

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO E PROPRIEDADES DOS POLIÓIS OBTIDOS A PARTIR DE CASCAS DE NOZES PECÃ

MAURICIO ALVES RAMOS¹; WESLEY MUNHOZ RIBEIRO²; JALEL LABIDI³;
DARCI ALBERTO GATTO²;
SILVIA HELENA FUENTES DA SILVA²; RAFAEL BELTRAME⁴

¹ Universidade Federal de Pelotas – mauricioaramos@gmail.com

² Universidade Federal de Pelotas – wesleymunhozribeiro@gmail.com;
silviahfuentes@hotmail.com; darcigatto@yahoo.com

³ Universidade do País Basco – jalel.labidi@ehu.es

⁴ Universidade Federal de Pelotas – beltrame.rafael@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

Polióis são álcoois que possuem mais de um grupo hidroxila (OH) e são uma das principais matérias-primas para a fabricação do poliuretano (GHASEMLOU et al., 2019). Estudos mostram que polióis derivados de biomassa têm sido utilizados em resinas poliésteres, além de, outras aplicações é a produção de espumas flexíveis e rígidas com, os quais são os usos predominantes na área dos poliuretanos (GAMA, NV, FERREIRA, A., BARROS-TIMMONS, A. 2018), além de adesivos, selantes e produtos isolantes (BORGES DA SILVA et. al., 2009).

Um dos processos de conversão de biomassa é a liquefação. Trata-se de um processo de conversão termoquímica, que pode ser realizada em tempo relativamente curto, baixa temperatura, pressão atmosférica, baixo consumo de energia e alto rendimento. Nesse processo, a matéria-prima é misturada com solventes orgânicos juntamente com catalisador e aquecida para ocorrer a despolimerização do material lignocelulósico, formando um líquido viscoso rico em grupos OH (SILVA et al., 2019).

A síntese de polióis a partir de fontes renováveis vem crescendo nos últimos anos, e esse crescimento baseia-se principalmente na necessidade de mitigarmos os efeitos de gases estufa. Com isso, a produção de polióis a partir de biomassa, como por exemplo, de resíduos agroindustriais, pode ser considerada uma oportunidade para diminuir os impactos ambientais além de agregar valor à cadeia produtiva (SILVA et. al., 2019).

Em relação às biomassas, surgem as cascas de noz pecã (*Carya illinoensis*), cujo a noz é considerada um produto nobre com valor agregado, não só por seu valor nutricional no segmento alimentício e no setor de cosméticos como em: sabonetes, xampus, óleos e perfumes. Cabe salientar que, a casca equivale a 40 a 50% do peso da noz e têm sido utilizada como fonte energética, bioinseticidas e também como substrato em horticulturas e orquidários (FERMINO; TREVISAN; BUSNELLO, 2015).

Frente ao exposto, o objetivo deste trabalho foi caracterizar os polióis obtidos a partir de cascas de nozes pecã em diferentes temperaturas.

2. METODOLOGIA

As cascas de nozes pecã foram doadas pela empresa Divinut, localizada na BR 152, 404 em Cachoeira do Sul/RS. O material foi picado e moído em moinho de facas Willey, peneirado e acondicionado em câmara climatizada a 20 °C e 65% UR. Os procedimentos foram realizados no Laboratório de

Propriedades Físicas da Madeira no Curso de Engenharia Industrial Madeireira/UFPEL.

A liquefação foi utilizada com 22,5 g de amostra, glicerol bruto (resíduo do processo industrial na obtenção da glicerina comercial, doado pela (Oleopan situada em Veranópolis/RS), polietilenoglicol #400 (Dinâmica P.A.) e ácido sulfúrico (Êxodo P.A. ACS). Os reagentes foram adicionados ao balão de três bocas de 500 mL e levado ao aquecimento até atingir 140°C (LN₁₄₀) e 100 °C (LN₁₀₀), respectivamente, quando foi adicionado a amostra e deixado sob refluxo por 60 min. Depois, o balão foi colocado em banho de gelo para cortar a reação. Em seguida, o polioli foi filtrado e lavado com acetona, seguido de rota-evaporação para eliminar a acetona.

