LK e LK-Glu a 100 °C, onde LignoPUH_{COLK-Glu30_100} (52 ± 1 %) alongou mais que LignoPUH_{COLK30_100} (36 ± 1 %), nos filmes formados a partir de 50 % de LK e LK-Glu a 100 °C, o alongamento na ruptura para LignoPUH_{COLK-Glu50_100} (34 ± 1 %) foi inferior ao de LignoPUH_{COLK50_100} (59 ± 3 %). Esse resultado enfatiza que o efeito da modificação química realizado em LK-Glu é

acentuado quando os materiais se encontram no estado flexível, como era o caso dos filmes formados a partir de 30 % de LK ou LK-Glu (Tabela 22).

A Tabela 22 apresenta uma comparação dos resultados do ensaio de tração dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada utilizando pMDI e tHDI a 25 e 100 °C.

Tabela 22 - Comparação dos resultados da Análise de propriedades de Tração dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de pMDI e tHDI a 25 e 100°C

Amostra	Resistência à Ruptura (MPa)		Módulo de Young (MPa)		Alongamento na Ruptura (MPa)	
	pMDI	tHDI	pMDI	tHDI	pMDI	tHDI
LK30_25	11,0 ± 0,2	4,0 ± 0,4	93 ± 3	15,0 ± 0,5	60 ± 2	63 ± 3
LK-Glu30_25	10,0 ± 0,3	5,0 ± 0,1	112 ± 4	16,0 ± 0,3	45 ± 2	63 ± 3
LK30_100	15 ± 2	3,0 ± 0,1	271 ± 10	16 ± 1	36 ± 3	36 ± 1
LK-Glu30_100	16,0 ± 0,1	6,0 ± 0,3	258 ± 1	19 ± 1	54 ± 2	52 ± 1
LK50_25	19 ± 1	8 ± 1	745 ± 15	36 ± 1	4,0 ± 0,3	106 ± 2
LK-Glu50_25	23 ± 1	11 ± 1	1134 ± 3	77 ± 1	5,0 ± 0,1	85 ± 1
LK50_100	25 ± 1	12 ± 1	1137 ± 29	83 ± 1	5,0 ± 0,1	59 ± 3
LK-Glu50_100	33 ± 1	14,0 ± 0,3	1361 ± 30	201 ± 10	6,0 ± 0,3	34 ± 2

De acordo com a Tabela 22, os valores de resistência à tração e módulo de Young dos filmes formados a partir de 30 e 50 % de LK ou LK-Glu e pMDI a 25 e 100 °C são superiores aos encontrados para os filmes formados nas mesmas concentrações de LK ou LK-Glu, porém, utilizando tHDI como isocianato. Esse resultado ilustra a diferença que o isocianato do tipo aromático (pMDI) exerce nessas propriedades. O uso de 100 °C durante a reação de polimerização contribuiu, de maneira geral, para o aumento nessas propriedades nos filmes formados a partir de tHDI e pMDI.

Diferenças significativas nos valores de resistência à ruptura e módulo de Young foram observadas nos filmes formados a partir de 30 % de LK e LK-Glu a 25 e 100 °C, utilizando tHDI e pMDI como isocianato. Isso se deve, principalmente ao fato dos domínios não cristalinos dos filmes formados a partir de tHDI estarem no estado flexível na temperatura em que o ensaio de tração foi realizado (25 °C), diferentemente dos filmes formados a partir de pMDI, que estavam no estado rígido.

A maior cristalinidade dos filmes LignoPU_{COLK50_100} e LignoPU_{COLK-Glu50_100} (58 % e 54 %, respectivamente) em relação aos filmes LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100} (45 % e 40 %, respectivamente) também pode ter contribuído para a maior resistência à tração observada para os primeiros.

Os valores obtidos para o alongamento na ruptura (Tabela 22), dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de 30 % de LK ou LK-Glu utilizando tHDI e pMDI foram semelhantes. Todavia, como mencionado anteriormente, os filmes formados a partir de tHDI já estavam no estado flexível, portanto com menor resistência devido à movimentação dos segmentos flexíveis, que limitaram o alongamento desses filmes. Para os filmes formados a partir de 50 % de LK ou LK-Glu e pMDI a 25 e 100 °C, os quais se encontravam todos no estado rígido, o alongamento na ruptura foi inferior aos formados a partir de tHDI. Provavelmente devido ao maior teor de componentes rígidos aromáticos que restringiram o alongamento dessas PUs. O uso de 100 °C durante a reação de polimerização impactou na diminuição do alongamento dos filmes formados a partir de tHDI. Todavia, para os filmes formados a partir de pMDI, o aumento na temperatura causou um discreto aumento nessa propriedade, principalmente quando 50 % de LK ou LK-Glu foram utilizados como reagente.

2.4 Conclusões Parciais

O tempo necessário para consumo total de grupos isocianato, e posterior retirada do filme da placa, foi menor para as PUs em que LK-Glu foi usado como poliol, a 25 °C, comparativamente ao apresentado pelos filmes preparados a partir de PUs sintetizadas com LK nas mesmas proporções. Esse resultado mostra que a modificação química realizada na LK-Glu, atingiu o objetivo de aumentar a reatividade da mesma frente ao isocianato alifático tHDI, assim como o foi para o aromático, pMDI.

Em comparação ao que foi apresentado pelo filme PUH_{CO}, as principais influências da presença de LK e principalmente LK-Glu foram na segregação de fases em domínios flexíveis e rígidos, e melhoria nas propriedades mecânicas desses materiais, como aumento na resistência à ruptura e alongamento na ruptura.

A influência do aumento na temperatura para 100 °C durante a reação de polimerização das LignoPUHs formadas a partir de 30 e 50 % de LK e sobretudo LK-Glu, foi observada no menor tempo para consumo total de grupos isocianatos, e na melhora de propriedades tais

como módulo de armazenamento, Young e resistência à tração. Menores tempos de reação e ganhos em resistência e alongamento são propriedades desejáveis para filmes, pois aumenta o campo de aplicação dos mesmos.

O conjunto de resultados mostrou que lignina Kraft, uma matéria-prima abundante e de baixo custo, pode ser utilizada na síntese de PUs e formação simultânea de filmes, juntamente com CO, utilizando o isocianato alifático tHDI. A utilização de lignina modificada através da reação de hidroxialquilação com glutaraldeído (LK-Glu) na síntese e formação simultânea de filmes lignopoliuretânicos preparados com tHDI, além de ser inovadora, propiciou o desenvolvimento de filmes com melhores propriedades térmicas e mecânicas, tornando-se, uma melhor alternativa quando comparada a LK, especialmente quando temperaturas altas como 100 °C são utilizadas na respectiva síntese.

Em função das diferentes propriedades obtidas para os filmes formados a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI, como características mais rígidas ou elastoméricas, por exemplo, vários usos podem ser dados a esses filmes na indústria em geral, principalmente na área de revestimentos, como mencionado anteriormente para os filmes preparados a partir de pMDI.

Capítulo 3: Filmes Poliuretânicos obtidos simultaneamente as sínteses realizadas a partir de Óleo de mamona, e Lignina Kraft modificada com glutaraldeído ou não: adição de celulose nanocristalina

3.1 Introdução

CNCs vem sendo utilizados como material de reforço de filmes baseados em uma extensa variedade de matrizes poliméricas (**BAI et al., 2019; CHOWDHURY et al., 2019; VORONOVA et al., 2019; LUO et al., 2018; POPESCU et al., 2018**), inclusive matrizes poliuretânicas (**LEI et al., 2019; HUANG et al., 2018; KONG et al., 2018**).

Uma boa adesão entre a matriz e o reforço em um compósito é importante, pois do contrário, pode levar a insatisfatórias propriedades mecânicas desses materiais (**CHEN et al., 2016**). As modificações químicas tanto da matriz, quanto do agente de reforço (**TIAN et al., 2019; AUCLAIR et al., 2018**) e o uso de compatibilizantes, especialmente aqueles de origem natural (**CASTRO et al., 2017; DE OLIVEIRA SANTOS et al., 2014**), são alternativas interessantes para melhorar a interação entre a matriz e o reforço nos compósitos.

CASTRO et al. (2015) utilizaram CO e outros óleos vegetais sem nenhuma modificação prévia como agentes dispersantes de CNCs obtidos de curauá na obtenção de filmes compósitos baseados em “polietileno verde”. Nesse estudo foi observado que a presença de CO, na concentração de 3% em massa, melhorou a dispersão dos CNCs na matriz polimérica, assim como contribuiu para maior resistência à tração dos materiais. Nesse contexto, no presente estudo, procurou-se avaliar o uso de CO não só como agente dispersante de LK e LK-Glu, mas também de CNCs, e simultaneamente avaliar o efeito da modificação química da LK-Glu, via reação de hidroxialquilação, na interação da matriz modificada com os CNCs. Destaca-se que o CO é constituído majoritariamente pelo ácido ricinoléico (Figura 9), o qual apresenta

em sua cadeia grupos de caráter hidrofóbico/hidrofílico com afinidade tanto pela PU, quanto pelos CNCs.

Dessa forma, duas matrizes lignopoliuretânicas (LignoPUH_{COLK50_100} e LignoPUH_{COLK-Glu50_100}) foram selecionadas para adição de CNCs na mistura reacional. Essa escolha foi baseada na viscosidade do meio reacional e do tempo de reação que permitiriam melhor homogeneização dos CNCs, e também nos resultados das propriedades mecânicas, como resistência à tração, dos filmes formados a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI a 100 °C (Capítulo 2).

Destaca-se que não foram consideradas sínteses com simultânea formação de filmes a partir de CO, LK ou LK-Glu, pMDI e CNCs, porque a viscosidade do meio reacional quando este isocianato polimérico foi usado, impediu que porcentagem maior que 5% de CNC fosse adicionada, sendo que para esta porcentagem não foram encontradas mudanças significativas nas propriedades dos filmes formados (resultados não mostrados).

Até onde se tenha conhecimento, a formação simultânea as sínteses, nas condições consideradas neste estudo, de filmes lignopoliuretânicos compósitos contendo CNCs não tem precedentes.

3.2 Materiais e Métodos

Os materiais utilizados foram os mesmos descritos no Item 2.2 do Capítulo 2, com exceção dos CNCs, os quais foram adquiridos em sua forma seca da *University of Maine* (Orono, EUA). As dimensões dos CNCs informadas pelo fabricante são: 5-20 nm largura x 150-200 nm comprimento.

3.2.1 Síntese das LignoPUHs usadas para preparar simultaneamente filmes tendo como reagentes CO, LK ou LK-Glu, tHDI e CNCs como agente de reforço

A metodologia de síntese das lignopoliuretanas produzidas utilizando CNCs como agente de reforço, com simultânea formação de filmes, está apresentada no diagrama da Figura 64.

Figura 64 - Diagrama da metodologia de síntese das LignoPUHs sintetizadas utilizando tHDI como isocianato e CNCs como agente de reforço e usadas para preparar filmes.

A mistura reacional espalhada na placa de vidro foi colocada em estufa de secagem a 100 °C, para dar prosseguimento a reação de polimerização da poliuretana, com simultânea obtenção de filmes. O filme foi retirado da placa após o espectro FTIR indicar total consumo de tHDI, e armazenado em dessecador com sílica, sob vácuo, para análises posteriores.

Os tempos de agitação mecânica da mistura reacional contendo LK ou LK-Glu, CO tHDI e CNCs (Figura 64), antes do espalhamento da mistura na placa de vidro, variaram dependendo das proporções dos reagentes considerados, e foram definidos em função da observação do aumento na viscosidade no meio reacional. No Quadro 3 encontram-se as formulações, proporções dos reagentes, os tempos de agitação da mistura reacional, bem como o código utilizado para cada um deles.

QUADRO 3 – Condições de reação das LignoPUHs reforçadas com CNCs.

Materiais	Formulação e Proporção dos reagentes	Tempo de Agitação (min)	Código
Filmes Lignopoliuretânicos (LK/CNCs)	CO/LK50%/tHDI/CNC5% Razão 1 : 0,7 : 1 : 0,13	75	LignoPUH_{COLK50_5%CNC}
	CO/LK50%/tHDI/CNC10% Razão 1 : 0,7 : 1 : 0,26	60	LignoPUH_{COLK50_10%CNC}
	CO/LK50%/tHDI/CNC12,5% Razão 1 : 0,7 : 1 : 0,33	50	LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC}
Filmes Lignopoliuretânicos (LK-Glu/CNCs)	CO/LK-Glu50%/tHDI/CNC5% Razão 0,8 : 0,5 : 1 : 0,12	60	LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}
	CO/LK-Glu50%/tHDI/CNC10% Razão 0,8 : 0,5 : 1 : 0,24	50	LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC}
	CO/LK-Glu50%/tHDI/CNC12,5% Razão 0,8 : 0,5 : 1 : 0,30	40	LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC}

A razão molar NCO/OH = 1:1 foi mantida para todos os filmes. Os cálculos feitos para obtenção das massas de CO, LK ou LK-Glu e tHDI utilizados na síntese das LignoPUHs reforçadas com CNCs consideraram os fatores descritos no Item 2.2.1 do Capítulo 2.

Os percentuais avaliados (5, 10 e 12,5 %) foram selecionados de acordo com a previsão de possibilidade de dispersão de CNC no meio reacional. As massas de CNC utilizadas nos diferentes percentuais avaliados foram estimadas a partir da relação da massa total dos reagentes empregados na composição do filme. Os filmes obtidos nas mesmas condições citadas acima (50 % de LK ou LK-Glu; tHDI; 100 °C), porém sem a presença de CNCs, foram denominadas **LignoPUH_{COLK50_0%CNC}** e **LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}**.