O polioli foi caracterizado quanto ao teor de ácidos (*An*) e de hidroxilas, pelo método de titulação de acordo com a norma ASTM D974 e ASTM D4274, respectivamente. Para o teor de ácidos foi dissolvido 1 g de polioli em 50 ml de solvente (1,4-Dioxano/água, 4:1) e titulada com solução 0,1 M de KOH em etanol. O número de hidroxilas (*OHn*) foi determinado com a dissolução de 1 g de polioli em 25 ml de reagente (28,75 g de anidrido ftálico dissolvido em 175 ml de piridina) em refluxo por 1 h a 115°C, após foi adicionado 50 ml de piridina no condensador. A solução foi titulada com hidróxido de sódio 2 M. As titulações foram realizadas em duplicata. A viscosidade foi determinada por um viscosímetro Fungilab (Série Alpha). O peso molecular foi analisado por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) utilizando um instrumento JASCO equipado com uma interface (LC-NetII/ADC) e um detector de índice de refração (RI-2031 Plus).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de Teor de ácido (*An*), número de hidroxilas (*OHn*), rendimentos, viscosidade e médias do número de moléculas (*Mn*), do peso molecular (*Mw*) e do índice de polidispersidade (PDI) dos polióis, são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Rendimento (%), *An* (mg KOH/g), *OHn* (mg KOH/g), viscosidade (mPa.s), *Mn* (g/mol), *Mw* (g/mol) e PDI (*Mw/Mn*) dos polióis.

	Rendimento	<i>An</i>	<i>OHn</i>	Viscosidade	<i>Mn</i>	<i>Mw</i>	PDI
LN ₁₄₀	95,5	61,87	176,92	107,3	561	5495	9,79
LN ₁₀₀	84,58	36,72	247,39	116,2	468	2357	5.03

LN₁₄₀ = Polioli liquefeito a 140°C; LN₁₀₀ = Polioli liquefeito a 100°C

Como pode ser observado na tabela 1, o rendimento obtido em LN₁₀₀ foi menor (84,58%) que o LN₁₄₀ (95,50%), o qual foi liquefeito a 140 °C. A liquefação realizada a 100 °C (LN₁₀₀) demonstrou não promover a energia suficiente para proporcionar um maior rendimento, ou seja, uma melhor despolimerização e fragmentação da matéria-prima.

As substâncias ácidas se formam, principalmente, por reações de oxidação durante a liquefação. No entanto, é importante salientar que um excesso de grupos ácidos no polioli pode ter um impacto adverso em suas propriedades.

Neste estudo, o polioliol com maior temperatura (140 °C) obteve um maior An , de 61,87 mg KOH/g, já com a temperatura de 100 °C o teor de ácidos foi de 36,72 mg KOH/g. Esses valores são altos quando comparados com a literatura (LEE, Y.; LEE, E.L 2016; SILVA, S.H.F.; EGUÉS, I.; LABIDI, J 2019).

Os grupos OH dos poliolióis são comumente associados às reações de conversão com solventes orgânicos durante a liquefação. O polioliol obtido a 100 °C apresentou um valor de OHn de 247,39 mg KOH/g, já para a temperatura de 140 °C o OHn foi de 176,92 mg KOH/g. Valor similar ao encontrado para LN₁₀₀ e LN₁₄₀ foram relatados por HERNÁNDEZ-RAMOS et. al. (2023) em estudo utilizando lignina Organosolv a partir de *Eucalyptus globulus* e *Pinus radiata*, respectivamente.

Observa-se na tabela 1 que os valores médios de Mn (561 g/mol), Mw (5496 g/mol) e PDI (9,79) do polioliol LN₁₄₀ foram maiores do que aqueles (468 g/mol, 2357 g/mol e 5,03, respectivamente) encontrados no polioliol obtido em temperatura mais baixa. O aumento da temperatura pode levar ao aumento do peso molecular (Mw), visto que, com temperaturas mais elevadas ou longos períodos de reação podem facilitar a ocorrência de reações de condensação e repolimerização (ALEKHINA et. al. 2015; HERNÁNDEZ-RAMOS et. al. 2023a).