3.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Imediatamente após a deposição da mistura reacional na placa de vidro foi retirada uma alíquota para análise (0h), e em períodos seguintes após a deposição do filme. A amostra referente ao tempo 0h foi analisada por deposição sobre pastilha de silício. Os outros espectros foram obtidos no modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) descrito no Item 1.2.4.1 do Capítulo 1.

3.2.2 Caracterização dos Filmes Lignopoliuretânicos formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de CO, LK ou LK-Glu, e tHDI na presença de CNCs

Os filmes lignopoliuretânicos contendo CNCs e os filmes sem CNCs formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de 50 % de CO, 50 % de LK ou LK-Glu, e tHDI foram caracterizados pelas mesmas técnicas descritas para os filmes formados tendo como reagentes CO, LK ou LK-Glu e pMDI, Item 1.2.5, Capítulo 1.

3.2.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.1 do Capítulo 1.

3.2.2.2 Termogravimetria

As análises de TGA foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.2 do Capítulo 1.

3.2.2.3 Difração de raios X

As análises de DRX foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.3 do Capítulo 1.

3.2.2.4 Teste de Intumescimento

O teste de intumescimento foi realizado de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.4 do Capítulo 1.

3.2.2.5 Análise Dinâmico-Mecânica

As análises de DMA foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.5 do Capítulo 1.

3.2.2.6 Análise de propriedades de Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.6 do Capítulo 1. As dimensões dos corpos de prova foram iguais para todos os filmes

compósitos (1,5 mm de largura x 5 mm de comprimento - distância entre as garras x 0,65 mm de espessura).

3.2.2.7 Análise de Ângulo de Contato

As análises de ângulo de contato foram realizadas de acordo com o que foi descrito no Item 1.2.5.7 do Capítulo 1.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros das misturas reacionais (CO, 50 % de LK ou LK-Glu, tHDI e CNCs) imediatamente após deposição na placa ($t=0h$) e dos respectivos filmes formados podem ser observados no Apêndice I.

O percentual de LK ou LK-Glu utilizados na síntese das PUs com simultânea formação desses filmes foi a mesma para todos (50 %), assim como a temperatura utilizada durante a reação de polimerização (100 °C). A diferença está no percentual de CNCs adicionado à mistura reacional (5, 10 e 12,5 % de CNCs). Os espectros indicaram total consumo de isocianato para os filmes LignoPUH_{COLK50_5%CNC}, LignoPUH_{COLK50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC} após 5, 6 e 6 dias, respectivamente, sendo então os mesmos retirados da placa. Enquanto que para os filmes LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}, LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC} esse tempo reduziu em 1 dia para cada concentração de CNC avaliada. Lembrando que para os filmes LignoPUH_{COLK50_0%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC} os tempos para retirada dos filmes da placa foram 5 e 4 dias, respectivamente. A presença de CNCs no meio reacional pode ter atuado como obstáculo para difusão dos reagentes no meio, retardando a reação de forma proporcional à concentração das nanopartículas presentes.

As bandas encontradas nos espectros na região do infravermelho dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI sem a presença de CNCs (LignoPUH_{COLK50_0%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}), no geral, foram as mesmas encontradas para os filmes onde as CNCs estão presentes (LignoPUH_{COLK50_CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_CNC}) (Apêndice I).

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise de microscopia eletrônica por varredura foi feita com o objetivo de avaliar a morfologia da superfície (Figura 65) e da secção transversal (criofraturada) (Figura 66) dos filmes produzidos com e sem a presença de CNCs.

A Figura 65, mostra como exemplo, a superfície dos filmes formados nas 2 matrizes sem a presença de CNCs (LignoPUH_{COLK50_0%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}), e com a presença de 10% de CNCs (LignoPUH_{COLK50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC}).

Figura 65 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50 % LK ou LK-Glu e tHDI sem e com a presença de 10 % de CNCs.

A morfologia da superfície dos filmes foi semelhante para todos os filmes produzidos. Em todos eles, a superfície se mostrou homogênea e sem a presença de bolhas ou sulcos (Figura 65).

A Figura 66 apresenta as micrografias das criofraturas dos filmes formados nas 2 matrizes sem a presença de CNCs (LignoPUH_{COLK50_0%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}), e com a presença de 5, 10 e 12,5 % de CNCs (LignoPUH_{COLK50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK50_10%CNC}; LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC}).

Figura 66 - Micrografias eletrônicas de varredura das criofraturas dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50 % LK ou LK-Glu e tHDI sem e com a presença de CNC's.

***Siglas:** LignoPUH_{COLK50}_CNC = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50}_CNC = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

Apesar da morfologia da superfície das criofraturas das amostras sem a presença de CNCs apresentarem rugosidade, ondulações e sulcos, é possível perceber uma mudança nessa morfologia com a presença dos mesmos nos filmes formados (Figura 66). Nas duas matrizes avaliadas (LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50}), a presença de CNCs, principalmente nas maiores concentrações de CNCs (10 e 12,5 %), induziu a um aumento na deflexão. Como esse comportamento ocorreu de maneira uniforme em toda superfície dos filmes em que CNCs estavam presentes, conclui-se que houve uma boa dispersão dos CNCs na matriz. No entanto, não foi possível observar essa dispersão dos CNCs nas matrizes através da análise de MEV, em função das características da matriz e da limitação do equipamento para análise de partículas nanométricas. Outras técnicas, tais como, microscopia eletrônica de transmissão (MET) ainda serão realizadas visando verificar a dispersão dos CNCs nos filmes.

3.3.3 Termogravimetria

As curvas referentes à termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) dos filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK ou LK-Glu, tHDI e CNCs (LignoPUH_{COLK50}_CNC e LignoPUH_{COLK-Glu50}_CNC) e dos filmes sem CNCs (LignoPUH_{COLK50}_0%CNC e LignoPUH_{COLK-Glu50}_0%CNC) são apresentadas na Figura 67.

Figura 67 - Curvas de TGA (a) e (b) e DTG (c) e (d) dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs em atmosfera de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Números 1 e 2 em (c) e (d) correspondem ao 1° e 2° evento, respectivamente.

***Siglas:** LignoPUH_{COLK50}_CNC = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50}_CNC = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

A Tabela 23 apresenta os dados obtidos a partir da Figura 67 para os filmes LignoPUH_{COLK50}_CNC, LignoPUH_{COLK50}_0%CNC, LignoPUH_{COLK-Glu50}_CNC e LignoPUH_{COLK-Glu50}_0%CNC.

Tabela 23 – Temperaturas e perdas de massa observadas nos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs em atmosfera de N₂

Filme	Evento 1 (290-400 °C)			Evento 2 (400-530 °C)		Resíduo (900 °C)
	T_{onset} (°C)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	$T_{\text{Máx}}$ (°C)	Perda de massa (%)	Massa (%)
LignoPUH _{COLK50_0%CNC}	325	368	20,0	464	57,1	13,2
LignoPUH _{COLK-Glu50_0%CNC}	332	375	22,8	478	60,8	11,7
LignoPUH _{COLK50_5% CNC}	305	369	25,3	462	47,8	13,9
LignoPUH _{COLK-Glu50_5% CNC}	309	372	23,2	470	57,9	10,8
LignoPUH _{COLK50_10% CNC}	300	368	27,4	468	50,9	13,4
LignoPUH _{COLK-Glu50_10% CNC}	302	373	25,5	467	51,6	11,3
LignoPUH _{COLK50_12,5% CNC}	291	371	31,3	463	45,8	14,1
LignoPUH _{COLK-Glu50_12,5% CNC}	294	371	27,6	468	52,9	11,9

As curvas de DTG (Figura 67 c e d) mostraram que o primeiro evento (290 – 400 °C) relacionado com a quebra das ligações uretânicas e a decomposição dos segmentos flexíveis presentes, como os oriundos do CO e da cadeia acíclica do tHDI (**CORCUERA et al., 2010**) apresentaram para os filmes LignoPUH_{COLK50_CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_CNC} um pico com temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima entre 368 e 382 °C, representando 20 e 22,8 % de perda de massa, respectivamente. À medida que os CNCs foram sendo incorporados a estrutura da PU, um ombro foi observado (LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC} = 320 °C; LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC} = 322 °C, Figura 67c e d), o qual pode ser atribuído a decomposição térmica de CNCs (T_{onset} = 295 °C com temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima em 314 °C, Apêndice J) (Figura 67 c e d). Esse ombro mostrou-se mais proeminente nos filmes onde LK foi usado como reagente (Figura 67 c) em comparação aos filmes em que LK-Glu foi utilizado (Figura 67 d), sugerindo maior interação CNCs-matriz nos filmes LignoPUH_{COLK-Glu50_CNC}. Foi possível perceber um aumento na perda de massa referente a esse primeiro evento conforme houve aumento na concentração de CNCs nas PUs. Isso reforça a correlação do ombro presente nesse pico nas matrizes em que CNCs estavam presentes à decomposição térmica dos CNCs.

O segundo evento (400 – 530 °C) se refere à decomposição das estruturas remanescentes após a primeira decomposição, dos anéis aromáticos da lignina e do anel de 6 membros do tHDI (**TAVARES et al., 2016**).

A curva TGA (Figura 67 a e b) mostra que os filmes apresentaram estabilidade térmica até em torno de 290 °C e que conforme a incorporação de CNCs nas PUs aumenta, a porcentagem de massa residual dos filmes também aumenta, especialmente nos filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK-Glu. Todavia, os valores de massa residual para os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK e CNC são superiores aos dos filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK-Glu e CNC (Tabela 23). Como mencionado anteriormente, essa massa residual se refere principalmente à formação de carvão vegetal e uma alta fração de compostos aromáticos que não são decompostos em atmosfera inerte (**BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004; VELDEN et al., 2010**) e em uma mesma massa, LK possui maior teor de compostos aromáticos comparativamente a LK-Glu, devido aos grupos alifáticos introduzidos pela modificação química.

3.3.4 Difração de raios X

A Figura 68 apresenta os difratogramas dos CNCs, dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI sem a presença de CNCs e com a presença de 5, 10 e 12,5 % de CNCs em intervalo de 2θ que vai de 5 a 40° para melhor visualização das regiões ordenadas cristalinas das amostras.

Figura 68 - Curvas de difração de raios X para CNC; para os filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese realizada utilizando (a) LK e (b) LK-Glu como polióis, tHDI como isocianato na presença ou não de 5, 10 e 12,5 % de CNCs.

***Siglas:** LignoPUH_{COLK50}_CNC = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50}_CNC = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

A Figura 68 a e b mostra que os filmes formados a partir de CO, LK ou LK-Glu, tHDI e 5, 10 e 12,5% de CNCs apresentaram, igualmente aos respectivos filmes em que não há a presença de CNCs, dois picos, um de menor intensidade (LignoPUH_{COLK50} = 10,5° e LignoPUH_{COLK-Glu50} = 11°) e outro de maior intensidade (LignoPUH_{COLK50} = 19,8° e LignoPUH_{COLK-Glu50} = 20°), demonstrando a formação de regiões ordenadas nos filmes produzidos.

O difratograma dos CNCs apresenta os picos relacionados aos planos cristalográficos da celulose de acordo com os ângulos de Bragg (2θ). Entre eles, o mais intenso é o que aparece em 2θ = 22,6° e juntamente com os outros picos caracterizam a chamada celulose cristalina do tipo I ou celulose nativa, que é sintetizada por plantas e algumas bactérias (ZHOU et al., 2009). A partir do acréscimo de 10 % de CNCs nas LignoPUHs, as curvas de difração de raios X apresentaram um aumento na área próxima ao ângulo 2θ = 22,6°, o qual foi relacionado a celulose (Figura 68 a e b). Isso indica que a estrutura cristalina original da celulose I foi

preservada nos filmes. Esse comportamento também foi observado por **XUE et al. (2014)** ao produzir filmes lignopoliuretânicos com lignina extraída de espiga de milho, polietileno glicol (PEG) e MDI e reforçá-los com CNCs obtidas a partir da hidrólise de línter de algodão.

A Tabela 24 mostra os índices de cristalinidade (ICr %) obtidos para os filmes formados na presença ou não de CNCs.

Tabela 24 - ICr (%) dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs

Filme	ICr (%)	Filme	ICr (%)
LignoPUH_{COLK50}_0%CNC	45	LignoPUH_{COLK-Glu50}_0%CNC	40
LignoPUH_{COLK50}_5%CNC	41	LignoPUH_{COLK-Glu50}_5%CNC	44
LignoPUH_{COLK50}_10%CNC	47	LignoPUH_{COLK-Glu50}_10%CNC	43
LignoPUH_{COLK50}_12,5%CNC	43	LignoPUH_{COLK-Glu50}_12,5%CNC	43

De acordo com a Tabela 24, a diferença entre os valores dos ICr observados para os filmes em que há presença de CNCs para os que não há, é próxima, indicando que a inserção de CNCs nas matrizes das LignoPUHs não influenciou significativamente nos ICr dos filmes LignoPUH_{COLK50}_CNC e LignoPUH_{COLK-Glu50}_CNC.

3.3.5 Teste de Intumescimento

O gráfico das taxas de intumescimento (*S*%) filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, LK e LK-Glu e tHDI na presença ou não de CNCs estão apresentadas na Figura 69, assim como, as soluções de DMF após a realização do teste de intumescimento.

Figura 69 - (a) S% dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs e (b) fotos das soluções de DMF após realização do teste de intumescimento, sendo: (1) LignoPUH_{COLK50_0%CNC}; (2) LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}; (3) LignoPUH_{COLK50_5%CNC}; (4) LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}; (5) LignoPUH_{COLK50_10%CNC}; (6) LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC}; (7) LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC} e (8) LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC}.

***Desvios-padrão:** [De $\pm 0,1$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}) a $\pm 2,4$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC})].

***Siglas:** LignoPUH_{COLK50_CNC} = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50_CNC} = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

A Figura 69a mostra que os filmes em que CNCs estavam presentes na composição apresentaram uma tendência ao aumento na S%, principalmente os preparados a partir de PUs onde CO e LK-Glu foram usados como polioli (LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC} = $51,0 \pm 0,7$ %; LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC} = $56,0 \pm 0,1$ %; LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} = $56,0 \pm 2,4$ % e LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC} = 57 ± 1 %). Como não foram observadas diferenças significativas na cristalinidade dos filmes em que CNCs estão presentes em relação aos que não estão, infere-se que esse fator não influenciou no resultado da S%.

Dessa forma, considerando que houve um aumento no volume de estruturas das LignoPUHs em que CNCs estão presentes, especialmente as que foram preparadas a partir de LK-Glu, em função da modificação química realizada com glutaraldeído, em que segmentos alifáticos contendo hidroxilas ou não foram inseridos em sua estrutura (Figura 14), é possível inferir que a tendência ao aumento na S% observada para os filmes em que CNCs estão presentes pode estar ligada a maior interação dos CNCs com o solvente utilizado, nesse caso o DMF, que facilitou a penetração do mesmo, principalmente através da interface da matriz poliuretânica com o reforço, devido sua afinidade. É importante ressaltar que o DMF é um solvente orgânico polar aprótico, miscível em água, e que os CNCs possuem grupos OH polares em sua cadeia passíveis de interações com o DMF (CHANG et al., 2016).

A 5% nos filmes formados a partir de LignoPUHs sintetizadas com LK-Glu e CNCs foram menores em relação aos formados a partir de LignoPUHs sintetizadas com LK e CNCs (Figura 69 a). Como esse resultado também foi observado nas LignoPUHs que não continham CNCs, infere-se que esse resultado provavelmente está ligado ao menor volume livre dessas matrizes poliméricas, devido o maior volume das estruturas de LK-Glu em relação as de LK, conforme já mencionado em 1.3.2.5 Capítulo 1.

A coloração das soluções de DMF após o término do teste de intumescimento, visualizada na Figura 69 b, revelou um sutil clareamento da solução conforme o acréscimo da concentração de CNCs, sugerindo que a presença de CNCs no interior dos filmes dificultou a difusão de cadeias de baixa massa molar média para o solvente.

3.3.6 Ângulo de Contato

A Figura 70 apresenta os ângulos de avanço (AA) e recuo (AR) dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50% de LK e LK-Glu, tHDI na presença ou não de CNCs.

Figura 70 - AA e AR para os filmes lignopolietilênicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs.

***Desvios-padrão:** AA [$\text{De} \pm 0,02$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}) a $\pm 1,5$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC})] e AR [$\text{De} \pm 0,01$ (LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}) a $\pm 2,3$ (LignoPUH_{COLK50_10%CNC})].

***Siglas:** LignoPUH_{COLK50_CNC} = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50_CNC} = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

De acordo com a Figura 70, a adição de 5, 10 e 12,5 % de CNCs aos reagentes usados nas sínteses das lignopoliuretânicas com simultânea formação de filmes praticamente não alterou os valores do AA e do AR em relação aos filmes formados nas sínteses em que CNCs não foram adicionadas. Todos os filmes apresentaram uma superfície de caráter hidrofóbico, uma vez que, os valores do AA observados são superiores a 90°, valor que delimita a classificação entre superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.

A celulose pode ser considerada como tendo caráter anfifílico (**KONDO, 2007**). O caráter hidrofílico é observado na direção equatorial de uma unidade anidroglicosídica (Figura 71), ou seja, paralelo ao plano do anel, pelo fato de todos os três grupos hidroxila estarem localizados nas posições equatoriais do anel (Figura 71). O caráter hidrofóbico é encontrado na direção axial da unidade anidroglicosídica, ou seja, perpendicular ao plano do anel, pois as ligações C–H estão localizadas nas posições axiais do anel (Figura 71) (**BERGENSTRÅHLE et al., 2010; MEDRONHO; LINDMAN, 2014a**).

Figura 71 - Regiões hidrofílicas e hidrofóbicas da molécula de celulose.

Fonte: Adaptado de **KONDO (2007)**.

Os valores de AA não diminuíram significativamente conforme os CNCs foram acrescentados nas matrizes LignoPUHs e a histerese desses filmes foi pequena (entre 3 e 6, à exceção de LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC} que apresentou 9) sugerindo que os grupos hidroxila das CNCs estavam orientadas para o interior dos filmes, provavelmente interagindo com os grupos polares das estruturas das respectivas LignoPUHs, o que fez com que predominassem características hidrofóbicas na superfície dos filmes.

3.3.7 Análise Dinâmico-Mecânica

A Figura 72 apresenta as curvas Tan- δ *versus* temperatura para os filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50 % de LK ou LK-Glu, tHDI e CNCs (LignoPUH_{COLK50}_CNC e LignoPUH_{COLK-Glu50}_CNC) e para os filmes sem CNCs (LignoPUH_{COLK50}_0%CNC e LignoPUH_{COLK-Glu50}_0%CNC).

Figura 72 - Curvas Tan- δ para os filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese a partir de CO, (a) LK e (b) LK-Glu e tHDI, na presença de 5, 10 e 12,5% de CNCs e para os filmes sem CNCs (0%CNC).

***Símbolos:** LignoPUH_{COLK50}_CNC = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50}_CNC = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

Assim como para os filmes em que não há a presença de CNCs, as curvas Tan- δ para os filmes LignoPUH_{COLK50}_CNC (Figura 72 a) e LignoPUH_{COLK-Glu50}_CNC (Figura 72 b) mostram a segmentação dessas PUs, através do surgimento de dois picos de intensidade e temperaturas distintas. Como discutido anteriormente, o primeiro pico (1° T_g) aparece em temperaturas mais baixas, é relativamente estreito, indicando que são transições decorrentes de relaxamento de segmentos com estrutura química relativamente similar e pode ser relacionado aos domínios flexíveis das PUs, provenientes principalmente do CO e das cadeias alifática do tHDI. Já o segundo pico (2° T_g) aparece em temperaturas mais altas, é mais largo e

menos intenso que o primeiro pico, sugerindo ser decorrente de relaxamento de segmentos com estrutura química não muito similar, e está relacionado aos domínios rígidos, oriundos principalmente de reações LK/tHDI ou LK-Glu/tHDI.

É importante salientar que as curvas TGA mostraram estabilidade térmica até aproximadamente 290 °C (Tabela 23), ou seja, não houve perda de massa na faixa de temperatura em que os segundos picos apareceram nas curvas Tan- δ dos filmes LignoPUH_{COLK50_CNC} e LignoPU_{COLK-Glu50_CNC} (Figura 72), o que poderia levar a modificações nas propriedades dos filmes, e por sua vez poderia gerar picos nas curvas Tan- δ . O segundo pico foi então atribuído a transição vítrea das fases rígidas dessas LignoPUHs. Os valores dessas T_g s encontram-se na Tabela 25.

Tabela 25 - T_g s (pico Tan- δ) para os filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs

Pico	T_g (°C)			
	LignoPUH _{COLK50_0%CNC}	5%CNC	10%CNC	12,5%CNC
1°	51	50	50	52
2°	198	191	194	194
	LignoPUH _{COLK-Glu50_0%CNC}	5%CNC	10%CNC	12,5%CNC
1°	60	57	58	59
2°	167	166	158	188

Para os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK, na presença de CNCs, é possível perceber um decréscimo na intensidade do 1° e 2° pico (domínios flexíveis e rígidos, respectivamente) em decorrência do aumento na concentração de CNCs. Esse efeito pode estar relacionado às interações desses segmentos poliuretânicos com os CNCs. A intensidade das interações na interface da matriz com o reforço pode ser correlacionada com a diminuição na altura do pico de Tan- δ , isso ocorre como consequência da diminuição da mobilidade das cadeias dos segmentos poliméricos, que por sua vez dissipam menos energia, ocasionando o decréscimo na altura do pico Tan- δ (DE OLIVEIRA SANTOS et al., 2014). Logo, quanto mais forte essa interação matriz-reforço, menor a intensidade dos picos de Tan- δ . Esse efeito na altura do pico de Tan- δ depende da concentração de reforço utilizado na preparação do compósito (IDICULA et al., 2005). Assim, conclui-se que houve um aumento na intensidade das interações dos CNCs com os segmentos flexíveis e rígidos da matriz LignoPUH_{COLK50_CNC} conforme o aumento em sua concentração na mistura reacional (Figura 72a). Com relação aos

valores das T_g s observados para os domínios flexíveis e rígidos dos filmes LignoPUH_{COLK50}_CNC, praticamente não houve alteração em função do aumento na concentração dos CNCs nos mesmos (Figura 72a, Tabela 25).

Ainda na Figura 72a, as amostras LignoPUH_{COLK50}_10%CNC e LignoPUH_{COLK50}_12,5%CNC apresentaram uma relaxação β em torno de - 45 e - 62 °C, respectivamente, ou seja, rotações em torno de ligações simples envolvendo grupos, e que antecede a T_g (LORANDI et al., 2016).

Para os filmes formados a partir de LK-Glu e CNCs (Figura 72b), o efeito na altura do pico em função da intensidade da matriz-reforço foi observado principalmente no pico referente aos segmentos rígidos, que sofreu um ligeiro decréscimo com o aumento na concentração dos CNCs. Os valores de T_g s referentes aos domínios flexíveis nos filmes LignoPUH_{COLK-Glu50}_CNC não apresentaram alteração em função do aumento na concentração de CNCs, todavia foram ligeiramente superiores aos valores apresentados pelos filmes LignoPUH_{COLK50}_CNC, indicando maior necessidade de energia para movimentar os segmentos flexíveis dos filmes formados a partir de LK-Glu (Tabela 25). Com relação aos valores de T_g s dos domínios rígidos, a amostra LignoPUH_{COLK-Glu50}_12,5%CNC apresentou um deslocamento nessa T_g de aproximadamente 21 °C em relação à LignoPUH_{COLK-Glu50}_0%CNC, sugerindo maior rigidez nesse filme (Tabela 25).

A Figura 73 apresenta o módulo de armazenamento (E'), a 25°C, dos filmes formados simultaneamente à síntese realizada a partir de CO, 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI com e sem a presença de CNCs.

Figura 73 - E' (25 °C) dos filmes lignopolíuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs.

***Símbolos:** LignoPUH_{COLK50}_CNC = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50}_CNC = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

Na temperatura ambiente (25 °C), todos os filmes se encontravam no estado rígido, uma vez que os valores de transição vítrea (T_g) observados nos domínios não cristalinos para esses filmes estão acima de 25 °C (Tan- δ , Tabela 25).

De acordo com a Figura 73, é possível verificar que a incorporação de até 10 % de CNCs na mistura reacional dos filmes, tanto para os formados a partir de PUs sintetizadas com LK quanto LK-Glu, promoveu um aumento no E' dos compósitos em relação aos filmes não reforçados. A concentração de 12,5 % de CNCs em ambas matrizes poliuretânicas ocasionou um pequeno decréscimo nos valores de E' em relação as PUs reforçadas com 10 % de CNCs, porém os valores ainda são superiores ao das matrizes em que não há a presença de CNCs. Isso pode indicar a ocorrência de início de aglomeração dos CNCs a partir de 12,5%, devido à característica intrínseca dessas partículas de se auto-associarem através de ligações de hidrogênio, o que compromete a capacidade de reforço das nanopartículas **(LEITE, 2015)**.

Existem diversos estudos na literatura que relatam o uso de CNCs como agentes de reforços em filmes poliuretânicos. A faixa de concentração de CNCs utilizada é bastante ampla (0,25 a 30% em massa) **(RUEDA et al., 2013; SARALEGI et al., 2014)**, sendo que a maioria relata o uso de até 10% de CNCs com ganhos nas propriedades mecânicas, a partir de 10% de CNCs a agregação das nanopartículas já pode prejudicar a ação como reforço das mesmas **(BENHAMOU et al., 2015; BUFFA et al., 2018)**, concordando com o resultado observado para os valores de E' apresentados neste trabalho.

Para todas as concentrações de CNCs avaliadas (5, 10 e 12,5 %; Figura 73) os filmes formados nas reações em que LK-Glu foi usado como polioli apresentaram maiores valores de E' comparativamente aos filmes formados a partir de LK. Os acréscimos de E' foram de 26, 27 e 31 % para os filmes LignoPUH_{COLK-Glu50}_5%CNC, LignoPUH_{COLK-Glu50}_10%CNC e LignoPUH_{COLK-Glu50}_12,5%CNC, respectivamente, em relação aos filmes formados nas reações em que LK foi usado como polioli, nas mesmas concentrações de LK-Glu. Esse resultado provavelmente está relacionado a uma maior interação dos CNCs com a matriz produzida com lignina modificada (LK-Glu). A inserção de segmentos alifáticos na LK-Glu, principalmente, os di-hidroxilados (Figura 14), através da reação da lignina com glutaraldeído, provavelmente, proporcionou melhor arranjo espacial e maior número de ligações hidrogênio dos CNCs com a matriz poliuretânica, promovendo o aumento de E' .