A viscosidade é uma propriedade importante em um polioliol, visto que ela poderá ser um fator limitante do uso deste em futuras aplicações. Em geral, a viscosidade tem um comportamento semelhante ao peso molecular, no entanto, comportamento inverso foi observado neste estudo. Ou seja, a maior viscosidade de 116,2 mPa.s foi obtida a uma temperatura de 100 °C, e quando esta foi elevada para 140 °C a viscosidade diminuiu (107,2 mPa.s). Isso pode estar relacionado com a elevada polidispersidade (9,79) do polioliol LN₁₄₀, o que representa uma grande variabilidade na quantidade de moléculas com determinado peso.

Dessa forma, verifica-se que os poliolióis obtidos a partir deste resíduo agroindustrial (cascas de noz pecã), mesmo em diferentes temperaturas, apresentam as propriedades necessárias para serem utilizados em formulações de espumas rígidas e elásticas de poliuretano (HERNÁNDEZ-RAMOS et. al. 2023b)

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o polioliol obtido a partir das cascas de nozes pecã utilizando uma temperatura de 140 °C resultou em maior rendimento, bem como, maiores valores para as propriedades analisadas, exceto para a viscosidade, quando comparado com o polioliol obtido a 100 °C.

E que estes poliolióis, mesmo obtidos em diferentes temperaturas, apresentam grande potencial para substituírem os poliolióis comerciais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEKHINA, M., ERSHIVA, O., EBERT, A., HEIKKINEN, S., SIXTA, H. Softwood Kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. **Industrial Crops and Products**, 66, 220-228, 2015.

ASTM D974. American Society for Testing Materials. Annual Book of ASTM Standards, **American Society for Testing Materials**, Philadelphia.

ASTM D4274. American Society for Testing Materials. Annual Book of ASTM Standards, **American Society for Testing Materials**, Philadelphia.

BORGES DA SILVA, EA, ZABKOVA, M., ARAUJO, JD, CATETO, CA, BARREIRO, MF, BELGACEM, MN, RODRIGUES, AE. An integrated process to produce vanillin and ligninbased polyurethanes from Kraft lignin. **Chemical Engineering Research and Design**. 87, 1276–1292, 2009.

FERMINO, M. H.; TREVISAN, M.; BUSNELLO, Â. C. Cascas de tungue e de noz pecan como alternativa de substrato para horticultura. **Horticultura Brasileira**, v. 33, n. 4, p. 459–464, 2015.

GAMA, NV, FERREIRA, A., BARROS-TIMMONS, A. Polyurethane foams: past, present, and future. **Materials** p. 1-35, 2018.

GHASEMLOU, M. DAVER, F. IVANONA, EP, ADHIKARI, B. Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: A review. **European Polymer Journal** p. 668–684, 2019.

HERNANDEZ-RAMOS, F. NOVI, V. ALRIOLS, MG. LABIDI, J. Optimisation of lignin liquefaction with polyethylene glycol/ glycerol through response surface methodology modelling. **Industrial Crops & Products**. Espanha. p,1-11, 2023.a.

HERNANDEZ-RAMOS, F. ALRIOLS, MG. ANTXUSTEGI, MM. LABIDI, J. ERDOCIA, X. Valorisation of crude glycerol in the production of liquefied lignin bio-polyols for polyurethane formulations. **International Journal of Biological Macromolecules**. Espanha. p, 1-9, 2023.b.

LEE, Y.; LEE, E.L. Liquefaction of Red Pine Wood, *Pinus densiflora*, Biomass using Peg-400-blended crude glycerol for biopolyol and biopolyurethane production, **Journal of Wood Chemistry and Technology**, 36:5, 353-364, 2016.

SILVA, S.H.F.; EGUÉS, I.; LABIDI, J. Liquefaction of Kraft lignin using polyhydric alcohols and organic acids as catalysts for sustainable polyols production. **Industrial Crops & Products**. Espanha. p.1-7, 2019.

SILVA, S.H.F.; SANTOS, P.S.B.; GATTO, D.; ANDRES, M.A.; EGUÉS, I. Liquefaction of Kraft Lignin at Atmospheric Pressure. **Tech Science Press**. Espanha. vol.7, no.6. p.1-8, 2019.