3.3.8 Propriedades de Tração

A Figura 74 apresenta os resultados de resistência a tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos preparados simultaneamente à síntese a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI com e sem a presença de CNCs.

Destaca-se que os filmes formados a partir de 50% de LK e LK-Glu, tHDI na presença ou não de CNCs possuíam a mesma medida dos corpos de prova para esse ensaio (1,5 mm largura x 5 mm distância entre garras x 0,65 mm espessura).

Figura 74 - (a) Resistência a ruptura, (b) módulo de Young e (c) alongamento na ruptura dos filmes lignopoliuretânicos (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) com e sem a presença de CNCs.

***Desvios-padrão:** Resistência a ruptura = [De $\pm$ 0,1 (LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}) a $\pm$ 0,6 (LignoPUH_{COLK50_0%CNC})], módulo de Young = [De $\pm$ 1,0 (LignoPUH_{COLK50_5%CNC}) a $\pm$ 11,6 (LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC})] e alongamento na ruptura = [De $\pm$ 1,9 (LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}) a $\pm$ 3,5 (LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC})].

***Siglas:** LignoPUH_{COLK50_CNC} = Filme com 50 % de Lignina Kraft purificada, tHDI e CNCs; LignoPU_{COLK-Glu50_CNC} = Filme com 50 % de lignina modificada por hidroxialquilação, tHDI e CNCs.

O ensaio de tração foi conduzido a 25 °C, nessa temperatura os segmentos dos filmes formados a partir de 50 % de LK ou LK-Glu e tHDI contendo ou não CNCs em sua composição se encontravam no estado rígido, uma vez que os valores de T_g observados para domínios não cristalinos para esses filmes estão acima de 25 °C como discutido no Item 3.3.7 (Tabela 25).

Para os filmes formados a partir de LK e CNCs, foi observado um aumento de 14 % na resistência à tração dos filmes que contém 5 % de CNCs em sua composição em relação ao filme sem CNCs (Figura 74a). A resistência à tração dos filmes que foram reforçados com 10 % de CNCs ($14,0 \pm 0,4$ MPa) manteve-se semelhante aos que foram reforçados com 5% de CNCs ($14,0 \pm 0,3$ MPa) e ligeiramente superior ao filme reforçado com 12,5% de CNCs ($13,0 \pm 0,2$ MPa) (Figura 74 a). Como comentado para os valores de E' na análise de DMA (Item 3.3.7), isso pode estar relacionado a aglomeração dos CNCs a partir de 12,5%, interferindo negativamente na atuação dessas nanopartículas como agentes de reforço.

Para os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK-Glu e CNCs, foi possível observar um aumento na resistência à tração de 18 % para o filme LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC} ($17,0 \pm 0,3$ MPa) em relação ao filme LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC} ($14,0 \pm 0,3$ MPa). Os filmes reforçados com 5 e 10 % de CNCs apresentaram o mesmo aumento ($16,0 \pm 0,1$ MPa; $16,0 \pm 0,6$ MPa, respectivamente) em relação ao filme não reforçado.

Com relação ao módulo de Young (Figura 74b), os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK apresentaram aumento nessa propriedade até o acréscimo de 10 % de CNCs (aumento de 52 %) em relação ao filme não reforçado. Todavia, o filme LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC} apresentou decréscimo no módulo em relação ao filme LignoPUH_{COLK50_10%CNC}, sugerindo que a utilização acima de 10% de CNCs no filme formado a partir de LK prejudica essa propriedade, corroborando com o resultado observado para resistência à tração, os quais foram justificados pela provável ocorrência de aglomerações dos CNCs. Nos filmes formados a partir de LK-Glu, o módulo de Young aumentou em todas as concentrações de CNCs avaliadas (23, 49 e 54 % para LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC}, respectivamente) em relação ao filme LignoPUH_{COLK-Glu50_0%CNC}. Esse resultado sugere que houve uma maior interação dos CNCs com essa matriz, comparativamente a obtida a partir de LK.

A análise de DMA (Item 3.3.7, Figura 73) mostrou que o E' dos filmes formados a partir LK-Glu e 5, 10 e 12,5% de CNCs foi superior ao dos filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK nas mesmas concentrações de CNCs, reforçando o resultado encontrado para resistência à tração e módulo de Young dos compósitos LignoPUH_{COLK-Glu_CNC} em comparação à LignoPUH_{COLK_CNC} (Figura 74a e b).

Como a cristalinidade (Item 3.3.4) observada para os filmes LignoPUH_{COLK50_5%CNC} (41 %), LignoPUH_{COLK50_10%CNC} (47 %) e LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC} (43 %) foi semelhante à dos

filmes LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC} (44 %); LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} (43 %) e LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC} (43 %), conclui-se que esse fator não contribuiu de forma significativa para os resultados obtidos para as propriedades mecânicas.

A Figura 74c apresenta os resultados para alongamento na ruptura dos filmes formados simultaneamente à síntese a partir de CO, LK ou LK-Glu e tHDI com e sem a presença de CNCs. Nela, foi observada uma redução de 17, 39 e 37 % no alongamento na ruptura para os filmes LignoPUH_{COLK50_5%CNC}, LignoPUH_{COLK50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK50_12,5%CNC}, respectivamente, em relação a LignoPUH_{COLK50_0%CNC}. Isso revela que a concentração de até 10 % de CNCs nessa matriz atuaram aumentando a resistência a ruptura e diminuindo o alongamento dos filmes.

Na curva de Tan-δ (Item 3.3.7; Figura 72a) os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK e CNCs apresentaram um decréscimo na altura dos picos referentes as T_g s dos domínios flexíveis e rígidos com o aumento da concentração de CNCs, o que foi correlacionado a intensidade na interação dos CNCs com a matriz lignopoliuretânica, devido a menor dissipação de energia ocasionada pela menor mobilidade dos segmentos. Essa intensificação das interações reforço-matriz em função do acréscimo de CNCs nos filmes LignoPUH_{COLK50_CNC}, principalmente dos segmentos flexíveis, justifica a redução no alongamento observada para esses filmes conforme o aumento na concentração de CNCs dos mesmos.

Os filmes formados a partir de PUs sintetizadas com LK-Glu e CNCs, no geral, alongaram menos que os filmes cuja síntese foi realizada a partir de LK e CNCs, corroborando com os resultados apresentados para resistência à ruptura e módulo de Young, que sugeriram maior aumento na rigidez do filme compósito LignoPUH_{COLK-Glu50_CNC} do que do LignoPUH_{COLK50_CNC}, provavelmente devido à maior interação dos CNCs com LK-Glu. Apenas entre os filmes LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC} ($37,0 \pm 2,4$ %) e LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} ($24,0 \pm 2,7$ %), foi possível observar diferença significativa no alongamento na ruptura.

Os resultados mostrados na Figura 74 evidenciam que a presença de CNCs impactou de forma significativa o módulo de Young e o alongamento na ruptura, mas não a resistência à tração dos filmes.

Até onde se tenha conhecimento, o único artigo publicado envolvendo à síntese de filmes lignopoliuretânicos reforçados com CNCs foi o desenvolvido por **XUE et al. (2014)**. Entretanto, a sua abordagem foi diferente a realizada neste estudo. No trabalho publicado por

XUE et al. (2014), filmes poliuretânicos foram sintetizados usando THF como solvente, MDI como isocianato, PEG e lignina extraída de palha de milho como polióis e 5% de CNCs extraídas de linter como reforço. A proporção PEG:Lignina e a razão molar NCO/OH utilizada foi igual a 1. Os resultados de resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura encontrados por eles para o filme não reforçado eo reforçado foram: 9 e 15 MPa; 9 e 25 MPa e 144 e 67%, respectivamente (erros ou desvios não informados). Sendo assim, foi observado 40 e 64 % de aumento na resistência à tração e módulo de Young e queda de 54% no alongamento na ruptura. Comparando esses resultados com os obtidos neste estudo para o filme sem CNCs e o LignoPU_{COLK-Glu50_5%}CNC, tem-se que, a resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura foram: $14,0 \pm 0,3$ e $16,0 \pm 0,1$ MPa; 201 ± 9 e 262 ± 10 MPa e 34 ± 2 e 37 ± 2 %, respectivamente. Portanto, houve um aumento de 14 e 23 % na resistência à tração e módulo de Young e mesmo alongamento quando erros são considerados. Apesar do estudo realizado por **XUE et al. (2014)** ter obtido aumentos superiores na resistência à ruptura e módulo de Young em relação aos obtidos neste estudo, é importante considerar que a matriz não reforçada usada neste estudo já era consideravelmente mais rígida que a utilizada por **XUE et al.** Além disso, a ausência de solvente e a Mw do CO ($977,22 \text{ g mol}^{-1}$), superior à do PEG utilizado por eles (400 g mol^{-1}), também podem ter contribuído para esses resultados. Sendo assim, comparações em diferentes sistemas se tornam complexos, em função das inúmeras variáveis e heterogeneidades, inclusive das matérias-primas utilizadas.

3.4 Conclusões Parciais

Foram preparados com êxito filmes lignopoliuretânicos utilizando como reagentes CO, LK ou LK-Glu, tHDI e até 12,5 % de CNCs.

Destaca-se a ação do CO como agente dispersante não só de LK ou LK-Glu, mas também dos CNCs, promovendo a interação entre todos os componentes do sistema.

Os CNCs apresentaram uma ação efetiva como agentes de reforço, principalmente na matriz sintetizada a partir de LK-Glu, em relação à sintetizada a partir de LK. Isso se deu, provavelmente, por causa da maior reatividade e menor impedimento estérico existente em LK-Glu em comparação à LK.

Para a matriz sintetizada a partir de LK, foi observado que 10 % de CNC's é a concentração limite para que se tenham ganhos nas propriedades mecânicas desses

materiais. A partir dessa concentração de CNCs a formação de aglomerados pode ter prejudicado a capacidade de reforço das nanopartículas.

Para a matriz sintetizada a partir de LK-Glu, foi possível inserir até 12,5 % de CNCs e ainda observar melhoras nas propriedades mecânicas, tais como acréscimo nos módulos de armazenamento (6, 20 e 14%), Young (23, 49 e 54%) e resistência à tração (12,5, 12,5 e 14%) dos filmes LignoPUH_{COLK-Glu50_5%CNC}; LignoPUH_{COLK-Glu50_10%CNC} e LignoPUH_{COLK-Glu50_12,5%CNC}, em relação aos não reforçados.

O reforço das LignoPUHs com CNCs em geral aumentou a rigidez dos filmes. Conforme o tipo de aplicação, isso pode ser considerado uma vantagem em relação aos filmes em que CNCs não são utilizados. Entretanto, estudos de viabilidade econômica e avaliações de propriedades específicas para o tipo de aplicação desejada são necessários para se decidir sobre a adequação do uso dos CNCs nessas matrizes.

Conclusões Gerais

O presente estudo, como pretendido, levou a obtenção de forma inédita, até onde se tenha conhecimento, de diversos filmes poliuretânicos, formados simultaneamente as sínteses realizadas a partir de alto teor de matérias-primas de origem renovável, como o CO, a LK e a LK modificada quimicamente, através da hidroxialquilação com glutaraldeído (LK-Glu) e dois tipos de isocianatos, um aromático (pMDI) e outro alifático (tHDI).

Também foram obtidos, com êxito e sem precedência, filmes compósitos formados em sínteses de lignopoliuretanas, na presença de CNCs.

De maneira geral, a utilização de LK-Glu na síntese dos filmes lignopoliuretânicos formados simultaneamente à síntese realizada tanto utilizando pMDI quanto tHDI como reagentes, influenciou positivamente, no que diz respeito, ao aumento da reatividade frente aos grupos isocianato e consequente diminuição no tempo para consumo total destes grupos.

Em comparação ao que foi apresentado pelos filmes em que apenas CO foi usado como poliol, para ambos tipos de isocianatos avaliados, as principais influências da presença de LK e principalmente LK-Glu (30 e 50 %), foram no aumento da massa molar das PUs, o que levou a segregação de fases em domínios flexíveis e rígidos, além de melhora nas propriedades mecânicas desses materiais, tais como aumento na resistência a ruptura e módulo de Young.

Pode-se concluir que a temperatura de 100 °C durante a reação de polimerização das PUs sintetizadas a partir de pMDI e tHDI, e 30 e 50 % de LK, e sobretudo LK-Glu, influenciou no aumento da reatividade (menor tempo para consumo de grupos isocianato) e na melhora de propriedades mecânicas dos filmes obtidos, em relação aos filmes formados em reações ocorridas à temperatura ambiente.

A incorporação de 5 e 10% de CNC's nos filmes lignopoliuretânicos previamente selecionados e formados a partir de PUs sintetizadas com CO, 50% de LK ou LK-Glu e tHDI levou a acréscimos nos valores de módulo de armazenamento e módulo de Young desses filmes, especialmente os que continham estruturas típicas de LK-Glu em sua composição, devido à maior reatividade e menor impedimento estérico em comparação à LK, que permitiu maior interação com os CNCs e consequente ganho nas propriedades mecânicas dos materiais. Entretanto, a resistência à tração dos filmes reforçados com 10% de CNCs foi igual a dos reforçados com 5%, e superior aos reforçados com 12,5%, sugerindo que pode ter

ocorrido a formação de aglomerados de CNCs, os quais comprometeram o desempenho dos mesmos como agentes de reforço.

A lignina Kraft apresenta-se como uma excelente opção de matéria-prima abundante, de baixo custo e renovável, juntamente com o CO, outra matéria-prima renovável, na síntese de lignopoliuretanas. A modificação da lignina com glutaraldeído correspondeu a uma abordagem inovadora que propiciou o desenvolvimento de PUs com melhores propriedades térmicas e mecânicas, tornando-se uma melhor alternativa na síntese de lignopoliuretanas quando comparada a LK, especialmente quando temperaturas altas como 100 °C são utilizadas em sua síntese.

Os diferentes tipos de isocianatos, as diferentes proporções de CO, LK ou LK-Glu utilizadas e a utilização de reforço como os CNCs, geraram filmes poliuretânicos com diferentes características e propriedades mecânicas, desde filmes mais flexíveis até filmes mais rígidos, o que permite que esses filmes sejam considerados para uma gama de possíveis aplicações. Exemplos dessas aplicações são: utilização em esteiras industriais ou painéis de equipamentos, embalagens ou revestimentos de superfícies, conferindo proteção mecânica, a radiação solar e a umidade. Processos como a modificação química da LK-Glu e aumento na temperatura de síntese podem gerar custos adicionais, todavia a ampliação do campo de aplicação para esses materiais pode trazer vantagens que superem esses custos.

Sendo assim, seguindo a premissa da necessidade do mercado por novos materiais que não impactem ou que diminuam o máximo possível o impacto sobre o meio ambiente, pode-se considerar que o presente estudo contribuiu substancialmente para a valorização do subproduto da indústria de papel e celulose, a lignina Kraft, e a síntese de filmes poliuretânicos seguindo rotas mais sustentáveis, utilizando matérias-primas de origem renovável.

Referências Bibliográficas

- ABNT. **ABNT NBR NM ISO 287**: papel e cartão: determinação do teor de umidade de um lote: método por secagem em estufa. Rio de Janeiro. ABNT, 2009.
- ACHA, B. A.; MARCOVICH, N. E.; REBOREDO, M. M. Lignin in jute fabric-polypropylene composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 113, n. 3, p. 1480-1487, 2009.
- ACIK, G.; KAMACI, M.; ALTINKOK, C.; KARABULUT, H. R. F.; TASDELEN, M. A. Synthesis and properties of soybean oil-based biodegradable polyurethane films. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 123, p. 261-266, 2018.
- ADLER, E. Lignin chemistry: past, present and future. **Wood Science and Technology**, Heidelberg, v.11, p. 169-218, 1977.
- AKRAM, D.; HAKAMI, O.; SHARMIN, E.; AHMAD, S. Castor and Linseed oil polyurethane/TEOS hybrids as protective coatings: A synergistic approach utilising plant oil polyols, a sustainable resource. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 108, p. 1-14, 2017.
- ALEXANDER, L. **X-ray diffraction methods in polymer science**. New York: Wiley Interscience, 1969. p. 165–172.
- ALI, A.; YUSOH, K.; HASANY, S.F. Synthesis and physicochemical behaviour of polyurethane-multiwalled carbon nanotubes nanocomposites based on renewable castor oil polyols. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1-9, 2014. DOI: 10.1155/2014/564384. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1155/2014/564384>. Acesso em: 17 jul. 2019.
- ALLPORT, D. C.; GILBERT, D. S.; OUTTERSIDE, S. M. MDI and TDI usage: responsible risk management. *In*: ALLPORT, D. C.; GILBERT, D. S.; OUTTERSIDE, S. M. (ed.). **MDI and TDI: safety, health and the environment**. New York: John Wiley, 2003. p. 1-10.
- AMERICAN POLYFILM. Disponível em: <https://www.americanpolyfilm.com/about-american-polyfilm-polyurethane-manufacturer>. Acesso em: 10 nov. 2019.
- ARSHANITSA, A.; KRUMINA, L.; TELYSHEVA, G.; DIZHBITE, T. Exploring the application potential of incompletely soluble organosolv lignin as a macromonomer for polyurethane synthesis. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 92, p. 1–12, 2016.
- ASENSIO, M.; COSTA, V.; NOHALES, A.; BIANCHI, O.; GÓMEZ, Z.M. Tunable Structure and Properties of Segmented Thermoplastic Polyurethanes as a Function of Flexible Segment. **Polymers**, Oxford, v. 11, p. 1910, 2019.
- AUAD, M. L.; CONTOS, V. S.; NUTT, S.; ARANGUREN, M. I.; MARCOVICH, N. E. Characterization of nanocellulose reinforced shape memory polyurethanes. **Polymer International**, Oxford, v.57, p.651–659, 2008.
- AUCLAIR, N.; KABOORANI, A.; RIEDL, B.; LANDRY, V.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Influence of modified cellulose nanocrystals (CNC) on performance of bionanocomposite coatings. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 123, p. 27-34, 2018.

AUSTIN, A.; HICKS, D. A. A review of the global PU industry 2016 and outlook for 2017. **PU MAGAZINE**, Ratingen, v. 14, n. 1, 2017.

AZEVEDO, E.C.; CHIERICE, G.O.; NETO, S.C.; SOBOLL, D.S.; NASCIMENTO, E.M.; LEPIENSKI, C.M.; CHIERICE, G.O. Gamma radiation effects on mechanical properties and morphology of a polyurethane derivate from castor oil. **Radiation Effects and Defects in Solids**, London, v. 166, p. 208-214, 2011.

AZEVEDO, E. C. **Efeito da Radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de PU derivado do óleo de mamona**. 2009. 134 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

BAI, L.; LIU, Y.; DING, A.; REN, N.; LI, G.; LIANG, H. Fabrication and characterization of thin-film composite (TFC) nanofiltration membranes incorporated with cellulose nanocrystals (CNCs) for enhanced desalination performance and dye removal. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 358, p. 1519-1528, 2019.

BARRIONI, B. R.; CARVALHO, S. M.; ORÉFICE, R. L.; DE OLIVEIRA, A. A. R.; PEREIRA, M. M. Synthesis and characterization of biodegradable polyurethane films based on HDI with hydrolyzable crosslinked bonds and a homogeneous structure for biomedical applications. **Materials Science and Engineering C**, Amsterdam, v. 52, p. 22–30, 2015.

BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Thermal degradation of lignins isolated from wood. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Oxford, v. 77, n. 1, p. 296-304, 2004.

BENHAMOU, K.; KADDAMI, H.; MAGNIN, A.; DUFRESNE, A.; AHMAD, A. Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: A comprehensive investigation on the effect of interface. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 122, p. 202–211, 2015.

BERGENSTRÄHLE, M.; WOHLERT, J.; HIMMEL, M. E.; BRADY, J. W. Simulation studies of the insolubility of cellulose. **Carbohydrate Research**, Oxford, v. 345, p. 2060–2066, 2010.

BOERIU, C. G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J. A.; VAN DAM, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 20, p. 205–218, 2004.

BUFFA, J. M.; MONDRAGON, G.; CORCUERA, M. A.; ECEIZA, A.; MUCCI, V.; ARANGUREN, M. I. Physical and mechanical properties of a vegetable oil based nanocomposite. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 96, p. 116-124, 2018.

CALLE, M.; LLIGADAS, G.; RONDA, J. C.; GALIA, M.; CÁDIZ, V. Non-isocyanate route to biobased polyurethanes and polyureas via AB-type self-polycondensation. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 84, p. 837-848, 2016.

CALLISTER, W.D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley, 1991.

CANETTI, M.; BERTINI, F. Supermolecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites molecular structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate)/lignin composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 67, p. 3151–3157, 2007.

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**, Oxford, v. 85, p. 53-61, 2016.

CASTRO, D. O.; PASSADOR, F.; RUVOLLO-FILHO, A.; FROLLINI, E. Use of castor and canola oils in “biopolyethylene” curauá fiber composites. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, Oxford, v. 95, p. 22–30, 2017.

CASTRO, D. O.; FROLLINI, E.; RUVOLLO-FILHO, A.; DUFRESNE, A. “Green Polyethylene” and Curaua Cellulose Nanocrystal Based Nanocomposites: Effect of Vegetable Oils as Coupling Agent and Processing Technique. **Journal of Polymer Science, Part B: polymer physics**, Hoboken, v. 53, p. 1010–1019, 2015.

CASTOR OIL IN. **Comprehensive castor oil report preview**. Tamilnadu, 2016. Disponível em: http://www.castoroil.in/downloads/Preview_of_Comprehensive_Castor_Oil_Report.pdf. Acesso em 23 ago.2019.

CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; RODRIGUES, A. E.; BROCHIER-SALON, M. C.; THIELEMANS, W.; BELGACEM, M. N. Lignins as macromonomers for polyurethane synthesis: a comparative study on hydroxyl group determination. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 109, p. 3008–3017, 2008.

CHALLA, G. **Polymer chemistry: an introduction**. Harlow: Prentice Hall, 1993.

CHANG, H.; LUO, J.; DAVIJANI, A. A. B.; CHIEN, A-T.; WANG, P-H.; LIU, H.C.; KUMAR, S. Individually dispersed wood-based cellulose nanocrystals. **ACS Applied Materials & Interfaces**, Washington, v. 8, p. 5768-5771, 2016.

CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, London, v. 32, p. 352-418, 2007.

CHATTOPADHYAY, D. K.; WEBSTER, D. C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. **Progress in Polymer Science**, London, v. 34, p. 1068 – 133, 2009.

CHEN, R. S.; AHMAD, S.; GAN, S.; SALLEH, M. N.; AB GHANI, M. H.; TARAWNEH, M. A. Effect of polymer blend matrix compatibility and fibre reinforcement content on thermal stability and flammability of ecomposites made from waste materials. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 640, p. 52–61, 2016.

CHENG, S.; WILKS, C.; YUAN, Z.; LEITCH, M.; XU, C. C. Hydrothermal degradation of alkali lignin to bio-phenolic compounds in sub/supercritical ethanol and water–ethanol co-solvent. **Polymer Degradation and Stability**, London, v.97, p.839–848, 2012.

CHIERICE, G. O.; AZEVEDO, P.; FREIRE, V.; GUEIROS, G.; CHIERICE, G. Uso da Membrana de Polímero de Mamona em Regeneração Óssea Guiada em Defeitos ao Redor de Implantes Ósseo Integrado - Relato de Três Casos. **Revista Brasileira de Implantodologia**, Curitiba, v. 6, n.3, p. 8-12, 1997.

CHOWDHURY, R.A.; RAI, A.; GLYNN, E.; MORGAN, P.; MOORE, A.L.; YOUNGBLOOD, J.P. Superior, processing-dependent thermal conductivity of cellulose Nanocrystal-Poly(vinyl alcohol) composite films. **Polymer**, London, v. 164, p. 17-25, 2019.

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

CLAU, S.; GABRIEL, J.; KARBACH, A.; MATNER, M.; NIEM, P. Influence of the adhesive formulation on the mechanical properties and bonding performance of polyurethane prepolymers. **Holzforschung**, Berlin, v. 65, p. 835-844, 2011.

CONSTANT, S.; WIENK, H. L. J.; FRISSEN, A. E.; DE PEINDER, P.; BOELEN, R.; VAN ES, D. S.; GRISEL, R. J. H.; WECKHUYSEN, B. M.; HUIJGEN, W. J. J.; GOSSELINK, R. J. A.; BRUIJNINCX, P. C. A. New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterization study. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 18, p. 2651-2665, 2016.

CORCUERA, M. A.; RUEDA, L.; FERNANDEZ D'ARLAS, B.; ARBELAIZ, A.; MARIETA, C.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer Degradation and Stability**, London, v. 95, p. 2175 – 2184, 2010.

CORDERO, A. I.; AMALVY, J. I.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M.; CHIACCHIARELLI, L. M. The role of nanocrystalline cellulose on the microstructure of foamed castor-oil polyurethane nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 134, p. 110-118, 2015.

CORNILLE, A.; AUVERGNE, R.; FIGOVSKY, O.; BOUTEVIN, B.; CAILLOL, S. A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 87, p. 535-552, 2017.

CUNHA, F. O. V.; MELO, D. H. R.; VERONESE, V. B.; FORTE, M. M. D. C. Study of castor oil polyurethane - poly(methyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network (sipn) reaction parameters using a 2³ factorial experimental design. **Materials Research**, v. 7, n. 4, p. 539-543, 2004.

CZIONKA, S.; SIENKIEWICZ, N.; STRAKOWSKA, A.; STRZELEC, K. Keratin feathers as a filler for rigid polyurethane foams on the basis of soybean oil polyol. **Polymer Testing**, London, v. 72, p. 32-45, 2018.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W.; D'ALMEIDA, J. R. M. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros: ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 15, n. 1, p. 59-62, 2005.

DA SILVA, C. G. **Bagço de cana-de-açúcar como reforço de matrizes termorrígidas baseadas em macromoléculas de ligninas**. 2011. Tese (Doutorado em Físico-química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

DA SILVA, C. G.; GRELIER, S.; PICHAVANT, F.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and miscanthus. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 42, p. 87-95, 2013.

DAS, S.; PANDEY, P.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Evaluation of biodegradability of green polyurethane/nanosilica composite synthesized from transesterified castor oil and palm oil based isocyanate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, London, v. 117, p. 278-288, 2017.

DEHNE, L.; BABARRO, C. V.; SAAKE, B.; SCHWARZ, K. U. Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 86, p. 320–328, 2016.

DENCE, C. W. General structure features of lignins. *In*: LIN, E.S.; DENCE, C.W. (ed.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p. 3–6.

DE OLIVEIRA, F. **Lignopoliuretanos**: preparação, caracterização e aplicação em compósitos de sisal. 2014. 170 f. Tese (Doutorado em Físico-química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

DE OLIVEIRA, F., RAMIRES, E. C., FROLLINI, E., BELGACEM, M. N., Lignopolyurethanic materials based on oxypropylated sodium lignosulfonate and castor oil blends. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 72, p. 77-86, 2015.

DE OLIVEIRA SANTOS, R. P.; CASTRO, D. O.; RUVOLO-FILHO, A. C.; FROLLINI, E. Processing and thermal properties of composites based on recycled PET, sisal fibers, and renewable plasticizers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 131, n. 12, p. 1–13, 2014.

DE PAIVA, J.M.F.; FROLLINI, E. Sugarcane bagasse reinforced phenolic and lignophenolic composites. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 83, n. 4, p. 880-888, 2001.

DESIGN TECHNOLOGY. **Plastics**. [S.l.], [20--]. Disponível em: www.designkmg.weebly.com/plastics.html. Acesso em 13 ago. 2019.

DIMIAN, A. C.; IANCU, P.; PLESU, V.; BONET-RUIZ, A. E.; BONET-RUIZ, J. Castor oil biorefinery: conceptual process design, simulation and economic analysis. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 141, p. 198–219, 2019.

DOLEY, S.; DOLUI, S. K. Solvent and catalyst-free synthesis of sunflower oil based polyurethane through non-isocyanate route and its coatings properties. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 102, p. 161–168, 2018.

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

DRIEST, P. J.; LENZI, V.; MARQUES, L. S. A.; RAMOS, M. M. D.; DIJKSTRA, D. J.; RICHTER, F. U.; STAMATIALIS, D.; GRIJPMA, D. W. Aliphatic isocyanurates and polyisocyanurate networks. **Polymers for Advanced Technologies**, Oxford, v. 28, p. 1299 – 1304, 2017.

DUSEK, K.; SPIRKOVA, M. Cross-linking and network formation in polyurethane systems with excess isocyanate. **Cellular Polymers**, Lancaster, v.9, n.2, p. 69-83, 1990.

DUSEK, K.; SPIRKOVA, M.; HAVLICEK, I. Network formation of polyurethanes due to side reactions. **Macromolecules**, Washington, v. 23, n. 6, p. 1774-1781.

DUVAL, A., LAWOKO, M. A review on lignin-based polymeric: micro- and nano-structured materials. **Reactive and Functional Polymers**, Amsterdam, v. 85, p. 78–96, 2014.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S.; NISHIYAMA, Y.; PUTAUX, J.-L.; HEUX, L.; DUBREUIL, F.; ROCHAS, C. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, Washington, v. 9, n. 1, p. 57–65, 2008.

EL MANSOURI N.; SALVADÓ, J. Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 24, p 8–16, 2006.

- FARIS, A.H.; RAHIM, A.A.; IBRAHIM, M.N.M.; HUSSIN, M.H.; ALKURDI, A.M.; SALEHABAD, A. Investigation of oil palm based Kraft and auto-catalyzed organosolv lignin susceptibility as a green wood adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, London, v. 74, p. 115–122, 2017.
- FAIX, O. Fourier transformed infrared spectroscopy. In: LIN, S.Y.; DENCE, C.W. (ed.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p. 458–464
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin, Walter de Gruyter, 1989.
- FERNANDEZ, S. G.; UGARTE, L.; CALVO-CORREAS, T.; PENA-RODRIGUEZ, C.; CORCUERA, M. A.; ECEIZA, A. Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate functionalized kraft lignin. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v.100, p. 51-64, 2017.
- FLEXÍVEL TECNOLOGIAS EM POLIURETANO. **O mercado brasileiro do poliuretano**. Jaraguá do Sul, 2018. Disponível em: <https://flexivelpu.com.br/blog/o-mercado-brasileiro-do-poliuretano/>. Acesso em 23 ago. 2019.
- GADHAVE, R. V.; MAHANWAR, P. A.; GADEKAR, P. T. Lignin-polyurethane based biodegradable foam. **Open Journal of Polymer Chemistry**, Irvine, v. 8, p. 1–10, 2018.
- GAIKWAD, M. S.; GITE, V. V.; MAHULIKAR, P. P.; HUNDIWALE, D. G.; YEMUL, O. S. Eco-friendly polyurethane coatings from cottonseed and karanja oil. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 86, p. 164-172, 2015.
- GAMA, N.V.; SILVA, R.; MOHSENI, F.; DAVARPANAH, A.; AMARAL, V. S.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Enhancement of physical and reaction to fire properties of crude glycerol polyurethane foams filled with expanded graphite. **Polymer Testing**, London, v. 69, p. 199-207, 2018.
- GARCIA, A.; TOLEDANO, A.; SERRANO, L.; EGÜES, I.; GONZALEZ, M.; MARIN, F.; LABIDI, J. Characterization of lignins obtained by selective precipitation. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 68, p. 193–198, 2009.
- GIERER, J.; SMEDMAN, L. A. The reactions of lignin during sulphate cooking. Part VIII. The mechanism of splitting of beta-arylether bonds in phenolic units by white liquor. **Acta Chemica Scandinavica**, Copenhagen, v. 19, p. 1103-1112, 1965.
- GILLESPIE, G. D., EVERARD, C. D., FAGAN, C. C., MCDONNELL, K. P. Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis. **Fuel**, Oxford, v. 111, p. 771–777, 2013.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (ed.). **Lignins: occurrence, formations, structures, and reactions**. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 241-266.
- GOLISZEK, M.; PODKOSCIELNA, B.; SEVASTYANOVA, O.; FILA, K.; CHABROS, A.; PACZKOWSKI, P. Investigation of accelerated aging of lignin-containing polymer materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 123, p. 910-922, 2019.
- GONÇALVES, A. R.; SCHUCHARDT, U.; BIANCHI, M. L.; CURVELO, A. A. S. Piassava fibers (*Attalea funifera*): NMR spectroscopy of their Lignin. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.11, n. 5, p. 491-494, 2000.

GORDOBIL, O.; DELUCIS, R.; EGÜÉSA, I.; LABIDI, J. Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 72, p. 46–53, 2015.

GORDOBIL, O.; MORIANA, R.; ZHANG, L.; LABIDI, J.; SEVASTYANOVA, O. Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 83, p. 155–165, 2016.

GRAND VIEW RESEARCH. Polyurethane market analysis report by product (rigid foam, flexible foam, coatings), by application (furniture & interiors, construction automotive), and segment forecasts, 2019 – 2025. San Francisco, 2019. Disponível em: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>. Acesso em 12 ago. 2019.

GUAN, J.; SONG, Y.; LIN, Y.; YIN, X.; ZUO, M.; ZHAO, Y.; TAO, X.; ZHENG, Q. Progress in study of non-isocyanate polyurethane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 50, p. 6517-6527, 2011.

GURUNATHAN, T.; MOHANTY, S.; NAYAK, S. K. Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: synthesis and characterization. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 80, p. 39–48, 2015.

HABIBI, Y.; GOFFIN, A-L.; SCHILTZ, N.; DUQUESNE, E.; DUBOIS, P.; DUFRESNE, A. Bionanocomposites based on poly(3-caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 18, p. 5002-5010, 2008.

HABLOT, E.; ZHENG, D.; BOUQUEY, M.; AVÉROUS, L. Polyurethane based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 293, p. 922-929, 2008.

HOAREAU, W.; OLIVEIRA, F. B.; GRELIER, S.; SIEGMUND, B.; FROLLINI, E.; CASTELLAN, A. Fiberboards based on sugarcane bagasse lignins and fibers. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v.291, p.829-839, 2006.

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

HU, J.; CHEN, Z.; HE, Y.; HUANG, H.; ZHANG, X. Synthesis and structure investigation of hexamethylene diisocyanate (HDI)-based polyisocyanates. **Research on Chemical Intermediates**, Dordrecht, v. 43, p. 2799-2815, 2016.

HU, J., XIAO, R., SHEN, D., ZHANG, H. Structural analysis of lignin residue from black liquor and its thermal performance in thermogravimetric-Fourier transform infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 128, p. 633–639, 2013.

HUANG, X.; DE HOOP, C. F.; XIE, J.; WU, Q.; BOLDOR, D.; QI, J. High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction. **Materials & Design**, London, v. 138, p. 11-20, 2018.

HUIJGEN, W. J. J.; TELYSHEYA, G.; ARSHANITSA, A.; GOSSELINK, R. J. A.; DE WILD, P.J. Characteristics of wheat straw lignins from ethanol-based organosolv treatment. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v.59, p. 85-95, 2014.

- IDICULA, M.; MALHOTRA, S. K.; JOSEPH, K. Dynamic mechanical analysis of randomly oriented intimately mixed short banana/sisal hybrid fibre reinforced polyester composites. **Composites Science and Technology**, Oxford, v.65, p. 1077–1087, 2005.
- IGNACIO, H.; MAZZER, N.; BARBIERI, C. H.; CHIERICE, G. O. Estudos Sobre a Aplicabilidade Médica da Poliuretana Derivada da Mamona. **Resenha Ortopédica**, São Paulo, v. 2, n.6, p. 10-11, 1996.
- THE INTERNATIONAL LIGNIN INSTITUTE. **About lignin**. Orbe, [20--]. Disponível em: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php>. Acesso em 15 ago. 2019.
- IONESCU, M. **Chemistry and technology of polyols for polyurethanes**. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005. p. 602.
- ISHIZU, A.; NAKANO, J.; OYA, H.; MIGITA, N. Occurrence of secondary condensation reaction in lignin. **Mokuzai Gakkaishi**, Tokyo, v.4, p.176–182, 1958.
- ISLAM, M. T.; ALAM, M. M.; ZOCCOLA, M. Review on modification of nanocellulose for application in composites. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, Bangalore, v. 2, p. 5444-5451, 2013.
- ISMAIL, E.A.; MOTAWIE, A.M.; SADEK, E.M. Synthesis and characterization of polyurethane coatings based on soybean oil–polyester polyols. **Egyptian Journal of Petroleum**, Cairo, v. 20, n. 2, p. 1-8, 2011.
- JAKAB, E.; FAIX, O.; TILL, F.; SZEKELY, T. The effect of cations on the thermal decomposition of lignins. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 25, p. 185-194, 1993.
- JANG, S.; KIM, D.; PARK, D.H.; KIM, O.Y.; WANG, S. Construction of sustainable polyurethane-based gel-coats containing poly(ϵ -caprolactone)-grafted lignin and their coating performance. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 120, p. 234-239, 2018.
- JIA, Z.; LU, C.; ZHOU, P.; WANG, L. Preparation and characterization of high boiling solvent lignin-based polyurethane film with lignin as the only hydroxyl group provider. **RCS Advances**, Cambridge, v. 5, p. 53949–53955, 2015.
- KALIA, S.; THAKUR, K.; CELLI, A.; KIECHEL, M. A.; SCHAUER, C. L. Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 1, n. 3, p. 97-112, 2013.
- KANDA, D. H. F. ; NAGASHIMA, H. N. ; MALMONGE, J. A. ; SAKAMOTO, W. K. ; CHIERICE, G. O. . Effect of polyol excess on the electrical property of vegetable-polyurethane film. **Journal of Materials Science**, Storrs, v. 43, p. 5436-5440, 2008.
- KARIMI, M. B.; KHANBABAEI, G.; SADEGHI, G. M. M. Vegetable oil-based polyurethane membrane for gas separation. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 527, p. 198-206, 2017.
- KLEMM, D.; PHILIPP, B.; HEINZE, T.; WAGENKNECHT, W. **Comprehensive cellulose chemistry: functionalization of cellulose**. Wiley Online Library, 1998.
- KIM, S.; OH, S.; LEE, J.; ROH, H.; PARK, J. Changes of lignin molecular structures in a modification of kraft lignin using acid catalyst. **Materials**, Basel, v. 9, p. 1-15, 2016.

KONDO, T. Nematic Ordered Cellulose: Its Structure and Properties. *In*: BROWN, R.M.; SAXENA, I.M. (eds.). **Cellulose: Molecular and Structural Biology**. Heidelberg: Springer, 2007. p. 285-305.

KONG, X.; LIU, G.; CURTIS, J. M. Novel polyurethane produced from canola oil based poly(ether ester) polyols: synthesis, characterization and properties. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 48, n. 12, p. 2097–2106, 2012.

KONG, X.; WOŁODKO, J.; ZHAO, L.; CURTIS, J. M. The preparation and characterization of polyurethane reinforced with a low fraction of cellulose nanocrystals. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 125, p. 207-214, 2018.

KONTOU, E.; SPATHIS, G.; NIAOUNAKIS, M.; KEFALAS, V. Physical and chemical cross-linking effects in polyurethane elastomers. **Colloid & Polymer Science**, Heidelberg, v. 268, p. 636-644, 1990.

KOUTSKY, J. A.; HIEN, N. V.; COOPER, S. L. Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers. **Journal of Polymer Science: Part B: polymer letters**, Hoboken, v. 8, p. 353–359, 1970.

KROL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. **Progress in Materials Science**, Oxford, v. 52, n. 6, p. 915-1015, 2007.

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

LEI, W.; ZHOU, X.; FANG, C.; LI, Y.; SONG, Y.; WANG, C.; HUANG, Z. New approach to recycle office waste paper: reinforcement for polyurethane with nano cellulose crystals extracted from waste paper. **Waste Management**, Oxford, v. 95, p. 59-69, 2019.

LEITE, L.S.F. **Preparação e caracterização de compósitos de acetato de celulose e nanocristais de celulose**. 2015. 135 f. Dissertação (Mestrado em Físico-química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

LEVCHIK, S. V.; WEIL, E. D. Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes: a review of the recent literature. **Polymer International**, Oxford, v. 53, p.1585–1610, 2004.

LIANG, D.; ZHANG, Q.; ZHANG, W.; LIU, L.; LIANG, H.; QUIRINO, R. L.; CHEN, J.; LIU, M.; LU, Q.; ZHANG, C. Tunable thermo-physical performance of castor oil-based polyurethanes with tailored release of coated fertilizers. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 210, p. 1207-1215, 2019.

LI, F.; HOU, J.; ZHU, W.; ZHANG, X.; XU, M.; LUO, X.; MA, D.; KIM, B. K. Crystallinity and morphology of segmented polyurethanes with different soft-segment length. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 62, p. 631-638, 1996.

LI, J.; HE, Y.; INOUE, Y. Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignina. **Polymer International**, Oxford, v. 52, p. 949-955, 2003.

LI, Y.; RAGAUSKAS, A.J. Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers. **RSC Advances**, Cambridge, v.2, p. 3347–3351, 2012.

LI, Y., LUO, X., HU, S. **Bio-based polyols and polyurethanes**. Heidelberg: Springer, 2015. *E-book*.

- LOPES, G.H.; JUNGES, J.; FIORIO, R.; ZENI, M.; ZATTERA, A.J. Thermoplastic Polyurethane Synthesis Using POSS as a Chain Modifier. **Materials Research**, São Carlos, v. 15, p. 698-704, 2012.
- LOPES, M. C.; TRIGUEIRO, J. P. C.; CASTRO, V. G.; LAVALL, R. L.; SILVA, G. G. Optimization of carbon nanotubes dispersion process in thermoset polyurethane. **Polímeros**, São Carlos, v.26, n.1, p. 81-91, 2016.
- LORA, J. Industrial commercial lignins: sources, properties and applications. *In*: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (eds.). **Monomers polymers and composites from renewable resources**. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 225–241.
- LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; ORNAGHI JUNIOR, H. Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos. **Scientia Cum Industria**, Caxias do Sul, v. 4, n. 13, p. 48-60, 2016.
- LOURENÇON, T. V.; HANSEL, F. A.; DA SILVA, T. A.; RAMOS, L. P.; MUNIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E. Hardwood and softwood kraftlignins fractionation by simple sequential precipitation. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 157, p. 93–99, 2015.
- LUO, J.; CHANG, H.; WANG, P-H.; MOON, R. J.; KUMAR, S. Cellulose nanocrystals effect on the stabilization of polyacrylonitrile composite films. **Carbon**, Oxford, v. 134, p. 92-102, 2018.
- LUO, X.; XIAO, Y.; WU, Q.; ZENG, J. Development of high-performance biodegradable rigid polyurethane foams using all bioresource-based polyols: lignin and soy oil-derived polyols. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 115, p. 786-791, 2018.
- LUONG, N .D.; SINH, L. H.; MINNA, M.; JURGEN, W.; TORSTEN, W.; MATTHIAS, S.; JUKKA, S. Synthesis and characterization of castor oil-segmented thermoplastic polyurethane with controlled mechanical properties. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 81, p. 129-137, 2016.
- LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, p. 174-183, 2008.
- MALMONGE, J. A.; SANTOS, M. A.; MALMONGE, L. F.; KANDA, D. H. F.; CHIERICE, G. O.; SAKAMOTO, W. K. Characterization of Castor Oil Based Polyurethane Films Prepared With N-Methyl-2-Pyrrolidinone as a Solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 98, p. 746-749, 2005.
- MEDRONHO, B.; LINDMAN, B. Competing forces during cellulose dissolution: from solvents to mechanisms. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Oxford, v. 19, n. 1, p. 32–40, 2014.
- MILLER-CHOU, B. A.; KOENIG, J. L. A Review of *polymer dissolution*. **Progress in Polymer Science**, London, v. 28, p. 1223-1270, 2003.
- MISHRA, A. E MAITI, P. Aromatic polyurethanes: the effect of hard segment and chain structure on their properties. **Journal of Polymer Engineering**, Berlin, v. 31, p. 253–259, 2011.
- MOGADHAM, P.N.; YARMOHAMADI, M.; HASANZADEH, R.; NURI, S. Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, London, v. 68, p. 273-282, 2006.
- MOHANTY, A. K.; MISRA M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

MONTEIL-RIVERA, F.; PHUONG, M.; YE, M.; HALASZ, A.; HAWARI, J. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 41, p. 356-364, 2013.

MOON, J.; KWAK, S. B.; LEE, J.Y.; KIM, D.; HA, J.U.; OH, J.S. Synthesis of polyurethane foam from ultrasonically decrosslinked automotive seat cushions. **Waste Management**, Oxford, v. 85, p. 557–562, 2019.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 40, n. 7, p. 3941–94, 2011.

MORGADO, D.L.; FROLLINI, E. Decomposição térmica de celulose de linter mercerizado e seus acetatos obtidos a partir de reação homogênea. **Polímeros**, São Carlos, v. 21, n. 2, 2011.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N.; BOUSSETTA, N.; PIZZI, A. Isolation and characterization of lignin from moroccan sugar cane bagasse: production of lignin–phenol-formaldehyde wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 45, p. 296-302, 2013.

MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. **European Journal of Lipid Science and Technology**, Weinheim, v. 112, p. 10–30, 2010.

NAIR, M.N.R.; SUKUMAR, P.; JAYASHREE, V.; NAIR, M.R.G. Mechanical properties and fractography of block copolymers based on NR and MDI based polyurethanes. **Polymer Bulletin**, Berlin, v. 65, p. 83-96, 2010.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. Biorrefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, v.43, p. 257-294, 2016.

NASAR, A.S.; LIBNI, G. Forward and reverse reactions of N-methylanilineblocked polyisocyanates: a clear step into double Arrhenius plots and equilibrium temperature of thermally reversible reactions. **RSC Advances**, Cambridge, v.7, p. 34149-34159, 2017.

NEVÁREZ, L. A. M.; CASARRUBIAS, L. B.; CELZARD, A.; FIERRO, V.; MUNOZ, V. T.; DAVILA, A. C.; LUBIAN, J. R. T.; SANCHEZ, G. G. Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films. **Science and Technology of Advanced Materials**, Abingdon, v. 12, p. 1-17, 2011.

NIAOUNAKIS, M. Recycling of biopolymers – The patent perspective. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 114, p. 464-475, 2019.

NOREEN, A.; ZIA, K. M.; ZUBER, M.; TABASUM, S.; ZAHOOR, A. F. Bio-based polyurethane: an efficient and environment friendly coating systems: a review. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 91, p. 25-32, 2016.

NOTLEY, S.M.; NORNGREN, M. Surface energy and wettability of spin-coated thin films of lignin isolated from wood. **Langmuir**, Washington, v. 26, n. 8, p. 5484–5490, 2010.

OGUNNIYI D.S.; FAKAYEJO W.R.O. Preparation and properties of polyurethane foams from toluene diisocyanate and mixtures of castor oil and polyol. **Iranian Polymer Journal**, Tehran, v. 5, p. 56–59, 1996.

ÖHMAN, F. **Precipitation and separation of lignin from kraft black liquor**. 2006. (PhD-thesis) - Chalmers Technical University, Gothenburg, 2006.

PARK, S. H.; OH, K. W.; KIM, S. H. Reinforcement effect of cellulose nanowhisker on bio-based Polyurethane. **Composites Science and Technology**, Oxford, v. 86, p. 82–88, 2013.

PASCAULT J.; SAUTEREAU H.; VERDU J.; WILLIAMS R. J. J. **Thermosetting polymers**. New York: Marcel Dekker, 2002.

PATIL, C. K.; RAJPUT, S. D.; MARATHE, R. J.; KULKARNI, R. D.; PHADNIS, H.; SOHN, D.; MAHULIKAR, P. P.; GITE, V. V. Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 106, p. 87-95, 2017.

PEI, A.; MALHO, J.M.; RUOKOLAINEN, J.; ZHOU, Q.; BERGLUND, L.A. Strong nanocomposite reinforcement effects in polyurethane elastomer with low volume fraction of cellulose nanocrystals. **Macromolecules**, Washington, v. 44, p. 4422-4427, 2011.

PFISTER, D.P.; XIA, Y.; LAROCK, R.C. Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. **ChemSusChem**, Weinheim, v. 4, p. 703–717, 2011.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, G.; GUAN, G. Nanocellulose: extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, Beijing v. 1, p. 32–44, 2018.

POPESCU, M-C.; DOGARU, B-I.; GOANTA, M.; TIMPU, D. Structural and morphological evaluation of CNC reinforced PVA/Starch biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 116, p. 385-393, 2018.

RAMIRES, E. C.; DE OLIVEIRA, F.; FROLLINI, E. Composites based on renewable materials: polyurethane-type matrices from forest byproduct/vegetable oil and reinforced with lignocellulosic fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 129, p. 2224-2233, 2013.

RAMIRES, E. C.; MEGIATTO, J. J. D.; GARDRAT, C.; CASTELLAN, A.; FROLLINI, E. Biobased composites from glyoxal-phenolic resins and sisal fibers. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, p. 1998-2006, 2010.

RIAZ, T.; AHMAD, A.; SALEEMI, S.; ADREES, M.; JAMSHED, F.; HAI, A. M.; JAMIL, T. Synthesis and characterization of polyurethane-cellulose acetate blend membrane for chromium (VI) removal. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 153, p. 582-591, 2016.

RISTIĆ, I. S.; BUDINSKI-SIMENDIĆ, J.; KRAKOVSKY, I.; VALENTOVA, H.; RADIČEVIĆ, R.; CAKIĆ, S.; NIKOLIĆ, N. The properties of polyurethane hybrid materials based on castor oil. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 132, n. 1, p. 74-81, 2012.

ROBERTS, J.; KHAN, S. Controlled black liquor viscosity reduction through salting-in. **AIChE Journal**, New York, v. 42, p. 2319–2326, 1996.

ROGULSKA, M.; KULTYS, A.; PODKOSCIELNY, W. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 43, n. 4, p. 1402-1414, 2007.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Chemistry: making fuels from biomass. **Science**, Washington, v.308, p. 1421, 2005.

- RUEDA, L.; SARALEGUI, B.A.; FERNÁNDEZ, D'ARLAS, ZHOU, Q.; BERGLUND, L.A.; CORCUERA, M.A.; MONDRAGON, I.; ECEIZA, A. Cellulose nanocrystals/polyurethane nanocomposites. Study from the view point of microphase separated structure. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v.92, p. 751– 757, 2013.
- SADEGHIFAR, H.; CUI, C.; ARGYROPOULOS, D. S. Toward thermoplastic lignin polymers. Part 1. Selective masking of phenolic hydroxyl groups in kraftlignins via methylation and oxypropylation chemistries. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 51, n. 51, p. 16713-16720, 2012.
- SAITO, T.; PERKINS, J. H.; JACKSON, D. C.; TRAMMEL, N. E.; HUNT, M. A.; NASKAR, A. K. Development of lignin-based polyurethane thermoplastics. **RCS Advances**, Cambridge, v. 3, p. 21832–21840, 2013.
- SANNIGRAHI P.; PU, Y.; RAGAUSKAS, A. Cellulosic biorefineries—unleashing lignin opportunities. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, Oxford, v. 2, p. 383–393, 2010.
- SANTAN, H. D.; JAMES, C.; FRATINI, E.; MARTÍNEZ, I.; VALENCIA, C.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. Structure-property relationships in solvent free adhesives derived from castor oil. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 121, p. 90-98, 2018.
- SANTOS, P. S. B. D.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterization of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 55, p. 149–154, 2014.
- SARALEGI, A.; GONZALEZ, M.L.; VALEA, A.; ECEIZA, A.; CORCUERA, M.A. The role of cellulose nanocrystals in the improvement of the shape-memory properties of castor oil-based segmented thermoplastic polyurethanes. **Composites Science and Technology**, Oxford, v 92, p. 27–33, 2014.
- SARDARI, A.; ALVANI, A. S.; GHAFARIAN, S. R. Castor oil-derived water-based polyurethane coatings: structure manipulation for property enhancement. **Progress in Organic Coatings**, Amsterdam, v. 133, p. 198-205, 2019.
- SEVERIAN, D. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. New York: Marcel Dekker, 2005.
- SEYMOUR, R. W.; COOPER, S. L. Viscoelastic properties of polyurethane block polymers. **Advances in Urethane Science and Technology**, Lancaster, v. 3, p. 66–80, 1974.
- SETHI, J.; ILLIKAINEN, M.; SAIN, M.; OKSMAN, K. Polylactic acid/polyurethane blend reinforced with cellulose nanocrystals with semi-interpenetrating polymer network (S-IPN) structure. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 86, p. 188-199, 2017.
- SHARMA, A.; THAKUR, M.; BHATTACHARYA, M.; MANDAL, T.; GOSWAMI, S. Commercial application of cellulose nano-composites – a review. **Biotechnology Reports**, Amsterdam, v.21, p. e00316, 2019.
- SHEN, D.K.; GU, S.; LUO, K.H.; WANG, S.R.; FANG, M.X. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 101, p. 6136-6146, 2010.
- SILVA, B. B. R.; SANTANA, R. M. C.; FORTE, M. M. C. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, London, v. 30, p. 559–565, 2010.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. New York: Academic Press, 1993. 223 p.

SOMANI, K. P.; PATEL, N. K.; KANSARA, S. S.; RAKSHIT, A. K. Effect of chain length of polyethylene glycol and crosslink density (NCO/OH) on properties of castor oil based polyurethane elastomers. **Journal of Macromolecular Science, Part A: pure and applied chemistry**, New York, v. 43, p. 797-811, 2006.

SOMANI, K. P.; KANSARA, S. S.; PATEL, N. K.; RAKSHIT, A. K. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, London, v. 23, p. 269–75, 2003.

STATISTA. **Market volume forecast of polyurethane worldwide from 2016 to 2021 (in million tons)**. Hamburg, 2019. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/>. Acesso em 12 ago. 2019.

SU, Q.; WEI, D.; DAI, W.; ZHANG, Y.; XI, Z. Designing a castor oil-based polyurethane as bioadhesive. **Colloids and Surfaces B: biointerfaces**, Amsterdam, v. 181, p. 740-748, 2019.

SUN, S.; LI, M.; YUAN, T.; XU, F.; SUN, R. Sequential extractions and structural characterization of lignin with ethanol and alkali from bamboo (*Neosinocalamusaffinis*). **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 37, p. 51–60, 2012.

SZYCHER, M. **Szycher's handbook of polyurethanes**. Boca Raton: CRC Press, 1999.

TAKIGAWA, T.; ENDO, Y. Effects of Glutaraldehyde Exposure on Human Health. **Journal of Occupational Health**, Tokyo, v. 48, p. 75-87, 2006.

TAPPI. **T 222 OM-02. Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. Peachtree Corners, 2002. p. 5.

TAPPI. **T 412 OM-93. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 900 °C**. Peachtree Corners, 1993. p. 4.

TAVARES, L. B.; BOAS, C. V.; SCHELEDER, G. R.; NACAS, A. M.; ROSA, D. S.; SANTOS, D. J. Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. **Express Polymer Letters**, Budapest, v.10, n.11, p. 927–940, 2016.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol- formaldehyde resin synthesis. **BioResource Technology**, Amsterdam, v. 98, p. 1655- 1663, 2007.

THRING, R. W.; NI, P.; AHARONI, S. M. Molecular weight effects of the soft segment on the ultimate properties of lignin-derived polyurethanes. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, New York, v. 53, p. 507-524, 2004.

TIAN, D.; WANG, F.; YANG, Z.; NIU, X.; WU, Q.; SUN, P. High-performance polyurethane nanocomposites based on UPy-modified cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 219, p. 191-200, 2019.

TOLEDANO, L. SERRANO, A. GARCIA, I. MONDRAGON, J. LABIDI. Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective acid precipitation. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v.154, p. 82–88, 2015.

TRIBOT, A.; AMER, G.; ALIO, M. A.; BAYNAST, H.; DELATTRE, C.; PONS, A.; MATHIAS, J. D.; CALLOIS, J. M.; VIAL, C.; MICHAUD, P.; DUSSAP, C. G. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, Oxford, v.112, p. 228-240, 2019.

TROVATI, G.; SUMAN, M. V. N.; SANCHES, E. A.; CAMPELO, P. H.; NETO, R.B.; NETO, S.C.; TROVATI, L.R. Production and characterization of polyurethane castor oil (*Ricinus communis*) foam for nautical fender. **Polymer Testing**, London, v. 73, p. 87–93, 2019.

TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; NETO, S. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 115, p. 263-268, 2010.

VALE, M.; MATEUS, M. M.; DOS SANTOS, R.G.; DE CASTRO, C. N.; SCHRIJVER, A.; BORDADO, J. C.; MARQUES, A. C. Replacement of petroleum-derived diols by sustainable biopolyols in one component polyurethane foams. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 212, p. 1036-1043, 2019.

VALLEJOS, M. E.; PERESIN, M. S.; ROJAS, O. J. All-Cellulose composite fibers obtained by electrospinning dispersions of cellulose acetate and cellulose nanocrystals. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 20, n. 4, p. 1075–1083, 2012.

VAN DER KLASHORST, G. H. Lignin–formaldehyde wood adhesives. In: PIZZI, A. (ed.). **Wood adhesives chemistry and technology**. New York: Marcel Dekker, 1989. p. 155–190.

VELDEN, M. V.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 232-242, 2010.

VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3 ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2002.

VISHTAL, A.; KRASLAWSKI, A. Challenges in industrial applications of technical lignins. **Bioresources**, Raleigh, v. 6, p. 3547-3568, 2011.

VOLKOVA, E. R.; TERESHATOV, V. V.; KARMANOV, V. I.; MAKAROVA, M. A.; SLOBODINYUK, A. I. Polyurethane Adhesive Composition Cured at Room Temperature. **Polymer Science, Series D**. Glues and sealing materials, Moscow, v. 6, n. 2, p. 120–124, 2013.

VORONOVA, M. I.; SUROV, O.V.; RUBLEVA, N. V.; KOCHKINA, N. E.; AFINEEVSKII, A. V.; ZAKHAROV, A. G. Nanocrystalline cellulose composites with polyvinylpyrrolidone: self-assembly and dispersibility in water. **Composites Communications**, Amsterdam, v. 15, p.108-112, 2019.

WANG, C.; MA, C.; MU, C.; LIN, W. Tailor-made zwitterionic polyurethane coatings: microstructure, mechanical property and their antimicrobial performance. **RSC Advances**, Cambridge, v. 7, p. 27522–27529, 2017.

WANG, X.; ZHANG, Y.; LIANG, H.; ZHOU, X.; FANG, C.; ZHANG, C.; LUO, Y. Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane/sodium alginate composites with tunable properties. **Carbohydrate Polymers**, Oxford, v. 208, p. 391-397, 2019.

WYMAN, C. E.; DALE, B E.; ELANDER, R. T.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. R.; LEE, Y. Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 96, n. 18, p. 1959-1966, 2005.

WON KIM, S. Prediction of product distribution in fine biomass pyrolysis in fluidized beds based on proximate analysis. **BioResource Technology**, Amsterdam, v. 175, p. 275–283, 2015.

WU, Q.; HENRIKSSON, M.; LIU, X.; BERGLUND, L. A. A High strength nanocomposite based on microcrystalline Cellulose and Polyurethane. **Biomacromolecules**, Washington, v. 8, n. 12, p. 3687-3692, 2007.

YANG, W.; FORTUNATI, E.; GAO, D.; BALESTRA, G.M.; GIOVANALE, G.; HE, X.; TORRE, L.; KENNY, J.M.; PUGLIA, D. Valorization of acid isolated high yield lignin nanoparticles as innovative antioxidant/antimicrobial organic materials. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 6, p. 3502-3514, 2018.

YILGOR, I.; YILGOR, E.; WILKES, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review. **Polymer**, London, v. 58, p. A1-A36, 2015.

XUE, B. L.; WEN, J. L.; SUN, R. C. Lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with pulp fiber: Synthesis and characterization. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, Washington, v. 2, n. 6, p. 1474-1480, 2014.

ZHANG, C., WU, H., KESSLER, M. R. High bio-content poly - urethane composites with urethane modified lignin as filler. **Polymer**, London, v. 69, p. 52–57, 2015.

ZHANG, Y.; WANG, J.; FANG, X.; LIAO, J.; ZHOU, X.; ZHOU, S.; BAI, F.; PENG, S. High solid content production of environmentally benign ultra-thin lignin-based polyurethane films: plasticization and degradation. **Polymer**, London, v. 178, 2019.

ZHANG, Y.; YAN, R.; NGO, T.; ZHAO, Q.; DUAN, J.; DU, X.; WANG, Y.; LIU, B.; SUN, Z.; HU, W.; XIE, H. Ozone oxidized lignin-based polyurethane with improved properties. **European Polymer Journal**, Oxford, v. 117, p. 114-122, 2019.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass from enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, Heidelberg, v. 82, p. 815-827, 2009.

ZHOU, Q.; MALM, E.; NILSSON, H.; LARSSON, P. T.; IVERSEN, T.; BERGLUND, L. A.; BULONE, V. Nanostructured biocomposites based on bacterial cellulosic nanofibers compartmentalized by a soft hydroxyethylcellulose matrix coating. **Soft Matter**, Cambridge, v. 5, n. 21, p. 4057-4340, 2009.

APÊNDICE A - Cromatogramas de distribuição de massa molar da (a) Lignina Kraft Bruta Acetilada (LKB); (b) Lignina Kraft Purificada Acetilada (LK) e (c) Lignina Kraft Modificada com Glutaraldeído Acetilada (LK-Glu).

(a)

(b)

(c)

APÊNDICE B - Espectros de FTIR para Lignina Kraft Purificada não Acetilada (LK), Lignina Kraft Purificada Acetilada (LK acetilada) e Lignina Kraft Modificada com Glutaraldeído e Acetilada (LK-Glu acetilada) na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

APÊNDICE C - Espectros de FTIR para os filmes PU_{CO}, LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} na região de 4000 a 650 cm⁻¹ e Tabela apresentando as principais bandas de transmissão observadas nos respectivos filmes.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Possíveis Atribuições
3342-3329	Vibração de estiramento da ligação N-H
3011	Deformação axial (=C-H) em dupla ligação no óleo de mamona (óleo ricinoleico)
2927-2926	Deformação axial (C-H ₂) assimétrica
2852-2837	Deformação axial (C-H ₂) simétrica
2277-2266	Grupos isocianato (NCO) não reagidos
1738-1724	Estiramento dos grupos carbonila da ligação uretânica (NH-CO-O) (Amida I)
1603-1599	Vibração da ligação dupla dos anéis aromáticos (C=C)
1529-1521	Vibração N-H e C-N (Amida II)
1459	Vibração N-H e C-N (Amida III)
1408	Deformação axial C-N
1221-1218	Deformação axial assimétrica (C-O-C)
1039	Deformação axial simétrica (C-O-C)
890-723	Deformação angular fora do plano C-H (anel aromático)

Fonte: Adaptado de RISTIC et al., 2012.

APÊNDICE D - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, 30 e 50% de LK ou LK-Glu e pMDI) e para os filmes formados, na região de 4000 a 1550 cm^{-1} . Temperaturas avaliadas: 50, 75 e 100 °C.

CONTINUAÇÃO APÊNDICE D - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, 30 e 50% de LK ou LK-Glu e pMDI) e para os filmes formados, na região de 4000 a 1550 cm^{-1} . Temperaturas avaliadas: 50, 75 e 100 °C.

APÊNDICE E - Curvas TGA e DTG dos filmes (a) LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} e (b) LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} preparados a 25, 50, 75 e 100 °C em atmosfera de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

(a)

CONTINUAÇÃO APÊNDICE E - Curvas TGA e DTG dos filmes (a) LignoPU_{COLK30} e LignoPU_{COLK-Glu30} e (b) LignoPU_{COLK50} e LignoPU_{COLK-Glu50} preparados a 25, 50, 75 e 100 °C em atmosfera de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

(b)

APÊNDICE F - Espectros de FTIR para os filmes PUH_{CO}, LignoPUH_{COLK30} e LignoPUH_{COLK-Glu30} na região de 4000 a 650 cm⁻¹ e Tabela apresentando as principais bandas de transmissão observadas nos respectivos filmes.

Nº de onda (cm ⁻¹)	Possíveis Atribuições
3365-3353	Vibração de estiramento da ligação N-H
3011	Deformação axial (=C-H) em dupla ligação no óleo de mamona (óleo ricinoleico)
2938-2926	Deformação axial (C-H ₂) assimétrica
2858-2846	Deformação axial (C-H ₂) simétrica
2277-2266	Grupos isocianato (NCO) não reagidos
1703-1678	Estiramento dos grupos carbonila da ligação uretânica (NH-CO-O) (Amida I)
1518-1513	Vibração N-H e C-N (Amida II)
1468-1460	Vibração N-H e C-N (Amida III)
1245-1242	Deformação axial assimétrica (C-O-C)
766-759	Vibração de estiramento da estrutura do anel isocianurato

Fonte: Adaptado de RISTIC et al., 2012; HU et al., 2016.

APÊNDICE G - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, LK ou LK-Glu e tHDI) e para os filmes formados, na região de 4000 a 1600 cm^{-1} .

APÊNDICE H - Curvas TGA e DTG dos filmes (a) LignoPUH_{COLK30} e LignoPUH_{COLK-Glu30} e (b) LignoPUH_{COLK50} e LignoPUH_{COLK-Glu50} preparados a 25, 50, 75 e 100 °C em atmosfera de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

(a)

(b)

APÊNDICE I - Espectros FTIR das misturas reacionais imediatamente após deposição na placa (CO, 50% LK ou LK-Glu e tHDI) na presença ou não de CNCs e para os filmes formados, na região de 4000 a 1550 cm^{-1} .

(a)

(b)

APÊNDICE J - Curvas TGA e DTG dos CNCs em atmosfera de N₂, vazão de 50 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.